

ПОТЕНЦІАЛЬНИЙ БАР'ЄР В ДВОШАРОВИХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНОГО ZrO_2 .

С. К. Титов¹, А. В. Гільчук¹, Ю. Ю. Бачеріков²

¹ Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
Фізико-технічний інститут

² Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України

Анотація

Досліджено модель потенційного бар'єру, який утворюється при контакті 2 шарів, що складаються з наночастинок ZrO_2 різного розміру, за рахунок утворення вільних носіїв заряду при адсорбції H_2O на поверхні ZrO_2 . Знайдено теоретичну залежність об'ємної густини заряду пресованого порошкового матеріалу від його пористості. Отримано криві розподілу потенціалу по висоті структури для різних конфігурацій та пористості.

Ключові слова: нанодисперсний порошок ZrO_2 , різниця потенціалів, адсорбція H_2O

Вступ

Адсорбція води на поверхні нанодисперсного порошку ZrO_2 призводить до утворення вільних носіїв заряду. Дослідженню цього явища присвячена певна низка робіт [1, 2].

Доцільним є створення пристроїв, що будуть корисно використовувати цей ефект. Наприклад, можна досягти певної різниці потенціалів на поверхні структури, спресованої з нанодисперсного порошку $ZrO_2 + 3\%$ моль Y_2O_3 . При створенні градієнту вологості на поверхні матеріалу, було досліджено перепад потенціалу впродовж часу насичення вологістю [3].

Також діоксид цирконію стабілізований ітрієм активно використовується в якості електроліта в твердотільних паливних елементах. Основною проблемою їх активного використання є те, що вони працюють лише при досить великих температурах ($\approx 800^\circ C$) [4, 5].

В даній роботі пропонується дослідити структуру, що складається з 2 шарів пресованого нанодисперсного порошку $ZrO_2 + 3\%$ моль Y_2O_3 , які відрізняються розмірами частинок. Основною ідеєю виступає те, що при насиченні водою навколо частинок почнеться утворення подвійного шару і можна вважати, що поверхня частинок буде негативно заряджена з певною поверхневою густиною, а простір між частинками буде заповнений позитивними іонами H^+ .

Питома поверхня частинок різного розміру відрізняється, як і поверхнева густина, тому сумарно може встановитись різний заряд і концентрація H^+ . Окремо самі по собі такі шари були б електронейтральними, проте при приведенні їх у контакт, в невеликій області поблизу межі розподілу виникає градієнт концентрації позитивних зарядів, що спричинює їх рух із зони з більшою концентрацією в зону з меншою. Поява додаткових йонів в області з меншою концентрацією порушує баланс зарядів на

поверхні частинки та в міжчастинковому просторі і тому там виникає надлишок позитивного заряду. Аналогічно в іншому шарі частинок відбувається порушення балансу в бік встановлення сумарного негативного заряду рівного за модулем.

Таким чином маємо аналог електрохімічного конденсатора який може створювати додаткове поле і при використанні в середині паливного елемента прискорює рух носіїв заряду, відповідно збільшує струм.

1. Матеріали і методи дослідження

Запропоновану структуру можна отримати шляхом одновісного пресування 2 високодисперсних порошків в стандартній металевій прес-формі, на виході з якої отримують таблетки циліндричної форми висотою $h_V = 1$ мм та діаметром $d_V = 1$ см.

Для знаходження електричного потенціалу φ який виникає всередині області просторового заряду необхідно вирішити рівняння Пуассона всередині двох заряджених циліндрів, приведених в контакт один до одного.

Більш детально розподіл потенціалу можна розглянути при моделюванні конкретних шарів частинок із негативним зарядом на поверхні частинок та позитивним зарядом в міжчастинковому просторі. Або ж

$$\int \Delta \varphi dV = - \left(\int \frac{\rho_{macro10}}{\varepsilon_{10}\varepsilon_0} dV_{10} + \int \frac{\rho_{macro20}}{\varepsilon_{20}\varepsilon_0} dV_{20} + \sum_{N_{10}} \int \sigma_{10} dS_{10} + \sum_{N_{20}} \int \sigma_{20} dS_{20} \right), \quad (1)$$

де $\rho_{macro10,20}$ — об'ємна густина заряду у міжчастинковому просторі порошку $ZrO_2 - 10$ або $ZrO_2 - 20$, $\sigma_{10,20}$ — поверхнева густина заряду, $S_{10,20}$ — поверх-

ня частинок відповідного розміру, $N_{10,20}$ —кількість частинок в шарі.

1.1. Математична модель

Так як дану систему з частинок, що знаходяться на певній відстані одна від одної можна вважати пористою, то необхідно визначити діелектричну проникність в залежності від пористості матеріалу P [6]:

$$\varepsilon_{\text{por}} = \frac{2 \cdot (1 - P) \cdot (\varepsilon_{\text{ZrO}_2} - 1) + \varepsilon_{\text{ZrO}_2} + 2}{\varepsilon_{\text{ZrO}_2} + 2 - (1 - P) \cdot (\varepsilon_{\text{ZrO}_2} - 1)}, \quad (2)$$

де $\varepsilon_{\text{ZrO}_2} = 25$ — діелектрична проникність ZrO_2 .

Очевидно, що пористість залежить від відстані між частинками

$$P = 1 - \frac{V}{V_{\text{cylinder}}} = 1 - \frac{8\sqrt{3}\pi}{9} \cdot \frac{R^3}{h_V \cdot (2R + d)^2} \times \left(\frac{h_V}{k(2R + d)} - \frac{(1 - k)}{k} \right). \quad (3)$$

Як бачимо, якщо відстань $d = 0$, то щільність компактування $D = 1 - P$ дуже близька до теоретичної максимально можливої [7]: D_{10} ($R = 5$ нм) $\approx 0,726$, D_{20} ($R = 10$ нм) $\approx 0,734$

Оскільки питома поверхня в шарі ZrO_2 — 10 більша, а також за кількістю частинок в шарі є очевидна перевага тому:

$$Q = \pm \frac{q_{10} - q_{20}}{2}. \quad (4)$$

Об'ємну густину заряду визначимо за формулою:

$$\rho_{\text{macro}_{10,20}} = \pm \frac{Q}{V_{10,20}} = \frac{3}{2h_{10,20}} \cdot \left((1 - P_{10}) \cdot \sigma_{10} \cdot \frac{h_{10}}{R_{10}} - (1 - P_{20}) \cdot \sigma_{20} \cdot \frac{H - h_{10}}{R_{20}} \right). \quad (5)$$

Визначення області просторового заряду H не є предметом дослідження цієї роботи, а подальші розрахунки ґрунтуються на припущенні, що $H = h_{10} + h_{20} = 500$ нм, поверхнева густина заряду частинок $\sigma_{10}, \sigma_{20} = 1$ мКл/м², а заряд, що розподілений в шарах частинок товщиною h_{10} і h_{20} складає $Q \approx 6 \cdot 10^{-10}$ Кл. Остання оцінка взята з припущення, що дана структура являє собою конденсатор, а потенціал між його обкладками ≈ 80 мВ.

Вираз для визначення товщини шару частинок порошку ZrO_2 — 10 в якій сконцентровано заряд Q

$$h_{10} = \frac{\frac{2 \cdot Q \cdot k \cdot \kappa}{(\pi \cdot d_{\text{bulk}})^2} + \frac{R_{20}^2 \cdot H \cdot \sigma_{20}}{(2 \cdot R_{20} + d_{20})^3}}{\frac{R_{10}^2 \cdot \sigma_{10}}{(2 \cdot R_{10} + d_{10})^3} + \frac{R_{20}^2 \cdot \sigma_{20}}{(2 \cdot R_{20} + d_{20})^3}} + (1 - k) \cdot \frac{\frac{R_{10}^2 \cdot \sigma_{10}}{(2 \cdot R_{10} + d_{10})^2} - \frac{R_{20}^2 \cdot \sigma_{20}}{(2 \cdot R_{20} + d_{20})^2}}{\frac{R_{10}^2 \cdot \sigma_{10}}{(2 \cdot R_{10} + d_{10})^3} + \frac{R_{20}^2 \cdot \sigma_{20}}{(2 \cdot R_{20} + d_{20})^3}}. \quad (6)$$

1.2. Чисельне моделювання

Для вирішення поставленої задачі була використана пробна версія програмного пакету COMSOL Multiphysics. Оскільки товщина примежового шару

$H = 0,5$ мкм $\ll 1$ мм, в модулі Geometry було побудовано модель не за розмірами всієї досліджуваної таблетки, $d_V = 1$ см, $h_V = 1$ мм, а тільки її внутрішньої частини висотою 1 мкм та в діаметрі 10 мкм. Модель розділена на 2 шари частинок товщиною визначеною за формулою (6) рис.(1).

Для внутрішньої області, в якій розподілена густина заряду побудовано блочно-неструктуровану тетраедральну сітку; для зовнішньої — структуровану прямокутну сітку, яка складається з 16041 елементів.

Вхідні параметри моделі, а саме густина зарядів визначається за формулою (5) для відповідного шару частинок. Граничні умови: 0В на поверхні шару частинок розміру 10 нм (верхня основа) та 100 мВ на поверхні шару частинок розміром 20 нм (нижня основа). При варіюванні пористості змінювалась величина заряду, тому потенціал на нижній основі пропорційно змінювався. Проекція індукції електричного поля на бічну сторону дорівнює нулю: $\vec{n} \cdot \vec{D} = 0$. Необхідне значення діелектричної проникності задається у конкретних областях згідно формулі (2) та обраному ступеню компактування.

Сумарна висота геометрії мікромоделі аналогічна макромоделі, проте складається з великого числа поверхонь частинок відповідно до об'єму моделі (66 нм $\times$ 66 нм $\times$ 1 мкм). Для внутрішньої області, в якій розміщені частинки побудовано неструктуровану тетраедральну сітку, для зовнішньої — структуровану прямокутну сітку яка складається з 622595 елементів. Поверхня частинок заряджена відповідно шару на величину $\sigma_{10,20}$, область між частинками заповнена густиною заряду

$$\rho_{\text{micro}} = \frac{q_{10} + q_{20}}{2(V_{\text{box}} - V_{\text{particles}})} \quad (7)$$

де $V_{\text{box}} = h_{10,20} \times 66$ нм $\times$ 66 нм — об'єм відповідного шару, $V_{\text{particles}} = 4/3 \cdot \pi \cdot R_{10,20}^3 \cdot N_{10,20}$ — об'єм який займають частинки. Аналогічно на бічній поверхні застосовується умова $\vec{n} \cdot \vec{D} = 0$ а згори та знизу відповідно прикладаються потенціал 0В та 100мВ.

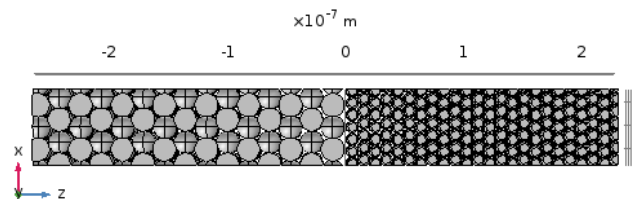


Рис. 2. Вигляд геометрії мікромоделі

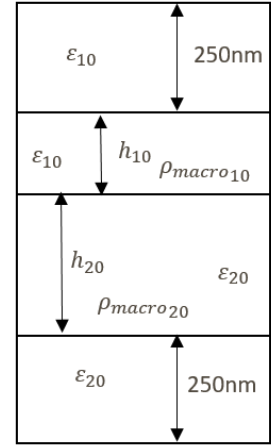


Рис. 1. Схема макромоделі

2. Результати та обговорення

Для початку отримаємо вигляд потенціального переходу в макроструктурі. Відповідно до (5), можна визначити густину заряду в ОПЗ залежно від пористості шару частинок, тобто $\rho = \rho(P_{10}, P_{20})$ -функція 2х змінних. Так само діелектрична провідність відповідного шару, згідно (2), залежить від пористості шару. Зважаючи на це, а також на можливі відмінності технологічного процесу виготовлення таких структур, доцільним є дослідити різницю потенціалів, яка встановлюється в структурі залежно від пористості виготовленого матеріалу.

Вибравши $d_{10} = d_{20} = 2$ нм (що відповідає $P_{10} = 0,58$, $P_{20} = 0,45$) з формули (6) отримаємо товщину шару частинок ZrO_2-10 в припущенні що вся товщина ОПЗ $H \approx 500$ нм, а заряд Q підбраний таким чином, щоб різниця потенціалів складала принаймні 100мВ. Вхідні параметри для моделі наведено в таблиці (1).

Табл. 1. Вхідні параметри макромоделі

Величина	ZrO_2-10	ZrO_2-20
R , нм	5	10
h , нм	232,59	267,41
n_z	24	15
ρ_{macro} , Кл/м ³	-32,8	28,6
ε	2,8	3,9
P	0,58	0,45

Переходячи до детального розгляду взаємодії на рівня частинок необхідно задати в міжчастинкову область густину заряду $\rho_{micro_{20}} = 426,81$ Кл/м³, $\rho_{micro_{10}} = 385,44$ Кл/м³, а заряд на поверхні, $\sigma_{20} = \sigma_{10} = -1$ мКл/м². Вигляд потенціалу по висоті переходу для мікро- і макромоделі показано на рис.(3)

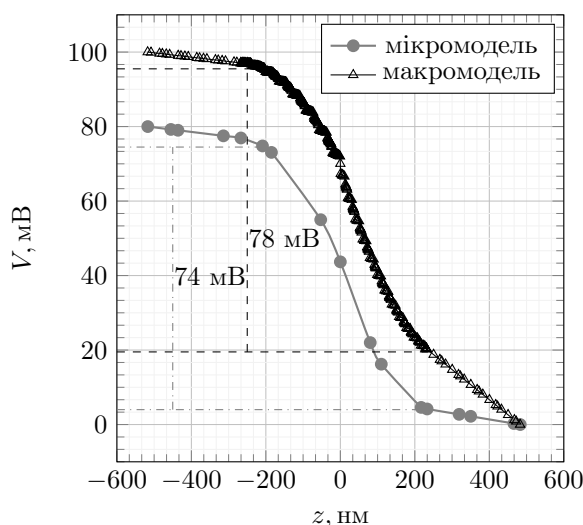


Рис. 3. Порівняння розподілу потенціалу по висоті моделі при усередненій густині заряду та детальному моделюванні поверхневого заряду

Як бачимо за абсолютною величиною спостерігається невеликий зсув, проте відносна різниця потенціалу по висоті структури збігається якщо заряд розподілений в просторі рівномірно (макромодель) та якщо розглядати негативний заряд на поверхні частинок і позитивний в просторі між ними (мікро-модель).

На рисунках (4),(5) зображено розподіл потенціалу при зміні пористості структур.

Як видно абсолютне значення потенціалу в мікромоделі збігається з отриманим в макромоделі лише в певному діапазоні пористості. Це може бути пов'язано впливом значної неомогенності заряду при мінімальних значеннях пористості. Натомість, якщо досліджувати перепади потенціалу по границях, де залежність потенціалу від висоти переходить від лінійного до нелінійного вигляду, то можна встановити певну лінійну залежність між цією різницею та відношенням щільності компактування шарів $\frac{D_{10}}{D_{20}} = \frac{1 - P_{10}}{1 - P_{20}}$.

Як бачимо залежність зображена на рис.(6) лінійна на виду $a + b \cdot x$, де коефіцієнти $a = -77,11 \pm 15,08$, $187,46 \pm 15,73$

Висновки

В роботі представлено результати моделювання електростатичного поля, яке утворюється внаслідок перерозподілу електричного заряду на поверхні шарів частинок ZrO_2 розміром 10, 20 нм та міжчастинковому просторі, після приведення цих шарів в контакт в одній зпресованій структурі.

Також була зроблена оцінка кількості частинок, яка теоретично може потрапити у обмежений простір пресованої структури, на основі якої отримано теоретичну залежність об'ємної густини заряду в ОПЗ від пористості пресованої структури. Моделювання було проведено двома способами: при розгляді рівномірного розподілу об'ємного заряду в шарах частинок, а також при нанесенні поверхневого заряду.

В припущенні що область просторового заряду утворена такою структурою складає 500нм, частинки в межах одного шару сферичні однакового розміру, а поверхневий заряд становить порядку декількох мКл/м² було отримано розподіл потенціалу в такій структурі для різних комбінацій пористості. Розбіжності абсолютного значення потенціалу при моделюванні двома способами збільшуються при зменшенні пористості структур, що свідчить про значну неомогенність заряду в таких структурах і неможливість розрахунку як шару з рівномірним зарядом для шарів частинок із пористістю 0,27. Перепад потенціалу отриманого бар'єру знаходиться в межах від 48 до 180 мВ

Перелік використаних джерел

1. Density functional theory calculations of the water interactions with ZrO_2 nanoparticles Y_2O_3 doped / Mekhrdod Subhoni, Kholmirzo Kholmurodov, Alek-

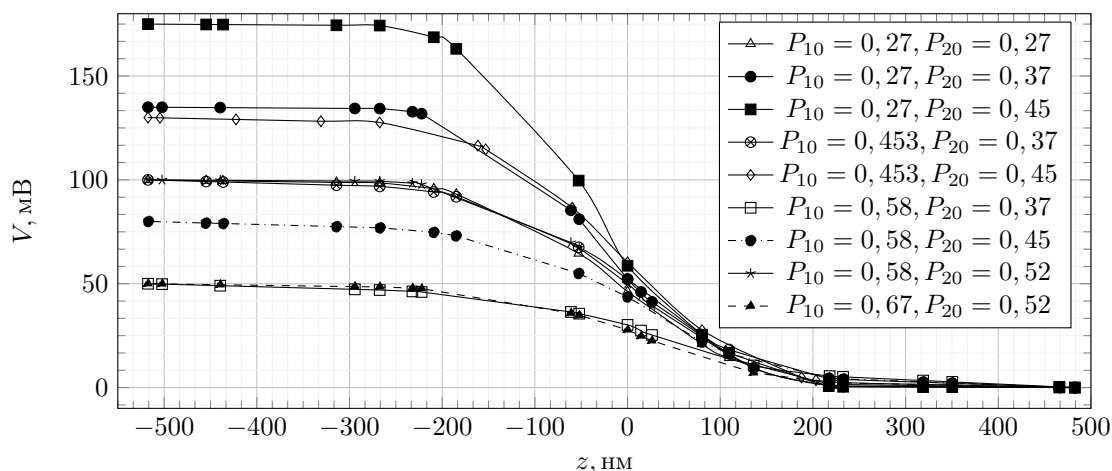


Рис. 4. Перепади потенціалу при різних комбінаціях пористості шарів частинок в макромоделі

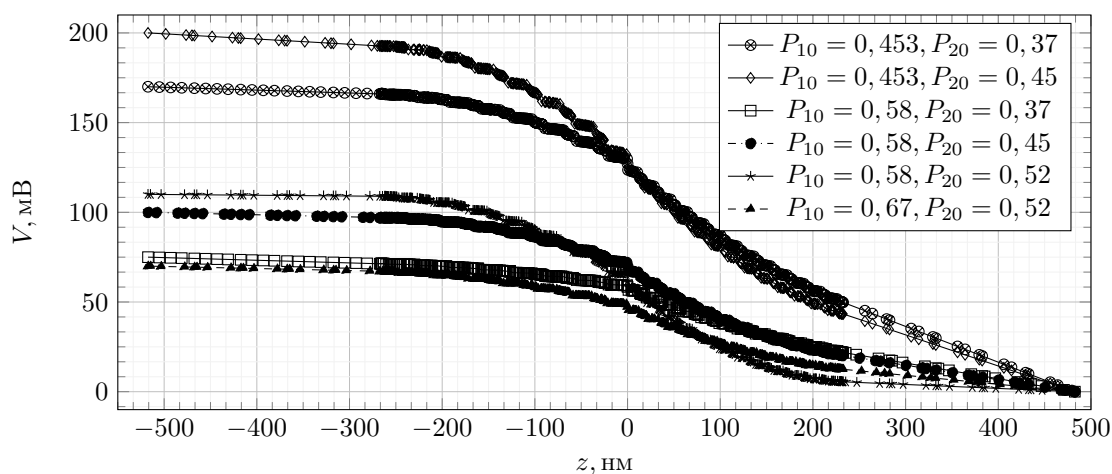


Рис. 5. Перепади потенціалу при різних комбінаціях пористості шарів частинок в мікромоделі

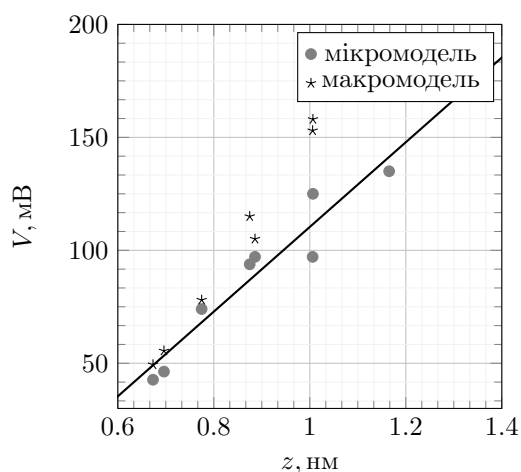


Рис. 6. Залежність перепаду потенціалу від відношення щільності компактування шарів частинок

- sandr Doroshkevich et al. // Journal of Physics: Conference Series. — 2018. — Vol. 994.
- Hydrogen Surface Reactions and Adsorption Studied on Y_2O_3 , YSZ, and ZrO_2 / Michaela Kogler, Eva-Maria Kock, Thomas Bielz et al. // J. Phys. Chem. — 2014. — Vol. 118, no. 16. — P. 8435–8444.
 - Nonequilibrium chemo-electronic conversion of wa-

ter on the nanosized YSZ: experiment and Molecular Dynamics modelling problem formulation / A. S. Doroshkevich, A. I. Lyubchyk, A. K. Islamov et al. // Journal of physics: conference series. — 2017. — Vol. 848, no. 1. — P. 12–21.

- A review on recent status and challenges of yttria stabilized zirconia modification to lowering the temperature of solid oxide fuel cells operation / Zakaria Zulfirdaus, Saiful Hasmady Abu Hassan, Norazuwana Shaari et al. // International Journal of Energy Research. — 2019. — Vol. 44, no. 2. — P. 631–650.
- High performance low-temperature solid oxide fuel cell with atomic layer deposited-yttria stabilized zirconia embedded thin film electrolyte / Seongkook Oha, Joonsuk Parkb, Jeong Woo Shina et al. // Journal of Materials Chemistry. — 2018. — Vol. 17, no. 6. — P. 7401–7408.
- ARora R. P. Dielectric Constant of Powders // Nature. — 1964. — Vol. 201. — P. 1018.
- C. Hales T. A proof of the Kepler conjecture // Annals of Mathematics. — 2005. — Vol. 162. — P. 1065–1185.