

PACS numbers: 68.35.Fx, 68.43.Jk, 71.15.Nc, 73.25.+i, 81.07.Wx, 82.20.Wt

## Явления переноса в приповерхностных слоях диоксида циркония

Д. Л. Савина, В. В. Токий, Т. Е. Константинова, Н. В. Токий

*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,  
ул. Р. Люксембург, 72,  
83114 Донецк, Украина*

Целью настоящей работы был расчет энергии перемещения кислорода по поверхности и ее сравнение с энергией вакансионного механизма диффузии в приповерхностных слоях. Предлагается механизм перемещения адсорбируемого кислорода на поверхности (111) двуокиси циркония. Компьютерное квантово-механическое моделирование транспортных явлений в пластине с использованием теории сильной связи показало, что энергия перемещения кислорода по поверхности (111) двуокиси циркония больше, чем энергия перемещения анионной вакансии в объеме.

Метою цієї роботи був розрахунок енергії переміщення кисню по поверхні та її порівняння з енергією вакансійного механізму дифузії у приповерхневих шарах. Запропоновано механізм переміщення адсорбованого кисню по поверхні (111) двоокису цирконію. Комп'ютерне квантово-механічне моделювання транспортних явищ у пластині з використанням теорії сильного зв'язку показало, що енергія переміщення кисню по поверхні (111) двоокису цирконію більше, ніж енергія переміщення аніонної вакансії в об'ємі.

The purpose of a given work is to study migration energy of oxygen on surface and comparison of it with energy of the vacancy mechanism of diffusion in near-surface layers. The mechanism of migration of adsorbed oxygen on a surface (111) of zirconia is proposed. Computational quantum-mechanical modelling using tight-binding theory of transport phenomena in a plate shows that migration energy of oxygen along surface (111) of zirconia is higher than anion-vacancy migration energy in bulk.

**Ключевые слова:** электронная структура, миграция кислорода, анионная вакансия, сушка, кристаллизация, спекание.

*(Получено 23 ноября 2007 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Стабилизированная керамика на основе диоксида циркония широко используется (топливные ячейки, датчики кислорода, огнеупоры и т.д.) и интенсивно изучается благодаря ее выдающимся электрическим свойствам.

Топливные ячейки должны обладать высокой механической прочностью, достаточной проводимостью в плоскости, низким поляризационным сопротивлением и долговечностью.

Диоксид циркония ( $ZrO_2$ ), легированный оксидами металлов, организует важное семейство твердых электролитов. Применение диоксида циркония для топливных элементов вызвано высокой ионной проводимостью, которая обусловлена переносом анионной кислородной вакансии.

Ранее мы начали вычисления влияния легирования на электронную структуру диоксида циркония в рамках ячеечной модели [1, 2]. Наши работы [3, 4] посвящены моделированию электронной структуры 26 *d*-элементов примеси и энергии активации диффузии кислорода в диоксиде циркония.

Теоретический анализ диоксида циркония, содержащего вакансии и расщепленные вакансии, выполнен в работах [5, 6]. В работе [1] проведено ячеечное моделирование электронной структуры кислородной вакансии в кубическом  $ZrO_2$ .

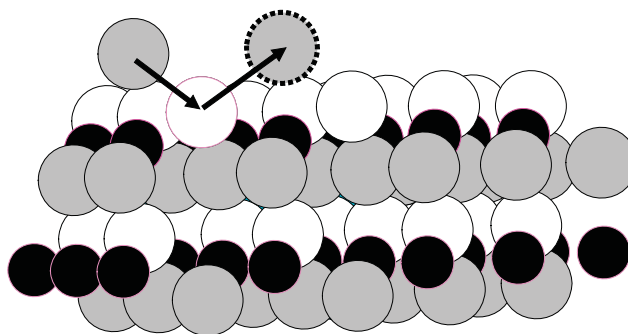
Наша работа [7] была посвящена исследованию влияния катионных и анионных примесей на энергию связи водорода с поверхностью наночастиц диоксида циркония. Работа [8] посвящена кластерному моделированию вакансий кислорода в кубическом и тетрагональном диоксиде циркония с *s*-примесью.

## 2. МИГРАЦИЯ КИСЛОРОДА ПО ПОВЕРХНОСТИ

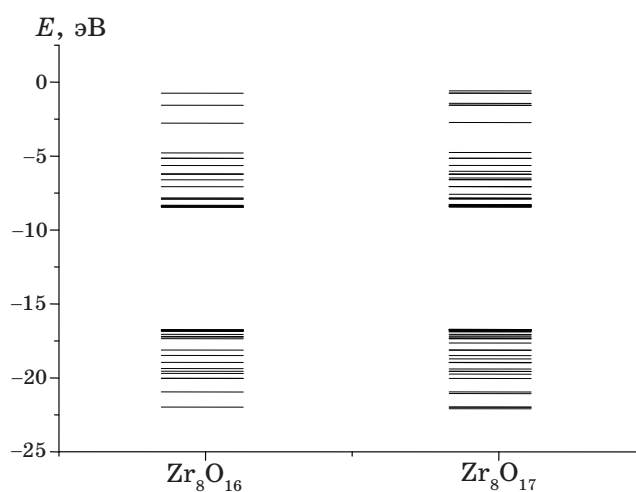
Настоящая работа посвящена изучению энергии миграции кислорода по поверхности (рис. 1) и ее сравнению с энергией вакансионного механизма диффузии в приповерхностных слоях [9]. Исследование проведено на модели кристаллической пластины диоксида циркония, состоящей из четырех плоскостей (111), сформированных атомами кислорода. Атомы кислорода (серые и белые на рис. 1 и 2) заняли узлы четырех соседних плоскостей (111) анионной подрешетки флюорита. Атомы циркония (черные) двух следующих плоскостей (111) катионной подрешетки флюорита размещены между плоскостями кислорода, как показано на рис. 1 и 2.

Три кислорода на поверхности пластины диоксида циркония имеют соседа — адатом кислорода (серый) (рис. 1).

Ячейка, соответствующая химической формуле  $Zr_8O_{16}$  и характеризующаяся трансляциями (1,1,-2) и (1,-1,0) в плоскости (111),



**Рис. 1.** Миграция адатома кислорода на поверхности (111) пластины диоксида циркония.



**Рис. 2.** Энергии одноэлектронных молекулярных орбиталей для пластины диоксида циркония ( $Zr_8O_{16}$ ) и для нее с адатомом кислорода на поверхности ( $Zr_8O_{17}$ ).

была выбрана преднамеренно.

При исследовании процесса миграции приповерхностного кислорода рассматривалась кристаллическая пластина с адатомом кислорода на поверхности в узле анионной подрешетки диоксида циркония (рис. 1). Химическая формула пластины с адатомом кислорода может быть записана как  $Zr_8O_{16}O$ .

Кристаллы  $Zr_8O_{16}O$ , конечно, гипотетические и, кроме того, обладают периодичностью расположения адатомов (в действительности они распределены в пределах подрешетки статистически).

В теории *SPD*-связанных систем электронные собственные состояния записываются в виде слагаемых базисного набора, состоя-

щего из одного  $S$ -состояния и пяти  $D$ -состояний на каждом атоме циркония и трех  $P$ -состояний на каждом атоме кислорода нанопластины диоксида циркония. Для нахождения собственных функций и собственных значений электронной системы, необходимо диагонализировать симметричную матрицу  $H_{\mu\nu}$ :

$$\sum_{\nu}^n (H_{\mu\nu} - \delta_{\mu\nu} E_{\alpha}) c_{\nu\alpha} = 0, \quad \alpha = 1, 2, \dots, n,$$

где  $E_{\alpha}$  — одноэлектронные собственные значения энергий ячейки;  $c_{\nu\alpha}$  — одноэлектронные решения уравнений для ячейки;  $H_{\mu\nu}$  — матричные элементы между атомными орбиталями.

Мы анализировали электронную структуру пластины диоксида циркония (рис. 2).

Полная энергия всех занятых одноэлектронных молекулярных орбиталей вычислялась при различном одновременном смещении адатома кислорода и приповерхностного кислорода из идеальных положений. Оценка полной энергии системы представлена как сумма энергий всех занятых одноэлектронных молекулярных орбиталей:

$$E_{\text{tot}} = \sum n_{\alpha} E_{\alpha},$$

где  $E_{\alpha}$  — одноэлектронная энергия  $\alpha$ -орбитали,  $n_{\alpha}$  — число заполнения  $\alpha$  орбиталей.

Мы установили, что зависимость полной энергии от смещения атомов кислорода носит немонотонный характер. Высота барьера, который необходимо преодолеть при смещении адатома кислорода из первоначального положения в соседнее, составила 6,6 эВ.

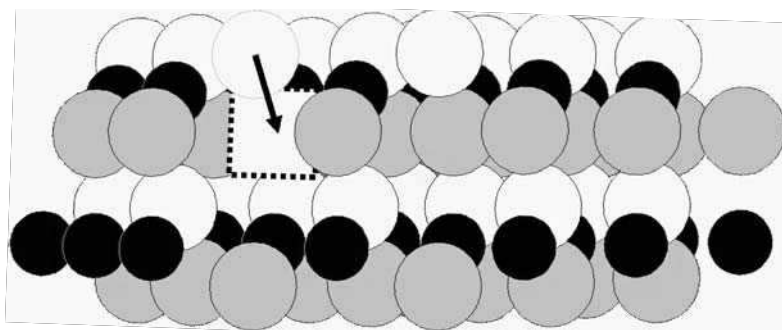
### 3. ВАКАНСИОННЫЙ МЕХАНИЗМ МИГРАЦИИ КИСЛОРОДА ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ

При исследовании процесса перемещения вакансии кислорода рассматривалась кристаллическая пластина с анионной вакансией (рис. 3). Химическая формула такой ячейки может быть записана как  $Zr_8O_{15}V$ .

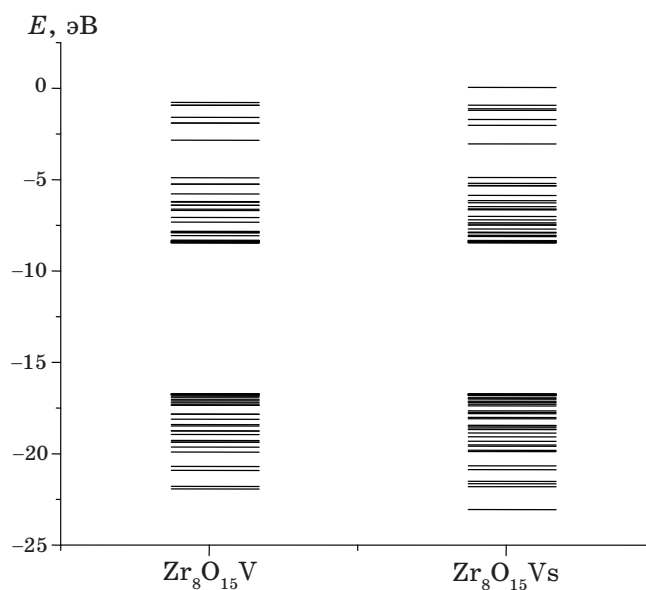
При моделировании миграции кислорода по вакансионному механизму были проведены вычисления, аналогичные проведенным в предыдущем разделе.

Были рассчитаны одноэлектронные спектры пластины диоксида циркония с вакансией при расположении всех атомов в идеальных положениях структуры флюорита, за исключением вакантного.

Также нами проанализирована электронная структура (рис. 4) пластины диоксида циркония с вакансией при смещении поверхностного атома кислорода в направлении соседнего вакантного узла



**Рис. 3.** Вакансионный механизм кислородной миграции в приповерхностных слоях пластины диоксида циркония.



**Рис. 4.** Энергии занятых одноэлектронных молекулярных орбиталей для пластины диоксида циркония с анионной вакансией в основном состоянии ( $Zr_8O_{15}Vs$ ) и в верхней точке зависимости полной энергии от смещения атома кислорода ( $Zr_8O_{15}V$ ).

(рис. 3).

Полная энергия всех занятых одноэлектронных молекулярных орбиталей вычислялась при различном смещении соседнего с вакансией атома кислорода из идеального положения в направлении вакантного узла. Оценка полной энергии системы, представленная как сумма энергий всех занятых одноэлектронных молекулярных орбиталей, позволила установить барьер миграции кислородной

вакансии в приповерхностном слое, который составил 5,4 эВ.

Сравнение результатов квантово-механического моделирования в этом разделе с результатами предыдущего раздела показало, что предлагаемый в настоящей работе механизм миграции адатома кислорода по поверхности имеет более высокий энергетический барьер, чем миграция кислородной вакансии в приповерхностных слоях.

Это находит свое качественное подтверждение в экспериментально наблюдаемых зависимостях процессов сушки, кристаллизации и спекания нанопорошков гидроксида и оксида циркония.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. V. V. Tokiy, N. V. Tokiy, T. E. Konstantinova, and V. N. Varyuhin, *British Ceramic Proceedings. The Sixth Conference and Exhibition of the European Ceramic Society* (1999), vol. 2, p. 491.
2. V. Tokiy, D. Savina, N. Tokiy, T. Konstantinova, and V. Varyuhin, *9-th Cimtec-World Forum on New Materials. Symposium IV—Diamond Films* (Ed. P. Vincenzini) (1999), p. 193.
3. V. Tokiy, T. Konstantinova, D. Savina, and N. Tokiy, *Advances in Science and Technology*, **36**: 121 (2003).
4. V. V. Tokiy, N. V. Tokiy, T. E. Konstantinova, and D. L. Savina, *Electrochemical Society Proc.*, **1**, No. 1934: 181 (2003).
5. N. V. Tokiy, D. L. Savina, and T. Ye. Konstantinova, *4<sup>th</sup> High Pressure School on Chemistry, Biology, Materials Science and Techniques (22–25 June 2001, Warsaw)* (2001), p. 56.
6. T. Ye. Konstantinova, N. V. Tokiy, and D. L. Savina, *CERAM–2001 (Kiev, Ukraine, 2001)*, p. 56.
7. D. L. Savina, V. V. Tokiy, N. V. Tokiy, T. E. Konstantinova, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials* (Eds. T. N. Veziroglu et al.) (Springer: 2007), vol. 172, p. 499.
8. N. V. Tokiy, T. Ye. Konstantinova, D. L. Savina, and V. V. Tokiy, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. NATO Science Series. II: Mathematics, Physics and Chemistry* (Eds. T. N. Veziroglu et al.) (2004), vol. 172, p. 291.