

ẢNH HƯỞNG CỦA BỀ DÀY, NHIỆT ĐỘ VÀ NỒNG ĐỘ TẠP CHẤT ĐỐI VỚI HẰNG SỐ MẠNG CỦA MÀNG MỎNG ZIRCONIA PHA TẠP YTTRIA

Lê Thu Lam, Phạm Ngọc Thư
Trường Đại học Tây Bắc

Tóm tắt: Ảnh hưởng của bề dày, nhiệt độ và nồng độ tạp chất đối với hằng số mạng của màng mỏng zirconia pha tạp yttria đã được nghiên cứu bằng phương pháp thống kê momen. Biểu thức giải tích tính toán hằng số mạng của lớp ngoài và lớp trong được suy ra có tính đến hiệu ứng phi điều hòa của dao động mạng tinh thể. Hằng số mạng của màng mỏng tăng lên cùng với sự tăng lên của nhiệt độ và nồng độ tạp chất. Sự gián đoạn trong cấu trúc tuần hoàn của mạng tinh thể tại bề mặt là nguyên nhân dẫn đến sự giãn nở màng mỏng khi kích thước giảm. Các kết quả tính toán được so sánh với các kết quả thực nghiệm.

Từ khóa: hằng số mạng, bề dày, nồng độ tạp chất, màng mỏng YSZ, thống kê momen.

1. Mở đầu

Zirconia bền hóa yttria (YSZ) là một trong các vật dẫn oxit được nghiên cứu rộng rãi với các ứng dụng quang và điện [1-5]. Chất điện phân YSZ với độ dẫn ion oxy cao đã được ứng dụng phổ biến trong các thiết bị điện hóa và là một vật liệu tiềm năng cho các nguồn năng lượng thay thế [6,7]. Tuy nhiên, bán kính tương đối lớn của các ion oxy dẫn đến độ linh động ion không cao [8]. Để làm giảm điện trở của pin, chiều dày lớp điện phân YSZ đã được rút gọn tới kích thước nanomet [9], [10], [11] ...

Đã có rất nhiều các nghiên cứu thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng của bề dày màng mỏng đến hằng số mạng. J. Jiang et al. [12] đã quan sát được sự giãn nở mạng theo hướng vuông góc với chất nền khi kích thước màng mỏng YSZ giảm. H. Ishigaki et al. [13] đã phát triển epitaxial màng mỏng YSZ trên chất nền Si(001) có chứa các lớp SiO₂ với chiều dày khác nhau. Hằng số mạng giảm và tiến đến gần giá trị của vật liệu YSZ khối khi chiều dày của màng YSZ trên 5 nm. Sự giãn nở mạng khi kích thước giảm còn được ghi nhận trên các màng mỏng khác có cấu trúc fluorite như màng mỏng CeO₂ [14].

Phần lớn các nghiên cứu trước đây về hằng số mạng của màng mỏng YSZ là các nghiên cứu thực nghiệm. Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng phương pháp thống kê momen (TKMM) để xây dựng biểu thức xác định hằng số mạng màng mỏng YSZ theo bề dày màng mỏng, nhiệt độ và nồng độ tạp chất. Từ đó, chúng tôi tìm được quy luật phụ thuộc của bề dày màng mỏng, nhiệt độ và nồng độ tạp chất đối với hằng số mạng màng mỏng. Các kết quả tính toán được so sánh với các kết quả thực nghiệm.

2. Phương pháp nghiên cứu

Màng mỏng YSZ có cấu trúc fluorite gồm các cation Zr⁴⁺ và Y³⁺ chiếm các vị trí của mạng lập phương tâm diện *fcc* có kích thước *a* và các anion O²⁻ chiếm các vị trí của hình lập phương đơn giản có kích thước *a*/2. Để đơn giản các tính toán, chúng tôi chia màng mỏng thành *n* lớp tinh thể con gồm hai lớp tinh thể ngoài và (*n*-1) lớp tinh thể trong, trong đó mỗi lớp gồm hai dãy cation (Zr⁴⁺, Y³⁺) và anion O²⁻ nằm song song với nhau và song song với bề mặt. Bởi số lớp của màng mỏng là lớn nên có thể coi thể tương tác giữa các ion ở các lớp trong bằng với thể tương tác giữa các ion trong vật liệu khối.

Bởi mỗi lớp tinh thể con gồm hai dãy cation và anion nằm song song với bề mặt nên một ô cơ sở *fcc* kích thước a_{mm} sẽ gồm bốn lớp tinh thể con. Suy ra bề dày trung bình d_i của mỗi lớp tinh thể con là

$$d_i = \frac{a_{mm}}{4}, \quad (1)$$

trong đó, a_{mm} cũng là hằng số mạng trung bình của màng mỏng. Bởi $d = nd_i$ nên từ p.t (1) suy ra biểu thức của a_{mm}

$$a_{mm} = \frac{4d}{n}. \quad (2)$$

Gọi a_t và a_n là hằng số mạng của lớp trong và lớp ngoài màng mỏng. Bởi màng mỏng gồm 2 lớp trong và $(n-2)$ lớp ngoài nên

$$d = \frac{(n-2)a_t}{4} + \frac{2a_n}{4}. \quad (3)$$

Thay pt. (3) vào pt. (2), thu được biểu thức xác định hằng số mạng trung bình của màng mỏng

$$a_{mm} = \frac{(n-2)a_t + 2a_n}{n}. \quad (4)$$

Như vậy, để tìm được a_{mm} , cần xác định các hằng số mạng của lớp trong a_t và hằng số mạng của lớp ngoài a_n . Các hằng số mạng a_t , a_n được xác định qua khoảng lân cận gần nhất r_1^t , r_1^n và với cấu trúc fluorite

$$a_t = \frac{4r_1^t}{\sqrt{3}}, \quad a_n = \frac{4r_1^n}{\sqrt{3}}. \quad (5)$$

Các khoảng lân cận gần nhất $r_1^t(T)$, $r_1^n(T)$ có tính đến ảnh hưởng phi điều hòa của dao động mạng tinh thể được xác định theo biểu thức [15]

$$r_1^t(T) = r_1^t(0) + C_R y_R^t + C_Y y_Y^t + C_O y_O^t, \quad (6)$$

$$r_1^n(T) = r_1^n(0) + C_R y_R^n + C_Y y_Y^n + C_O y_O^n, \quad (7)$$

với $r_1^t(0)$, $r_1^n(0)$ là các khoảng lân cận gần nhất ở nhiệt độ $T = 0$ K được xác định từ điều kiện cực tiểu thế năng của mạng tinh thể khi các ion nằm ở vị trí cân bằng ở lớp trong và lớp ngoài, và C_R , C_Y , C_O là nồng độ của các ion R^{4+} , Y^{3+} , O^{2-} , và y_R^t , y_Y^t , y_O^t là độ dời của các ion R^{4+} , Y^{3+} , O^{2-} ở lớp trong và lớp ngoài ra khỏi nút mạng ở nhiệt độ T . Như vậy, để tính toán các hằng số mạng của lớp trong và lớp ngoài, a_t , a_n , cần phải tìm các

độ dời y_R^t , y_Y^t , y_O^t của các ion R^{4+} , Y^{3+} , O^{2-} tại lớp trong và lớp ngoài màng mỏng.

Độ dời của các ion ở lớp trong

Bởi thể tương tác giữa các ion ở lớp trong được xem như giống với thể tương tác giữa các ion trong vật liệu khối nên biểu thức xác định độ dời y_R^t , y_Y^t , y_O^t của các ion R^{4+} , Y^{3+} , O^{2-} có dạng giống các biểu thức trong vật liệu khối có cấu trúc fluorite [16]

$$y_R^t \approx \sqrt{\frac{2\gamma_R^t \theta^2}{3(k_R^t)^3}} A_R^t, \quad y_Y^t \approx \sqrt{\frac{2\gamma_Y^t \theta^2}{3(k_Y^t)^3}} A_Y^t, \quad (8)$$

$$y_O^t \approx \sqrt{\frac{2\gamma_O^t \theta^2}{3(k_O^t)^3}} A_O^t - \frac{\beta_t}{3\gamma_O^t} + \frac{1}{K_t} \left(1 + \frac{6(\gamma_O^t)^2 \theta^2}{K_t^4} \right) \left(\frac{1}{3} + \frac{\gamma_O^t \theta}{3(k_O^t)^2} (x_O^t \coth x_O^t - 1) - \frac{2\beta_t^2}{27\gamma_O^t k_O^t} \right), \quad (9)$$

với các tham số $k_{R,Y,O}^t$, x_O^t , β_t , K_t , $\gamma_{R,Y,O}^t$ được xác định bởi các biểu thức

$$k_{R,Y,O}^t = \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2 \phi_{i0,t}^{R,Y,O}}{\partial u_{i\beta}^2} \right)_{eq} = m(\omega_{R,Y,O}^t)^2, \quad (10)$$

$$\beta_t = \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^3 \phi_{i0,t}^O}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma}} \right)_{eq}, \quad K_t = k_O^t - \frac{\beta_t^2}{3\gamma_O^t}, \quad (11)$$

$$\gamma_{R,Y,O}^t = \frac{1}{12} \left(\sum_i \left(\frac{\partial^4 \phi_{i0,t}^{R,Y,O}}{\partial u_{i\beta}^4} \right)_{eq} + 6 \sum_i \left(\frac{\partial^4 \phi_{i0,t}^{R,Y,O}}{\partial u_{i\alpha}^2 \partial u_{i\beta}^2} \right)_{eq} \right), \quad (12)$$

trong đó, $\beta = x, y, z$ và $u_{i\beta}$ là hình chiếu độ dời của ion thứ i lên trục β , $\phi_{i0,t}^{R,Y,O}$ là thế năng tương tác giữa ion thứ i và ion R^{4+} (hoặc Y^{3+} , hoặc O^{2-}) thứ i ở lớp trong và m là khối lượng nguyên tử trung bình của hệ, $m = C_R m_R + C_Y m_Y + C_O m_O$. Biểu thức các đại lượng A_R^t , A_Y^t , A_O^t có dạng giống với biểu thức của A trong tài liệu [17].

Độ dời của các ion ở lớp ngoài

Thế năng tương tác của lớp ngoài màng mỏng gồm N_{Zr} ion Zr^{4+} , N_Y ion Y^{3+} và N_O ion O^{2-} có biểu thức

$$U_n = \frac{N_{Zr}}{2} \sum_i \varphi_{i0,n}^{Zr} \left(\left| \vec{r}_i + \vec{u}_i \right| \right) + \frac{N_Y}{2} \sum_i \varphi_{i0,n}^Y \left(\left| \vec{r}_i + \vec{u}_i \right| \right) + \frac{N_O}{2} \sum_i \varphi_{i0,n}^O \left(\left| \vec{r}_i + \vec{u}_i \right| \right), \quad (13)$$

với $\varphi_{i0,n}^X$ ($X = Zr^{4+}, Y^{3+}, O^{2-}$) là thế tương tác giữa ion X thứ 0 với ion thứ i ở lớp ngoài, $\vec{r}_i$ là vị trí cân bằng của ion thứ i và $\vec{u}_i$ là độ dời của ion ra khỏi vị trí cân bằng.

Trong phạm vi gần đúng bậc bốn của độ dời, thế năng tương tác giữa ion Zr^{4+} (hoặc Y^{3+}) thứ 0 và ion thứ i có dạng

$$\begin{aligned} \varphi_{i0,n}^R \left(\left| \vec{a}_i + \vec{u}_i \right| \right) &= \varphi_{i0,n}^R \left(\left| \vec{a}_i \right| \right) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\gamma} \left(\frac{\partial^2 \varphi_{i0,n}^R}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\gamma}} \right)_{eq} u_{i\alpha} u_{i\gamma} + \\ &+ \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\gamma,\eta} \left(\frac{\partial^3 \varphi_{i0,n}^R}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\gamma} \partial u_{i\eta}} \right)_{eq} u_{i\alpha} u_{i\gamma} u_{i\eta} + \\ &+ \frac{1}{24} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\eta} \left(\frac{\partial^4 \varphi_{i0,n}^R}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma} \partial u_{i\eta}} \right)_{eq} u_{i\alpha} u_{i\beta} u_{i\gamma} u_{i\eta}, \end{aligned} \quad (14)$$

trong đó, R là kí hiệu chung cho hai ion Zr^{4+} và Y^{3+} .

Lực tác dụng lên ion R thứ 0 được đánh giá bằng cách lấy đạo hàm thế năng tương tác. Nếu ion R thứ 0 trong mạng bị tác dụng bởi lực phụ a_β thì ở trạng thái cân bằng, tổng lực tác dụng lên ion này phải bằng không và ta có được mối quan hệ

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \left(\frac{\partial^2 \varphi_{i0,n}^R}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta}} \right)_{eq} \langle u_{i\alpha} \rangle_a + \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{i,\alpha,\gamma} \left(\frac{\partial^3 \varphi_{i0,n}^R}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma}} \right)_{eq} \langle u_{i\alpha} u_{i\gamma} \rangle_a + \\ &+ \frac{1}{12} \sum_{i,\alpha,\gamma,\eta} \left(\frac{\partial^4 \varphi_{i0,n}^R}{\partial u_{i\alpha} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma} \partial u_{i\eta}} \right)_{eq} \langle u_{i\alpha} u_{i\gamma} u_{i\eta} \rangle_a \\ &- a_\beta = 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Sử dụng các công thức khai triển mômen [17], các độ dời trung bình của các ion lớp ngoài $\langle u_{i\alpha} u_{i\gamma} \rangle$, $\langle u_{i\alpha} u_{i\gamma} u_{i\eta} \rangle$ có thể được biểu diễn theo $\langle u_{i\alpha} \rangle$. Bởi tính đối xứng của mạng tinh thể cầu

trúc lập phương nên

$$\langle u_{i\alpha} \rangle_a = \langle u_{i\alpha} \rangle_a = \langle u_{i\alpha} \rangle_a = \langle u_{i\alpha} \rangle_a = \langle u \rangle_a = y_R^n. \quad (16)$$

Khi đó, phương trình (14) trở thành

$$\begin{aligned} &\tilde{a}_R \epsilon^2 \frac{d^2 y_R^n}{da^2} + (3\gamma_R^n \epsilon y_R^n + \beta_R^n \epsilon) \frac{dy_R^n}{da} + \\ &+ \gamma_R^n (y_R^n)^3 + \beta_R^n (y_R^n)^2 + k_R^n y_R^n x + \\ &+ \frac{\gamma_R^n \epsilon}{k_R^n} (x_R^n \coth x_R^n - 1) y_R^n + \\ &+ \frac{\beta_R^n \epsilon}{m \epsilon^2} (x_R^n \coth x_R^n - 1) - a_{i\alpha} = 0 \end{aligned} \quad (17)$$

trong đó, các tham số k_R^n , x_R^n , β_R^n , γ_R^n được xác định bằng các biểu thức

$$\begin{aligned} k_R^n &= \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2 \varphi_{i0,n}^R}{\partial u_{i\beta}^2} \right)_{eq}, \quad (18) \\ \beta_R^n &= \frac{1}{4} \left(4 \sum_i \left(\frac{\partial^3 \varphi_{i0,n}^R}{\partial u_{i\gamma}^2 \partial u_{i\beta}} \right)_{eq} + \sum_i \left(\frac{\partial^3 \varphi_{i0,n}^R}{\partial u_{i\beta}^3} \right)_{eq} \right), \quad (19) \end{aligned}$$

$$\gamma_R^n = \frac{1}{12} \left(\sum_i \left(\frac{\partial^4 \varphi_{i0,n}^R}{\partial u_{i\beta}^4} \right)_{eq} + 6 \sum_i \left(\frac{\partial^4 \varphi_{i0,n}^R}{\partial u_{i\beta}^2 \partial u_{i\gamma}^2} \right)_{eq} \right). \quad (20)$$

Giải phương trình vi phân tuyến tính (17), thu được biểu thức xác định độ dời y_R^n của ion R khi không có ngoại lực

$$\begin{aligned} y_R^n &\approx \sqrt{\frac{2\gamma_R^n \theta^2}{3(k_R^n)^3}} A_R^n - \frac{\beta_R^n}{3\gamma_R^n} + \\ &a + \frac{1}{K_R^n} \left(1 + \frac{6(\gamma_R^n)^2 \theta^2}{(K_R^n)^4} \right) \\ &\left(\frac{1}{3} + \frac{\gamma_R^n \theta}{3(k_R^n)^2} (x_R^n \coth x_R^n - 1) - \frac{2(\beta_R^n)^2}{27\gamma_R^n k_R^n} \right), \end{aligned} \quad (21)$$

$$\text{trong đó } K_R^n = k_R^n - \frac{(\beta_R^n)^2}{3\gamma_R^n}.$$

Với cách làm tương tự, ta có thể tìm được độ dời y_O^n của các ion O^{2-} ở lớp ngoài màng mỏng khi không có ngoại lực tác dụng trong phạm vi gần đúng mômen bậc bốn

$$y_o^n \approx \sqrt{\frac{2\gamma_o^n \theta^2}{3(k_o^n)^3}} A_o^n - \frac{\beta_o^n}{3\gamma_o^n} + \frac{1}{K_o^n} \left(1 + \frac{6(\gamma_o^n)^2 \theta^2}{(K_o^n)^4} \right) \left(\frac{1}{3} + \frac{\gamma_o^n \theta}{3(k_o^n)^2} (x_o^n \coth x_o^n - 1) - \frac{2(\beta_o^n)^2}{27\gamma_o^n k_o^n} \right), \quad (22)$$

trong đó,

$$k_o^n = \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2 \varphi_{i0,n}^o}{\partial u_{i\beta}^2} \right)_{eq}, \quad K_o^n = k_o^n - \frac{(\beta_o^n)^2}{3\gamma_o^n}, \quad (23)$$

$$\beta_o^n = \frac{1}{4} \left(4 \sum_i \left(\frac{\partial^3 \varphi_{i0,n}^o}{\partial u_{i\gamma}^2 \partial u_{i\beta}} \right)_{eq} + \sum_i \left(\frac{\partial^3 \varphi_{i0,n}^o}{\partial u_{i\beta}^3} \right)_{eq} \right) + \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^3 \varphi_{i0,n}^o}{\partial u_{ia} \partial u_{i\beta} \partial u_{i\gamma}} \right)_{eq}, \quad (24)$$

$$\gamma_o^n = \frac{1}{12} \left(\sum_i \left(\frac{\partial^4 \varphi_{i0,n}^o}{\partial u_{i\beta}^4} \right)_{eq} + 6 \sum_i \left(\frac{\partial^4 \varphi_{i0,n}^o}{\partial u_{i\beta}^2 \partial u_{i\gamma}^2} \right)_{eq} \right). \quad (25)$$

3. Kết quả và bàn luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng biểu thức thể tương tác giữa các ion có chứa số hạng mô tả tương tác Coulomb xa và các số hạng mô tả các tương tác gần có dạng thể Buckingham [18]

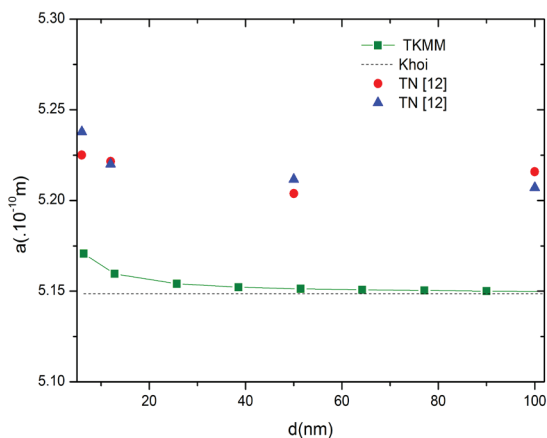
$$\varphi_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{r} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r}{B_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6}, \quad (26)$$

với q_i, q_j là các điện tích của ion thứ i và thứ j , r là khoảng cách giữa chúng, A_{ij}, B_{ij}, C_{ij} là các tham số có các giá trị khác nhau tương ứng với mỗi tương tác ion-ion (Bảng 1).

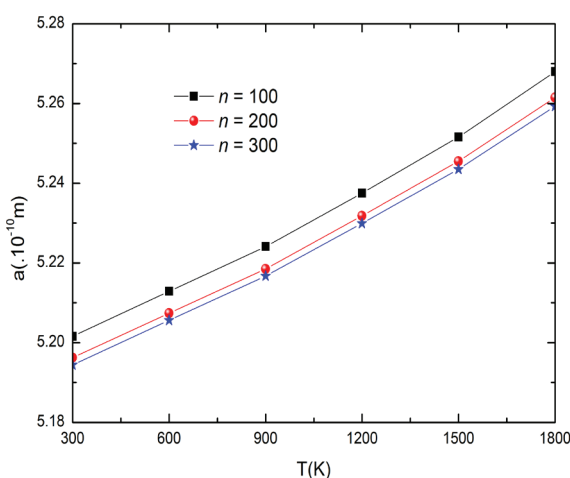
Bảng 1: Các tham số của thể Buckingham trong màng mỏng YSZ [19].

Tương tác	A_{ij}	B_{ij}	C_{ij}
$O^{2-}-O^{2-}$	9547.96	0.224	32
$Zr^{4+}-O^{2-}$	1502.11	0.345	5.1
$Y^{3+}-O^{2-}$	1366.35	0.348	19.6

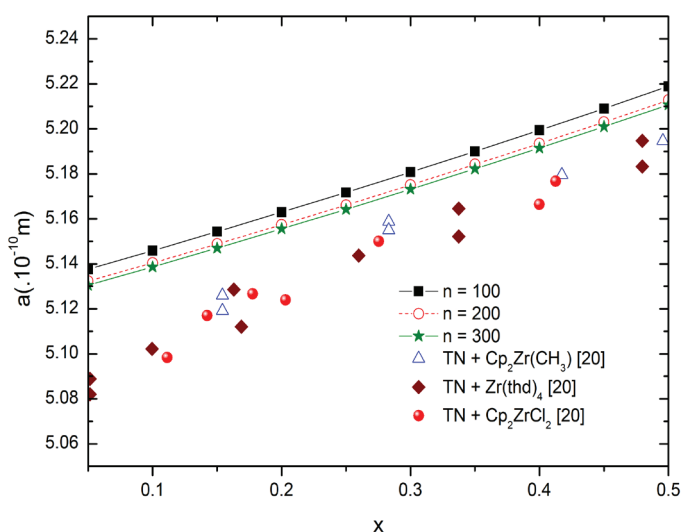
Các kết quả tính toán hằng số mạng của màng mỏng 9 mol % YSZ tại nhiệt độ 650 °C với các bề dày màng mỏng khác nhau được trình bày trong Hình 1. Hằng số mạng có được bởi Jiang *et al.* [12] xác định từ nhiễu xạ tia X (XRD) trước và sau phép đo trở kháng cũng được chỉ ra để so sánh. Có thể thấy hằng số mạng của màng mỏng giảm khi bề dày màng mỏng tăng và có giá trị luôn lớn hơn giá trị hằng số mạng của vật liệu khối. Các kết quả tính toán phù hợp tốt với các kết quả thực nghiệm (TN) [12]. Jiang *et al.* [12] đề xuất rằng, tương tác giữa màng mỏng và chất nền đã dẫn đến hằng số mạng màng mỏng tăng khi bề dày giảm. Trong nghiên cứu của chúng tôi, tính gián đoạn trong cấu trúc tuần hoàn của mạng tinh thể xảy ra tại bề mặt đã làm thay đổi thể tương tác giữa các ion ở lớp ngoài. Sự thay đổi này làm tăng cường đáng kể khoảng cách giữa các ion ở lớp ngoài so với các ion ở lớp trong. Do đó, hằng số mạng của lớp ngoài lớn hơn khoảng 10.4 % so với lớp trong của màng mỏng 9 mol % YSZ tại nhiệt độ 650 °C. Sự chênh lệch này dẫn đến hằng số mạng của màng mỏng lớn hơn 0.42 % so với khối với bề dày $d = 6.4$ nm, và khi $d = 12,8$ nm thì tỉ lệ này giảm nhanh còn 0.2 %. Khi bề dày màng mỏng tăng đến giá trị $d = 25$ nm thì tỉ lệ này là 0.1 % và gần đạt tới giá trị hằng số mạng của vật liệu khối. Có thể thấy với màng mỏng có bề dày nhỏ hơn khoảng 25 nm, hằng số mạng giảm nhanh theo bề dày nhưng sau khi gần đạt tới giá trị hằng số mạng của vật liệu khối thì hằng số mạng giảm rất chậm. Sự phụ thuộc này gây bởi sự giãn nở mạng tinh thể ở lớp ngoài và khi chiều dày màng mỏng nhỏ ($d < 25$ nm) thì sự biến dạng này ảnh hưởng mạnh đến toàn bộ mạng tinh thể màng mỏng. Vai trò lớp ngoài yếu rất nhanh khi số lớp trong tăng lên và hầu như không đáng kể khi bề dày gần 100 nm.



Hình 1: Hằng số mạng của màng mỏng 9 mol % YSZ tại nhiệt độ 650 °C với các bề dày màng mỏng khác nhau.



Hình 2: Sự phụ thuộc của hằng số mạng của màng mỏng YSZ vào nhiệt độ.



Hình 3. Hằng số mạng của màng mỏng YSZ được tính toán ở các nồng độ pha tạp khác nhau.

Kết quả tính toán hằng số mạng của màng mỏng YSZ ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày trong Hình 2. Có thể thấy khi nhiệt độ tăng, các ion dao động mạnh ra khỏi nút mạng dẫn đến hằng số mạng tăng lên cùng với nhiệt độ. Đặc biệt, bởi ảnh hưởng của hiệu ứng phi điều hòa trong dao động mạng tinh thể nên hằng số mạng tăng nhanh hơn ở vùng nhiệt độ cao, $T > 1000$ K. Các kết quả tính toán a_t , a_n còn chỉ ra rằng, độ dời ra khỏi nút mạng của các ion ở lớp ngoài lớn hơn so với lớp trong. Sự thay đổi trong thế năng tương tác giữa các ion ở lớp ngoài là nguyên nhân dẫn đến sự tăng cường này.

Sự phụ thuộc của hằng số mạng vào nồng độ yttrium x trong YSZ ở 773 K được trình bày trong Hình 3. Hằng số mạng của các màng YSZ kết tủa bởi epitaxy lớp nguyên tử sử dụng $Zr(thd)_4$, $Cp_2Zr(CH_3)_2$, Cp_2ZrCl_2 như là “zirconium precursors” đã đo được bởi M. Putkonen *et al.* [20]. Có thể thấy hằng số mạng của màng mỏng YSZ tăng lên cùng với nồng độ yttrium và giống với quy luật phụ thuộc của hằng số mạng vào nồng độ pha tạp trong YSZ khối. Các kết quả tính toán phù hợp tốt với các kết quả thực nghiệm [20].

3. Kết luận

trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của hằng số mạng vào bề dày màng mỏng, nhiệt độ và nồng độ pha tạp đã được nghiên cứu bằng phương pháp TKMM. Dựa vào các biểu thức tính toán độ dời của các ion ở lớp ngoài và lớp trong ra khỏi nút mạng có tính đến ảnh hưởng của hiệu ứng phi điều hòa, hằng số mạng màng mỏng đã được tính toán là một hàm của bề dày, nhiệt độ và nồng độ pha tạp. Sự giãn nở của màng mỏng được ghi nhận khi bề dày màng mỏng giảm, nhiệt độ tăng và nồng độ tạp chất tăng. Tính gián đoạn trong cấu trúc tuần hoàn của mạng tinh thể xảy ra tại bề mặt là nguyên nhân dẫn đến sự giãn nở khi kích thước màng mỏng giảm. Khi bề dày màng mỏng tiến đến giá trị 100 nm, hằng số mạng của màng mỏng tiến dần đến giá trị của vật liệu khối. Các kết quả tính toán phù hợp tốt với các kết quả thực nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. B.C.H. Steele (1994), "Oxygen transport and exchange in oxide ceramics", *J. Power Sources*, **49**, tr.1.
2. C.C. Wei, K. Li (2008), "Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ)-Based Hollow Fiber Solid Oxide Fuel Cells", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, tr.1506.
3. Jagadish C. Ray, Ranjan K. Pati, P. Pramanik (2000), "Chemical synthesis and structural characterization of nanocrystalline powders of pure zirconia and yttria stabilized zirconia (YSZ)", *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, tr. 1289.
4. S.P.S. Badwal, K. Foger (1996), "Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review", *Ceramics International*, **22**, tr.257.
5. N.Q. Minh (1993), "Ceramic Fuel Cells", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, tr.563.
6. J.B. Goodenough (2003), "Oxide-ion electrolytes", *Ann. Rev. Mater. Res.*, **33**, tr. 91.
7. C. Lopez-Gandara, F.M. Ramos (2009), "YSZ-Based Oxygen Sensors and the Use of Nanomaterials: A Review from Classical Models to Current Trends", *Journal of Sensors*, **1**.
8. J.C. Marrero, N.F.P. Ribeiro (2013), "Characterization of yttria-stabilized zirconia films deposited by dip-coating on $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ substrate: Influence of synthesis parameters", *Journal of Advanced Ceramics*, **2**, tr.55.
9. E.D. Wachsman, K.T. Lee (2011), "Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells", *Science*, **334**, tr.935.
10. D. Perednisa, O. Wilhelm, S.E. Pratsinis (2005), "Morphology and deposition of thin yttria-stabilized zirconia films using spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, **474**, tr. 84.
11. N.V. Gelfonda, O.F. Bobrenok, M.R. Predtechensky, N.B. Morozova (2009), "Chemical Vapor Deposition of Electrolyte Thin Films Based on Yttria-Stabilized Zirconia", *Inorganic Materials*, **45**, tr.659.
12. J. Jiang, X. Hu, N. Ye, J.L. Hertz (2014), "Microstructure and Ionic Conductivity of Yttria-Stabilized Zirconia Thin Films Deposited on MgO", *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**, tr.1131.
13. H. Ishigaki, T. Yamada, N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani (2001), "Effect of the Thickness of SiO_2 under Layer on the Initial Stage of Epitaxial Growth Process of Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) Thin Film Deposited on Si (001) Substrate", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **109**, tr.766.
14. S. Yaegashi, T. Kurihara, H. Hoshi, H. Segawa (1994), "Epitaxial Growth of CeO_2 Films on Si (111) by Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, tr.270.

15. K. Masuda-Jindo, V.V. Hung, P.E.A Turchi (2008), "Application of Statistical Moment Method to Thermodynamic Properties and Phase Transformations of Metals and Alloys", *Solid State Phenomena*, **138**, tr.209.
16. V.V. Hung, L.T.M. Thanh, N.T. Hai (2006), "Investigation of thermodynamic quantities of the cubic zirconia by statistical moment method", *Advances in Natural Sciences*, **7**, tr.21.
17. N. Tang and V.V. Hung (1988), "Investigation of the Thermodynamic Properties of Anharmonic Crystals by the Momentum Method", *Phys. Status Solid B*, **149**, tr.511.
18. V. V. Sizov, M. J. Lampinen, A. Laaksonen (2014), "Molecular dynamics simulation of oxygen diffusion in cubic yttria-stabilized zirconia: Effects of temperature and composition", *Solid State Ionics*, **266**, tr.29.
19. P. K. Schelling, S. R. Phillpot (2001), "Mechanism of Thermal Transport in Zirconia and Yttria Stabilized Zirconia by Molecular Dynamics Simulation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, tr.2997.
- [20]. M. Putkonen, T. Sajavaara, J. Niinisto, L.S. Johansson, L. Niinisto (2002), "Deposition of yttria-stabilized zirconia thin films by atomic layer epitaxy from b-diketonate and organometallic precursors", *J. Mater. Chem.*, **12**, tr.442.

EFFECT OF THICKNESS, TEMPERATURE, AND DOPANT CONCENTRATION ON LATTICE CONSTANT OF YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA THIN FILM

Le Thu Lam*, Pham Ngoc Thu
Tay Bac University

Abstract: *The effects of thickness, temperature and dopant concentration on lattice constant of yttria-stabilized zirconia thin film are investigated by statistical moment method. The explicit expressions of lattice constant of the external layers and internal layers are derived including the anharmonicity effects of thermal lattice vibrations. The lattice constant of thin film increases along with an increase in temperature and dopant concentration. The discrete in periodic structure of crystal lattice is the reason for the lattice expansion with the decreasing thickness. The calculated results are compared to the available experimental results.*

Keywords: *lattice constant, thickness, dopant concentration, YSZ thin film, statistical moment method.*

Ngày nhận bài: 13/8/2019. Ngày nhận đăng: 15/10/2019

Liên lạc: Lê Thu Lam; Email: lethulamtb@gmail.com