

**Изменения кристаллической структуры и электрофизических свойств поликристаллического оксида иттрия при нагреве в вакууме***А. Е. Соловьева*

*В процессе изучения механизмов влияния структурных дефектов на свойства оксида иттрия (в условиях термического и электрического воздействия в интервале температур 25–1800 °С в вакууме) в структуре при 500 °С обнаружен фазовый переход первого рода, при котором происходит смещение структурных анионных вакансий в междоузлия решетки и появление неупорядоченной фазы типа  $C^I$ . Энергия этого перехода равна 0,89 эВ. В интервале температур 500–1100 °С в оксиде иттрия происходит постепенный фазовый переход второго рода упорядоченной кубической типа  $C$  в неупорядоченную типа  $C^I$ . Обнаруженные фазовые превращения сопровождаются различием типа проводимости носителей заряда. Ионная проводимость зарядов в структуре оксида иттрия существует до 500 °С, причём с энергией проводимости зарядов 2,853 эВ. В оксиде иттрия в интервале температур 500–1100 °С существует смесь двух типов проводимости – ионная и электронная. Электронная проводимость сохраняется в интервале температур 1100–1500 °С. Энергия электронной проводимости 1,646 эВ. В интервале температур 1500–1800 °С происходит изменение химического состава оксида по содержанию кислорода, которое приводит к появлению новых структурных анионных вакансий. Эти вакансии приводят к появлению моноклинной фазы типа  $B_1$ , увеличению электрического сопротивления оксида и повышению энергии проводимости зарядов до 1,821 эВ. Аналитическим и графическим методами определены размеры радиусов катиона иттрия, кислорода и анионной вакансии. Моделирование структуры атомов в оксиде иттрия при нагреве и наложение электрического поля в вакууме для каждого типа проводимости позволило рассчитать вероятности перехода проводимости, определить концентрацию и подвижность носителей заряда и наблюдать их изменения, которые связаны с влиянием дефектов. Математическая модель восстановления оксида иттрия позволяет объяснить устойчивость неупорядоченной структуры типа  $C^I$  в смеси с моноклинной фазой после охлаждения образцов до 25 °С.*

*Ключевые слова:* оксид, итрий, нагрев в вакууме, кристаллическая структура, рентгеновское исследование, электропроводность.

**Ссылка:** Соловьева А. Е. // Успехи прикладной физики. 2019. Т. 7. № 2. С. 177.

**Reference:** A. E. Solovyova, Usp. Prikl. Fiz. 7 (2), 177 (2019).

**Введение**

Воздействие нагрева и электрического поля на материалы из тугоплавких оксидов

---

Соловьева Александра Емельяновна, консультант по структурным исследованиям, д.ф.-м.н., профессор. Сухумский физико-технический институт. Республика Абхазия, 384914, г. Сухум, Синоп, Кодорское ш., 665.  
E-mail: aesolovyeva39@gmail.com

Статья поступила в редакцию 27 июня 2018 г.

© Соловьева А. Е., 2019

приводит к необратимым изменениям свойств диэлектриков и полупроводников. В керамических материалах в таких условиях происходит окрашивание со стороны катода, снижение пробивного напряжения, образования дефектов типа анионных вакансий, центров окраски, которые оказывают существенное влияние на фазовые превращения в структуре оксидов и на электропроводность в них. Проводимость оксидных материалов при нагреве в различных средах при наложении электрического поля бывает ионная, электронная, протонная и смешанная.

Материалы из поликристаллического оксида иттрия  $Y_2O_3$  представляют значительный практический интерес как материалы, обладающие низкой электропроводимостью. Такие материалы могут использоваться в различных областях техники, например, в виде преобразователей энергии, как источники энергии, твердого топлива, как материалы радиоэлектроники (микротермисторы) или как материалы, обладающие люминесценцией, а также как стабилизаторы структуры типа флюорита в соединениях на основе  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $PrO_2$  [1–9].

Оксид иттрия по своей структуре и свойствам относится к оксидам типа  $Me_2O_3$  ( $Sc_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $R_2O_3$ , где R – редкоземельные элементы). Он обладает высокой температурой плавления, является полупроводником *n*-типа, имеет кубическую структуру типа С–пиррохлора. В этом материале содержатся 25 % закономерно упорядоченных анионных вакансий, которые являются элементами структуры. Структурные вакансии могут объединяться с атомами примеси, образуя комплексы дефектов при различных воздействиях на материал. Накопление таких дефектов изменяет структуру и свойства полупроводниковых оксидных материалов на основе  $Y_2O_3$ . В работах [10, 11] методом последовательных отжигов образцов при высоких температурах в различных средах были изучены структурные изменения, связанные с содержанием примесей в решетке оксида иттрия, и показано, что фазовые превращения С – В и химический состав оксида по содержанию кислорода существенно зависят от растворимых примесей в решетке оксида иттрия.

Целью данной работы является исследование механизмов влияния дефектов структуры на изменения физических свойств поликристаллического оксида иттрия при термическом и электрическом воздействиях в интервале температур 25–1800 °С в вакууме. Главные задачи состояли в определении изменений в структуре и типе проводимости оксида иттрия, т. к. эти эффекты в указанных оксидах должны быть взаимосвязаны.

### Материалы и методы исследования

Для исследования использовали прямоугольные образцы, спрессованные из порошка

оксида иттрия, марка которого предназначена для люминофоров. Порошок обладал чистотой 99,90 %, без связки. Прессование происходило под давлением 0,40–0,50 ГПа при 25 °С на воздухе.

Спрессованные образцы отжигали при 1400 °С в течение 10 часов на воздухе, причём с последующим медленным охлаждением. Полученные образцы были стехиометрического состава с параметром элементарной ячейки  $1,0605 \pm 0,00005$  нм и плотностью  $5,019$  кг/м<sup>3</sup>.

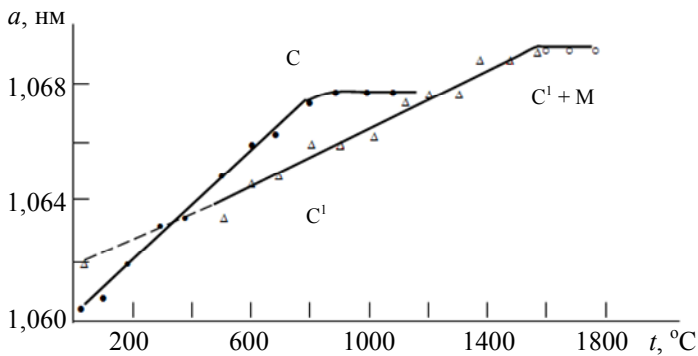
Изменения структуры и типа проводимости в оксиде иттрия изучали при нагреве до высоких температур в вакууме, используя метод высокотемпературной рентгенографии с помощью приставки УВД-2000 к рентгеновской установке ДРОН-05 в Си  $K_{\alpha}$  излучении. Рабочий вакуум составлял  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  Па. Для контроля температуры до 1500 °С использовали платина-платинородиевую термопару, а в интервале температур 1500–1800 °С применяли оптический пирометр. Одновременно в указанной высокотемпературной приставке к рентгеновской установке проводили измерение электрического сопротивления образцов по изменению тока при наложении постоянного напряжения. Для этой цели в торцах прямоугольного образца сверлили отверстия для вольфрамовых электродов. Погрешность измерения электрического сопротивления составляла 3 %.

Образец оксида иттрия нагревали со скоростью 10 °С/мин с выдержкой при каждой фиксированной температуре до равновесного состояния. Исследование образца проводили через каждые 100 °С. Определяли фазовый состав оксида иттрия, проводили измерение параметров элементарных ячеек фаз по точкам (каждая точка измерялась три раза) и определяли электрическое сопротивление при каждой фиксированной температуре. Для исследования микроструктуры образцов оксида иттрия (после охлаждения от 1800 °С) использовали полировку как способ получения нужной чистоты поверхности образцов, исключаящую шлифовку [10]. Полученную микроструктуру исследовали на микроскопе МБИ-11.

### Результаты исследования и их обсуждение

Обнаружено, что структура типа С оксида иттрия при нагреве сохраняется до 500 °С. В интервале температур 500–1100 °С фазовый

состав оксида иттрия уже изменяется. На рентгенограммах появляются линии, характерные для кубической неупорядоченной фазы типа  $C^1$ . В указанном интервале температур наблюдается постепенный фазовый переход  $C \rightarrow C^1$ . Это фазовое превращение обратимое, если охлаждать образцы от температуры, при которой нет потери кислорода решёткой оксида иттрия.



Сосуществование двух фаз в указанном интервале температур позволяет обнаружить различные коэффициенты термического расширения этих фаз и различную конфигурацию атомов в данных структурах. Изменения параметра  $a$  решеток обнаруженных фаз оксида иттрия в интервале температур 25–1800 °C приведены на рис. 1.

Рис. 1. Зависимость параметров элементарных ячеек фаз оксида иттрия при нагреве в интервале температур 25–1800 °C в вакууме. ● – фаза типа  $C$ ; Δ – фаза типа  $C^1$ ; ○ –  $M$  – моноклинная фаза типа  $B_1$ .

Коэффициент термического расширения упорядоченной фазы оксида иттрия при нагреве до 800 °C равен  $8,23 \times 10^{-6}$  град $^{-1}$ . С увеличением температуры нагрева до 1200 °C коэффициент термического расширения уменьшается до значения  $6,46 \times 10^{-6}$  град $^{-1}$ . При нагреве образца в интервале температур 500–1600 °C существует неупорядоченная фаза оксида иттрия типа  $C^1$  с коэффициентом термического расширения  $4,97 \times 10^{-6}$  град $^{-1}$ . С ростом температуры нагрева до 1800 °C неупорядоченная структура оксида иттрия переходит в моноклинную типа  $B_1$ , которая образуется при отклонении от стехиометрии оксида иттрия по кислороду. Появление моноклинных модификаций оксида иттрия наблюдали при высоких температурах также ранее в работах [11, 12].

Температура 500 °C является критической для непрерывной функции  $y = f(C)$ . При этой температуре появляется неупорядоченная фаза оксида иттрия типа  $C^1$ , параметр элементарной ячейки этой фазы меньше, чем параметр решётки упорядоченной фазы. Уменьшение параметра элементарной ячейки кубической фазы типа  $C^1$  можно отнести к уменьшению искажений кристаллической решётки при нагреве.

Фазовое превращение  $C \rightarrow C^1$  можно объяснить следующей моделью. Рассмотрим упа-

ковку атомов в структуре  $C$  типа для упорядоченной фазы оксида иттрия, представленную на рис. 2. Атомы кислорода и упорядоченные анионные вакансии образуют искажённую призму, состоящую из шести атомов кислорода и двух упорядоченных анионных вакансий, которые центрированы катионами иттрия или свободны.

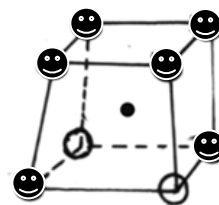


Рис. 2. Расположение атомов в структуре типа  $C$  оксида иттрия: ● – атом иттрия; ⊙ – атом кислорода; ○ – анионная вакансия.

Описываемая структура представляет собой распределение атомов кислорода и анионных вакансий в виде неправильного шестигранника. Эти искажения связаны с разными величинами ионного радиуса кислорода и анионной вакансии.

Модель искажения кристаллической структуры упорядоченной фазы типа  $C$  в плоскости (110) приведены на рис. 3. Такая упаковка атомов решётки оксида иттрия существует в интервале температур 25–500 °C. При 500 °C появляется неупорядоченная фаза типа  $C^1$ , в решётке которой появляются плоскости свободные от анионных вакансий. Анионные вакансии в решётке оксида иттрия при

нагреве до 500 °С и выше начинают смещаться в междоузлия решётки. Такое смещение анионных вакансий в решётке оксида иттрия можно объяснить по структурной модели, показанной на рис. 4.

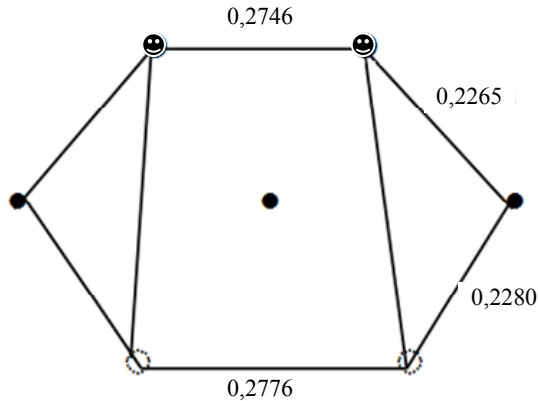


Рис. 3. Расположение атомов в структуре типа С оксида иттрия в плоскости (110): ● – атом иттрия; ⊙ – атом кислорода; ○ – анионная вакансия.

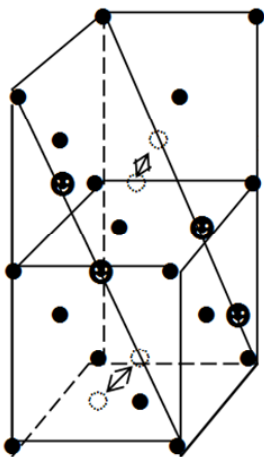


Рис. 4. Расположение атомов в структуре типа С<sup>1</sup> оксида иттрия: ● – атом иттрия; ⊙ – атом кислорода; ○ – анионная вакансия.

В решётке оксида иттрия появляются плоскости, свободные от анионных вакансий, что приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки, изменению типа проводимости носителей заряда. Параметр решётки оксида иттрия типа С<sup>1</sup> при комнатной температуре можно определить путём экстраполяции температурной зависимости параметра решётки С<sup>1</sup>-фазы до комнатной температуры (рис. 1), что даёт значение параметра решётки, равное  $a = 1,0620$  нм.

Увеличение параметра решётки С<sup>1</sup>-фазы при комнатной температуре связано с разницей величин радиусов аниона кислорода и анионной вакансии. Можно предположить, что значения параметра решётки неупорядо-

ченной фазы типа С<sup>1</sup> может меняться в диапазоне 1,0605–1,0620 нм, в зависимости от условий воздействия на структуру образцов оксида иттрия и состава примесей, растворенных в ней.

Для определения ионных радиусов катиона, аниона и анионных вакансий в структурах оксидов типа  $Me_2O_3$  можно использовать как аналитический метод, так и графический метод изменения структуры оксида иттрия.

Для аналитического метода нахождения ионных радиусов иттрия и анионной вакансии необходимо использовать шкалу ионных радиусов Темплтона и Добен (рис. 5). Причина этого использования лежит в том, что значения ионных радиусов нельзя рассматривать как абсолютные. Другими словами, каждая шкала, по-видимому, пригодна лишь для описания определенного структурного типа. Критерием такой пригодности может служить линейность зависимости параметров решётки соединений от радиуса катионов, приведенных в данной шкале и полученных в зависимости от геометрии данной структуры в условиях наличия плотной упаковки.

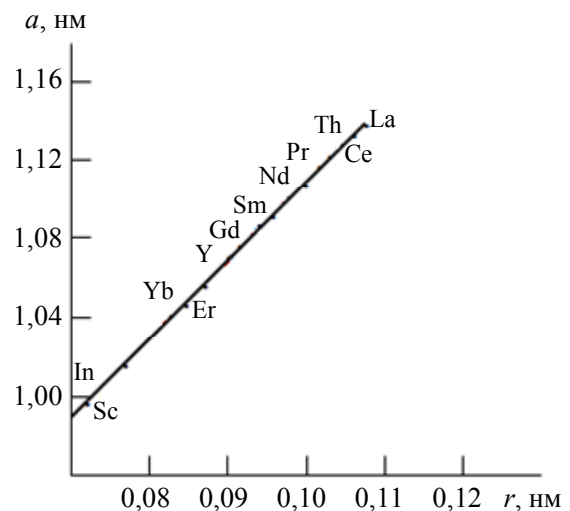


Рис. 5. Шкала Темплтона и Добена ионных радиусов для  $Me_2O_3$  и редкоземельных соединений подобным типа флюорита.

Упорядоченная кубическая структура  $Y_2O_3$  типа С–пирохлора близка к типу флюорита и отличается от него содержанием, равным 1/4 анионных позиций и удвоенным параметром решётки. Вакантные и занятые анионные позиции закономерно чередуются. Для одного октанта элементарной ячейки упо-

рядоченной структуры типа С можно записать параметр решётки оксида иттрия через ионные радиусы следующим образом:

$$\frac{a}{2} = D_c (r_k + 0,75r_a + 0,25r_{v(O)}), \quad (1)$$

где  $a$  – параметр решётки;  $D_c = 2,336$  – коэффициент для кубических структур типа  $Me_2O_3$  и редкоземельных оксидов по шкале Темплтона и Добена;  $r_k$  – радиус катиона;  $r_a$  – радиус кислорода;  $r_{v(O)}$  – радиус анионной вакансии. По этой шкале находим радиус катиона иттрия для упорядоченной кубической фазы типа С по значению параметра  $a = 1,0605$  нм, т. е. имеем  $r_k = 0,0892$  нм – радиус катиона иттрия;  $r_a = 0,1373$  нм радиус аниона кислорода. По формуле (1) определяем радиус анионной вакансии, а именно,  $r_{v(O)} = 0,1388$  нм.

Искажениям решётки при наличии упорядоченных анионных вакансий соответствует разница радиуса анионной вакансии и радиуса атома кислорода. Эта разница составляет 0,0015 нм и совпадает с разницей параметров решёток неупорядоченной и упорядоченной фаз оксида иттрия, полученных в эксперименте при 25 °С.

Величина ионного радиуса анионной вакансии, определённая графическим методом, совпадает с величиной радиуса анионной вакансии, найденным аналитическим методом.

В неупорядоченной структуре типа  $C^1$  анионные вакансии находятся в междоузлиях, причём анион кислорода занимает её место, что приводит к появлению в структуре плоскостей, свободных от анионных вакансий (см. рис. 4). Замещение анионной вакансии анионом кислорода приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки фазы типа  $C^1$  при 500 °С, изменению коэффициента термического расширения и типа проводимости.

Разрыв непрерывной функции для упорядоченной фазы типа С есть предел температуры, при которой наблюдается скачок её параметра решётки при 500 °С, т. е. фазовый переход первого рода:

$$\lim_{t \rightarrow 500 \text{ } ^\circ\text{C}} f(C) \rightarrow \lim_{t \rightarrow 1100 \text{ } ^\circ\text{C}} f(C + C^1) \rightarrow \lim_{t \rightarrow 1500 \text{ } ^\circ\text{C}} f(C^1). \quad (2)$$

Переход  $C \rightarrow C^1$  в двухфазной области относится к фазовому переходу второго рода,

предел этого перехода есть температура 1100 °С. При этой температуре параметры, указанных фаз совпадают. Предел существования неупорядоченной фазы типа  $C^1$  есть температура 1500 °С при которой нет потери кислорода решёткой оксида иттрия.

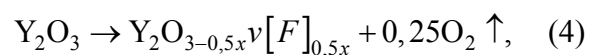
Энергию фазового перехода  $C \rightarrow C^1$  можно оценить для двух состояний твердого тела при разных температурах по следующей формуле:

$$\varphi = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} k \ln \frac{V_1}{V_2}, \quad (3)$$

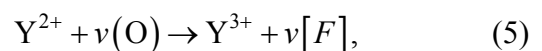
где  $V_1, V_2$  – объёмы элементарных ячеек оксида иттрия при различных температурах.

Энергия термического расширения упорядоченной С-фазы, определённая в интервале температур 25–800 °С, равна 2,476 эВ, для  $C^1$ –неупорядоченной фазы в интервале температур 500–1100 °С энергия термического расширения 1,586 эВ. Разница этих двух энергий составляет энергию начала фазового перехода  $C \rightarrow C^1$ , равную 0,89 эВ при 500 °С; это энергия смещения анионных вакансий в междоузлия. Постепенный переход упорядоченной фазы в неупорядоченную фазу сопровождается перераспределением интенсивности рентгеновских линий и сближение их при 1100 °С (фазовый переход второго рода) протекает без затраты энергии.

Появление дополнительных структурных анионных вакансий при нагреве в интервале температур 1500–1800 °С приводит к изменению химического состава оксида иттрия. Избыточный заряд анионных вакансий компенсируется образованием центров окраски по схеме:



где 0,5x – отклонение от стехиометрии; при удалении одного атома кислорода из решетки возникает одна анионная вакансия с зарядом +1;  $\nu[F]$  – центры окраски, которые образуются по реакции:



где  $\nu(O)$  – анионная вакансия.

Возникающие комплексы прочны, мало-подвижны и не разрушаются при охлаждении образцов в вакууме. Такой механизм образования дефектов объясняет изменение окраски от белой до серой и появление в смеси фаз, содержащих неупорядоченную фазу типа  $C^1$  и моноклинную модификацию типа  $B_1$ .

Восстановление оксида иттрия сопровождается изменением свободной энергии по формуле:

$$\Delta\Phi = \left( \varphi_{v(O)} / 2 - \varphi_{v(F)} / 2 + A - 0,25F \right) x - \gamma k T \ln \Delta V / V, \quad (6)$$

где  $\varphi_{v(O)}$  – энергия образования анионной вакансии;  $\varphi_{v[F]}$  – энергия образования центра окраски;  $A$  – энергия сродства аниона к электрону;  $F$  – энергия перехода кислорода в окружающую среду;  $x$  – отклонение от стехиометрии,  $\gamma k T \ln \Delta V / V$  – изменение энтропии, причём  $\gamma$  – некоторый коэффициент, учитывающий изменение объема вокруг дефекта как отношение радиуса анионной вакансии к радиусу кислорода;  $\Delta V$  – изменение объема элементарной ячейки при образовании дополнительных анионных вакансий.

Полученные значения электрического сопротивления образцов оксида иттрия в процессе нагрева в интервале температур 25–1800 °С приведены на рис. 6.

Данные эксперимента показывают наличие четырех участков прямых, которые имеют различные наклоны, что указывает на четыре различных механизма проводимости. Такие изменения связаны с различными дефектами структуры, которые возникают в процесс нагрева в вакууме. Рассмотрим далее их подробнее.

Данные эксперимента показывают наличие четырех участков прямых, которые имеют различные наклоны, что указывает на четыре различных механизма проводимости. Такие изменения связаны с различными дефектами структуры, которые возникают в процесс нагрева в вакууме. Рассмотрим далее их подробнее.

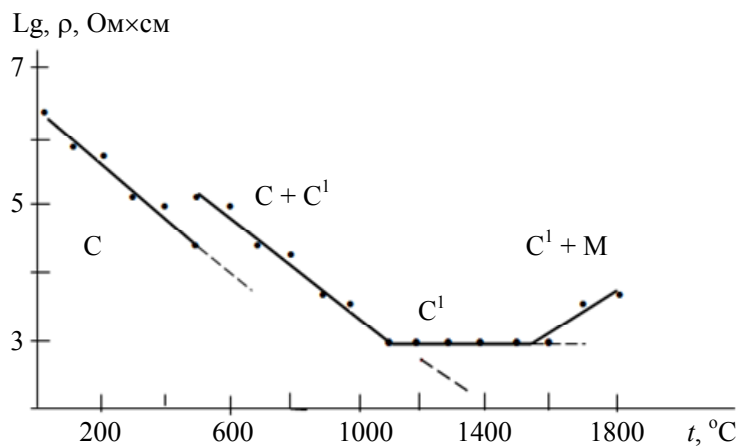


Рис. 6. Зависимость электрического сопротивления фаз оксида иттрия при нагреве в интервале температур 25–1800 °С в вакууме: упорядоченная – фаза типа  $C$ ; неупорядоченная – фаза типа  $C^1$ ;  $M$  – моноклинная типа  $B_1$ .

В интервале температур 25–500 °С существует упорядоченная фаза типа  $C$ . Наклон прямой на этом интервале температур (рис. 6) соответствует первому ионному типу проводимости. В структуре типа  $C$  содержит 25 % анионных вакансий, которые являются элементами структуры. Переход этих вакансий в неструктурные позиции при нагреве приводит к уменьшению искажений в структуре упорядоченной фазы типа  $C$  и появлению неупорядоченной типа  $C^1$ -фазы. В интервале температур 500–1100 °С существует смесь двух фаз  $C$  и  $C^1$ . В этой области температур наклон прямой меняется, что указывает на появление другого механизма проводимости. В структуре появляются плоскости, которые не содержат анионных вакансий, причём в таких плоскостях появляется электронная проводимость.

Свободные электроны появляются в зоне проводимости с валентной зоны кислорода и  $4d$ -состояния иттрия. Смешанная проводимость осуществляется смесью анионных вакансий и электронов.

В интервале температур 1100–1500 °С существует только электронная проводимость, на что указывает постоянство электрического сопротивления и наличие на рентгенограммах одной фазы типа  $C^1$ . В интервале температур 1600–1800 °С на зависимости параметра решётки наблюдали излом (см. рис. 1), при этом электрическое сопротивление увеличивается (см. рис. 6). Эти факты указывает на разрыв ионной связи атом иттрия с кислородом на поверхности образца и испарением кислорода, которое приводит к изменению химического состава оксида и к появлению новых струк-

турных анионных вакансий. Эти вакансии внедряются в структурные положения и являются источниками рассеяния электронов проводимости.

Протонная составляющая проводимости в данном эксперименте для оксида иттрия не может существовать и приводит к изменению структуры и электропроводности по следующим причинам: чистота оксида; технология получения; плотность образцов; параметр элементарной ячейки оксида указывает на стехиометрический состав без содержания водорода; условия эксперимента – высокая температура в вакууме.

Энергию проводимости для каждого типа структур можно оценить по уравнению Больцмана при различных состояниях системы с относительной вероятностью, всё по аналогии с работами [13, 14]. Из эксперимента известны проводимости для каждого типа механизма. В рамках данного механизма проводимость зависит от температуры и подчиняется распределению Больцмана (логарифмические зависимости для каждого механизма – прямолинейные с разными наклонами и разной длиной).

Энергия ионной проводимости в интервале температур 25–500 °С образцов оксида иттрия можно определить по следующей зависимости:

$$p[\sigma(T)] = \sigma_0 \exp(-u/kT), \quad (7)$$

где  $p[\sigma(T)]$  – вероятность изменения проводимости, которая в зависимости от температуры меняется в интервале (0–1) для данного механизма;  $\sigma_0$  – начальная проводимость;  $u$  – энергия проводимости;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура. Далее имеем выражения:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \sigma_0 \exp(-u/kT_1); \\ \sigma_2 &= \sigma_0 \exp(-u/kT_2), \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} p[\sigma_1(T_1)]/p[\sigma_2(T_2)] &\rightarrow 1 = \\ &= \exp(-u/kT_1)/\exp(-u/kT_2). \end{aligned} \quad (9)$$

Получаем значение энергии  $u$  для заданного механизма по следующей схеме:

$$\sigma_1/\sigma_2 = \exp\left[-\frac{u}{k}(1/T_1 - 1/T_2)\right];$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2} &= \frac{u}{k} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right); \\ u_{\text{и}} &= \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} k \ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2}, \end{aligned} \quad (10)$$

которая составляет 2,853 эВ.

В интервале температур 500–1100 °С происходит постепенный переход ионной проводимости в электронную проводимость, что связано с фазовым переходом  $C \rightarrow C^1$  второго рода упорядоченной структуры в неупорядоченную.

Проводимость двухфазной области увеличивается с ростом температуры, и её величину можно определить как сумму ионной и электронной проводимостей:

$$\begin{aligned} \sigma_2 &= [\sigma_0 \exp(-u/kT_2)] + \\ &+ \left[ \sigma_3 = \sigma_0 \exp \frac{eEdx10^{11}/\varepsilon}{kT} \right], \end{aligned} \quad (11)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная.

В смешанной области в интервале температур  $[(T_2 = 500 \text{ °С}) - (T_3 = 1100 \text{ °С})]$  вероятность ионной проводимости уменьшается от 1 до 0, а вероятность электронной проводимости увеличивается от 0 до 1, что приводит к росту проводимости. Скачок проводимости при 500 °С указывает на смену механизма проводимости. Энергию электронной проводимости можно определить по аналогии с ионной проводимостью следующей зависимостью:

$$u_3 = \frac{T_2 T_3}{T_3 - T_2} k \ln \frac{\sigma_3}{\sigma_4}, \quad (12)$$

где  $(\sigma_3 - \sigma_4)$  характеризует появление электронной проводимости в решетке оксида иттрия (см. рис. 6). Энергия электронной проводимости составляет 1,107 эВ. Эта энергия остается постоянной в интервале 1100–1500 °С. Этот факт соответствует неупорядоченной фазе типа  $C^1$  с электронной проводимостью, которая возникает за счет суммарных валентных электронов катионов иттрия и кислорода в плоскостях, свободных от анионных вакансий, являющиеся источниками рассеяния электронов. Концентрация свободных носителей заряда (валентных электронов) не меняет-

ся в интервале 1100–1500 °С, следовательно, электропроводность остается постоянной.

Разница энергий для ионной проводимости и электронной составляет 1,746 эВ; это энергия смещения анионных вакансий в междоузлия решётки оксида иттрия.

Определенные значения энергии электропроводности оксида иттрия сравнительно хорошо совпадают с данными работ [1, 2], но в этих работах изменения энергии электропроводности связано с условиями эксперимента, а не с фазовыми превращениями в структуре оксида иттрия, как это обнаружено в данной работе.

Восстановление оксида иттрия начинается при 1600 °С, что приводит к росту электрического сопротивления и увеличению энергии проводимости до 1,82 эВ. Эта величина энергии проводимости оксида иттрия совпадает с энергией активации оксида иттрия по данным [15].

Определение концентрации носителей тока и их подвижность в оксиде иттрия можно оценить по величине плотности тока и вероятности проводимости зарядов в каждом интервале температур, в котором изменяется механизм проводимости.

Для оксида иттрия (как и для оксида скандия [14]) по изменению плотности носителей свободных зарядов в каждом интервале температур можно определить их концентрацию по зависимости:

$$n = \frac{J}{Ze} x \sqrt{K/\rho}, \quad (13)$$

где  $n$  – концентрация носителей заряда;  $J$  – поток носителей заряда;  $\sqrt{K/\rho} = \bar{v}$  – вектор средней скорости движения зарядов в данной среде;  $K$  – модуль объемной упругости,  $\rho$  – плотность кристалла;  $Ze$  – значение свободноносителя заряда.

Вероятность дрейфа дефектов в ионных кристаллах за единицу времени определяется согласно работе [16] следующим образом:

$$P = \nu \exp\left(-\frac{u_0 \pm ZeEdx10^{11}}{kT}\right), \quad (14)$$

где  $\nu$  – частота колебаний атомов решетки;  $u_0$  – начальная разность потенциала между соседними узлами решетки;  $Ze$  – заряд носителя;  $d$  – расстояние между узлами решетки;  $E$  – напряженность электрического поля в кристалле.

Подвижность носителей заряда для оксида иттрия  $\mu$  за единицу времени в данном эксперименте можно определить по формуле:

$$\mu \approx Zed^2 x 10^{22} PE / k(T_2 - T_1), \quad (15)$$

где  $k$  – константа Больцмана;  $(T_2 - T_1)$  – температурный интервал свободных определенных носителей зарядов;  $Ze$  – заряд носителя;  $d$  – расстояние между узлами решетки;  $P$  – вероятность.

При ионной проводимости в оксиде иттрия (см. рис. 3) для расчета подвижности носителя зарядов принимают расстояние  $d$  между кислородом и анионной вакансией, а при электронной проводимости учитываются расстояния между катионом иттрия и анионом кислорода, конечно, учитывая увеличение этих расстояний при нагреве в каждом интервале температур.

По данным рис. 6 были рассчитаны вероятности появления различных типов проводимости в интервалах температур 25–800 °С. Закон распределения вероятностей позволяет утверждать правильное появления фаз в результате превращений и изменение свойств образцов оксида иттрия при нагреве в данном интервале температур и рассчитать концентрацию и подвижность носителей заряда. Соответствующие данные представлены в таблице.

Таблица

**Рассчитанные значения концентрации свободных носителей зарядов, их подвижность, вероятности различных механизмов проводимости в оксиде иттрия**

| $T, K$                        | 300-773 | 773-1373 | 1373-1773 | 1773-2073 |
|-------------------------------|---------|----------|-----------|-----------|
| Р-вероятности                 | 0,15    | 0,44     | 0,26      | 0,15      |
| $n, 10^{18} \text{ см}^{-3}$  | 0,24    | 5,69     | 10,08     | 8,97      |
| $\mu, \text{ см}^2/\text{Вс}$ | 0,6     | 2,1      | 1,5       | 1         |

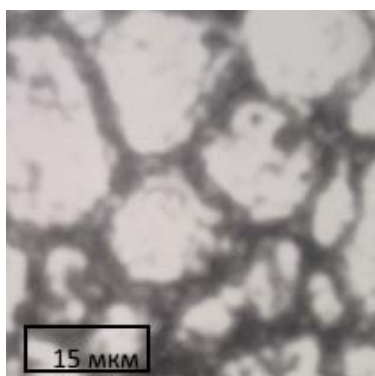


Увеличение концентрации свободных носителей зарядов и их подвижности в зоне проводимости происходит за счет изменения структуры оксида, в которой возникают плоскости, свободные от структурных вакансий. В таких плоскостях электроны с анионов кислорода и катионов иттрия перемещаются под действием электрического поля по каналам, в которых нет источников рассеяния электронов. Такими направлениями могут быть [110], [111], [100].

Структурные вакансии смещаются в неструктурные позиции, в которых их влияние на рассеяние электронов уменьшается.

Такое изменение структуры оксида иттрия происходит в широком температурном интервале (773–1373 К), которое приводит к появлению фазового перехода  $C - C^1$ .

В структуре неупорядоченной фазы типа  $C^1$  концентрация носителей заряда и их подвижность увеличиваются за счет уменьшения источников рассеяния, т. е. анионных вакансий, которые смещаются в междоузлия. Такая структура устойчива до 1500 °С. Выше этой температуры происходит испарение кислорода из решетки оксида и появление новых структурных вакансий, которые являются новыми источниками рассеяния свободных носителей заряда, что приводит к локальным сложным деформационным взаимодействиям атомов в решетке и к появлению моноклинной модификации  $V_1$  оксида иттрия. Эта фаза возникает в напряженных участках структуры и выделяется по границам зерен (см. рис. 7).



*Рис. 7. Микроструктура образца оксида иттрия после нагрева в вакууме в интервале температур 25–1800 °С и охлаждения до 25 °С. Светлые зерна – неупорядоченная фаза типа С оксида иттрия, а по её границам – моноклинная типа  $V_1$ .*

Границы зерен являются стоками вакансий и растворенных примесей в структуре оксида иттрия. В таких участках происходит поглощение энергии, сопровождаемое образованием локальных участков с нарушенной электронной нейтральностью, что приводит к росту электрического сопротивления. Это сопровождается уменьшением незначительно концентрации носителей заряда, но их подвижность уменьшается существенно.

Моделирование структурных положений атомов в структуре оксида иттрия при нагреве и наложение электрического поля в каждом типе проводимости позволило рассчитать концентрацию и подвижность носителей заряда и наблюдать их изменения, которые связаны с влиянием дефектов.

## Заключение

При исследовании механизмов влияния структурных дефектов на свойства в оксида иттрия при термическом и электрическом воздействиях в интервале температур 25–1800 °С в вакууме были обнаружены фазовые переходы упорядоченной типа С-структуры в неупорядоченную типа  $C^1$ , а также  $C^1$ -структуры в моноклинную фазу  $V_1$ .

Предложена математическая модель расчета элементов структуры оксида иттрия, которая позволяет определить радиусы атомов по величине параметра элементарной ячейки. Рассчитанная разница радиусов анионной вакансии и кислорода совпадает с экспериментальным значением разницы параметра решетки для упорядоченной структуры типа С и неупорядоченной типа  $C^1$ .

Обнаружено, что данные фазовые переходы сопровождается различными механизмами проводимости, а именно, от ионной в интервале температур 25–500 °С до электронной при 1100 °. При этом в интервале температур 1100–1500 °С существует только неупорядоченная фаза типа  $C^1$  с электронной проводимостью. В интервале температур 1500–1800 °С происходит изменение химического состава оксида и появление новых структурных анионных вакансий, которые приводят к изменению типа проводимости.

Математическая модель восстановления оксида иттрия позволяет объяснить устойчи-

вость неупорядоченной структуры типа  $C^1$  в смеси с моноклинной фазой после охлаждения образцов до  $25^\circ\text{C}$ .

Определены энергии и вероятности различных типов проводимости носителей заряда.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Волченкова З. С., Зубанкова Д. С. // Известия АН СССР Неорганические материалы. 1976. Т. 12. № 9. С. 1695.
2. Волченкова З. С., Зубанкова Д. С. // Известия АН СССР Неорганические материалы. 1978. Т. 11. № 12. С. 2211.
3. Глушкова В. Б., Кравчинская М. В., Кузнецов А. К., Тихонов П. А. Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов. – Ленинград: Наука, 1984.
4. Морозова Л. В., Тихонов П. А., Глушкова В. Б. // Известия АН СССР Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 2. С. 291.
5. Шевченко В. Я., Баринев С. М. Техническая керамика. – М.: Наука, 1993.
6. Гриценко В. А., Насыров К. А., Гриценко Д. В. // ФТП. 2005. Т. 39. № 6. С. 748.
7. Соловьёва А. Е. // ФТП. 1992. Т. 26. № 3. С. 408.
8. Milovich F. O., Tabachova N. Y., Bublik V. T., Lomonova E. E., Barik M. A., Kulebyakin A. V., Myzina V. A. / Proc. Conf. "Nanomaterials application and properties" (Alushta, 2013). Vol. 2. No. 4. P. 04NABM03.
9. N. J. Shivaramu, K. R. Nagabhura, B. N. Lashminasappa, Fouran Siugh // International of lumuenstnce and application. 2015. Vol. 5. No. 2. P. 264.
10. Соловьёва А. Е. Авт. Свидетельство № 745882 (1980).
11. Соловьёва А. Е. // Известия АН СССР Неорганические материалы. 1985. Т. 11. № 5. С. 808.
12. Соловьёва А. Е., Артёмова К. К., Руденко Л. А., Кипшидзе В. А. // Огнеупоры. 1986. Т. 10. № 5. С. 18.
13. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. – М.: Мир, 1969.
14. Solovyeva A. E. / Proc. Conf. "Nanomaterials application and properties" (Alushta. 2013). Vol. 2. No. 4. P. 04NAESP16.
15. Самсонов Г. В. Физико-химические свойства окислов. – М.: Металлургия, 1978.
16. Постников В. С. Физика и химия твердого состояния. – М.: Металлургия, 1978.

PACS: 61.10 Nx.62/20.

## Changes in the crystal structure and electrophysical properties of polycrystalline yttrium oxide upon heating in vacuum

A. E. Solovyeva

Sukhumi Physico-Technical Institute  
665 Kodorskoe shosse, Sukhum, Sinop, 384914, Abkhazia  
E-mail: aesolovyeva39@gmail.com

Received June 27, 2018

*Consideration is given to the influence of structural defects on the properties in a oxide of yttrium at thermal and electrical effects in the temperature range of  $25\text{--}1800^\circ\text{C}$  in vacuum. A first-order phase transition is observed in the structure at  $500^\circ\text{C}$ , at which the structural anion vacancies in the interstices of the lattice are displaced and disordered phase of type  $C^1$ . The energy of this transition is  $0.89\text{ eV}$ . The temperature of  $500\text{--}1100^\circ\text{C}$  in yttrium oxide occurs in the following order: the phase transformations observed are accompanied by a difference in the type of conductivity of the charge carriers. Anionic conductivity of charges in the structure of yttrium oxide exists up to  $500^\circ\text{C}$ , with a charge conductivity of  $2.853\text{ eV}$ . In yttrium oxide, in a temperature range of  $500\text{--}1100^\circ\text{C}$ , there is a mixture of two types of conductivity, anionic and electronic. Electronic storage conductivity in the temperature range  $1100\text{--}1500^\circ\text{C}$ . The electron conduction energy is  $1.646\text{ eV}$ . In the temperature range  $1500\text{--}1800^\circ\text{C}$  there is a change in the chemical composition of the oxide in terms of oxygen content, which leads to the appearance of new structural anion vacancies. These vacancies lead to the appearance of a monoclinic phase of type  $B_1$ , an increase in electrical resistance.*

***Analytics and graphics methods was determinate the of radius: atomic of yttrium, oxygen and anion vacancies. Modeling the structure of atoms in oxide and threes upon heating and applying an electric field in a vacuum for each type of conductivity, up to calculate the conduction-type transition probabilities, determine the concentration and mobility of charge carriers and their changes, which are related to the effect of defects. A mathematical model explain for the reduction of yttrium oxide the stability of a disordered structure of the C<sup>1</sup> type in a mixture with the monoclinic phase after cooling the samples to 25 °C.***

***Keywords:*** oxide, yttrium, heating in vacuum, crystal structure, X-ray study, electrical conductivity.

#### REFERENCE

1. Z. S. Volchenkova and D. S. Zubankova, *Izvestiya AN SSSR Inorganic Materials* **12** (9), 1695 (1976).
2. Z. S. Volchenkova and D. S. Zubankova, *Izvestiya AN SSSR Inorganic Materials* **11** (12), 2211 (1978).
3. V. B. Glushkov, M. V. Kravchinskaya, A. K. Kuznetsov, and P. A. Tikhonov, *Hafnium dioxide and its compounds with rare earth oxides* (Leningrad, Nauka, 1984) [in Russian].
4. L. V. Morozova, P. A. Tikhonov, and B. Glushkova, *News of the USSR Academy of Sciences. Inorganic materials* **27** (2), 291 (1991).
5. V. Ya. Shevchenko and S. M. Barinov, *Technical ceramics*. (Moscow, Science, 1993) [in Russian].
6. V. A. Gritsenko, K. A. Nasyrov, and D. V. Gritsenko, *Semiconductors* **39** (6), 748 (2005).
7. A. E. Solovyova, *Semiconductors* **26** (3), 408 (1992).
8. F. O. Milovich, N. Y. Tabachova, V. T. Bublik, E. E. Lomonova, M. A. Barik, A. V. Kulebyakin, and V. A. Myzina, in *Proc. Conf. "Nanomaterials application and properties"* (Alushta, 2013). Vol. 2, No. 4. P. 04NABM03.
9. N. J. Shivaramu, K. R. Nagabhura, B. N. Lashminasappa, and Fouran Siugh, *International of lumuence and application* **5** (2), 264 (2015).
10. A. E. Solovyova, A.S. No. 745882 (1980).
11. A. E. Solovyova, *Izvestiya AN SSSR. Inorganic Materials* **11** (5), 808 (1985).
12. A. E. Solovyova, K. K. Artemova, L. A. Rudenko, and V. A. Kipshidze, *Ogneupory* **10** (5), 18 (1986).
13. Ch. Wert and R. Thomson, *Solid State Physics* (Moscow, Mir, 1969) [in Russian].
14. A. E. Solovyeva, in *Proc. Conf. "Nanomaterials application and properties"*, (Alushta, 2013). Vol. 2, No. 4, P. 04NAESP16.
15. G. V. Samsonov, *Physical and chemical properties of oxides* (Moscow, Metallurgy, 1978) [in Russian].
16. V. S. Postnikov, *Physics and Chemistry of Solid State* (Moscow, Metallurgy, 1978) [in Russian].