

АНИОННАЯ ВАКАНСИЯ В 001-ПЛАСТИНЕ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ DFT

Токий Н.В., Токий В.В., Гребенюк Н.А.

ГУ Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина, Донецк, Украина,
nvt1976@mail.ru

Первопринципные квантово-механические расчеты симметричных и асимметричных поверхностей пластин тетрагонального стабилизированного иттрием диоксида циркония вместе с экспериментальными исследованиями влияния на эти поверхности и их электрофизические свойства приповерхностной атмосферы привлекают внимание исследователей по настоящее время, например [1-5], в частности, в [5] начато теоретическое рассмотрение нового параметра управления электрофизическими свойствами тетрагонального иттрием стабилизированного диоксида циркония - одноосного сжатия в направлении 001, получены зависимости изменения полной энергии от положения иттрия в нормальном, сжатом и сверхсильно сжатом состояниях.

Целью настоящей работы является начать теоретическое рассмотрение еще одного дефекта, управляющего электрофизическими свойствами пластины тетрагонального иттрием стабилизированного диоксида циркония - анионной вакансии.

Для изучения анионной вакансии в тетрагональном диоксиде циркония нами была построена атомная модель ячейки пластины диоксида циркония. В качестве ячейки выбран прямоугольный параллелепипед с ребрами $\vec{a} \times \vec{b} \times \vec{c}$, длина которых составляет $a = b = 9.64728151559$ bohr, $c = 58.59655136769$ bohr (1 Bohr = 0.5291772108 Angstroms). Базисный вектор для ядра атома s в ячейке можно записать в виде $\vec{\tau}_s = \tau_a^s \vec{a} + \tau_b^s \vec{b} + \tau_c^s \vec{c}$. Ячейка для моделирования анионной вакансии тетрагонального диоксида циркония состоит из 41 атома (13 атомов циркония, 1 атом иттрия, 27 атомов кислорода).

Моделирование проведено в рамках теории функционала плотности (DFT) [6-8]. Мы использовали ABINIT [9] для реализации DFT [6], в приближении локальной плотности (LDA) для энергии обменной корреляции электронов, Troullier-Martins псевдопотенциал для Zr, O, Y, а энергии обрезания для плоских волн - 60 Ha. Моделирование было проведено на DFT уровне с помощью abinit-инструмента nanoHUB [10-12].

Почти все решеточные динамические свойства твердых тел могут быть получены из знаний о полной энергии (E_{tot}) твердых тел в зависимости от атомных позиций. (Термин "полная энергия", используемый здесь, относится к общей энергии системы замороженных ядер. Кинетической энергией ядер пренебрегали.)

Полная энергия кристалла в теории псевдопотенциалов выражена следующим образом:

$$E_{tot} = E_{kin} + E_{loc} + E_{nonloc} + E_{corr-core} + E_H + E_{xc} + E_{Ew}$$

где E_{kin} - кинетическая энергия валентных электронов.

Энергию взаимодействия валентных электронов с ионным остовом составляют:

E_{loc} - локальная,

E_{nonloc} - нелокальная и

$E_{corr-core}$ - энергия коррекции ионного остова.

Энергию взаимодействия валентных электронов между собой составляют:

E_H - Энергия Хартри валентных электронов и

E_{xc} - Обменно-корреляционная энергия валентных электронов.

Наконец классическая электростатическое кулоновское взаимодействие ионных остовов атомов ячейки друг с другом обозначена как E_{Ew} - энергия Эвальда.

Получены зависимости всех составляющих полной энергии ячейки с тетрагональной иттрием стабилизированной пластиной диоксида циркония для различных положений анионной вакансии, когда атом иттрия находится в центральном слое $(0.25a, 0.25b, 11/24c)$. Изменение полной энергии представлено на рисунке 1.

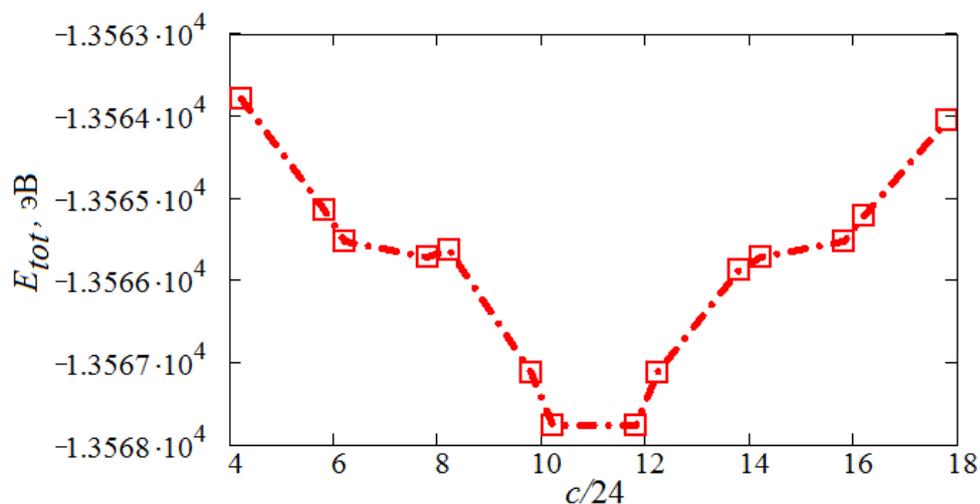


Рисунок 1 - Изменение полной энергии ячейки с тетрагональной пластиной диоксида циркония для различных положений анионной вакансии

Полученное распределение электронной плотности в ячейке с иттрием в середине пластины и различных положений анионной вакансии позволило рассчитать послойное распределение электронной плотности по направлению \vec{c} . На рисунке 2 представлено послойное распределение электронной плотности с анионной вакансией на поверхности пластины, когда атом кислорода отсутствует в положении $(0a, 0.5b, 4/24c)$, а атом иттрия находится в центральном слое $(0.25a, 0.25b, 11/24c)$.

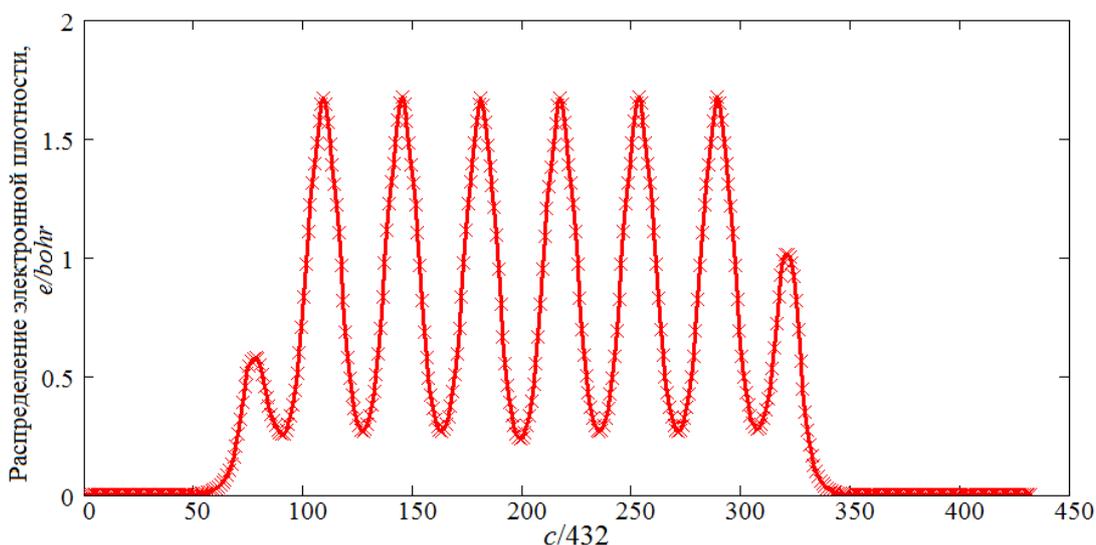


Рисунок 2 - Послойное распределение электронной плотности по направлению \vec{c} в ячейке с иттрием в середине пластины и анионной вакансией на ее поверхности

На рисунке 3 представлено послойное распределение электронной плотности по направлению \vec{c} в ячейке с иттрием в середине пластины $(0.25a, 0.25b, 11/24c)$ и анионной вакансией вблизи него $(0.5a, 0.5b, 11.796/24c)$.

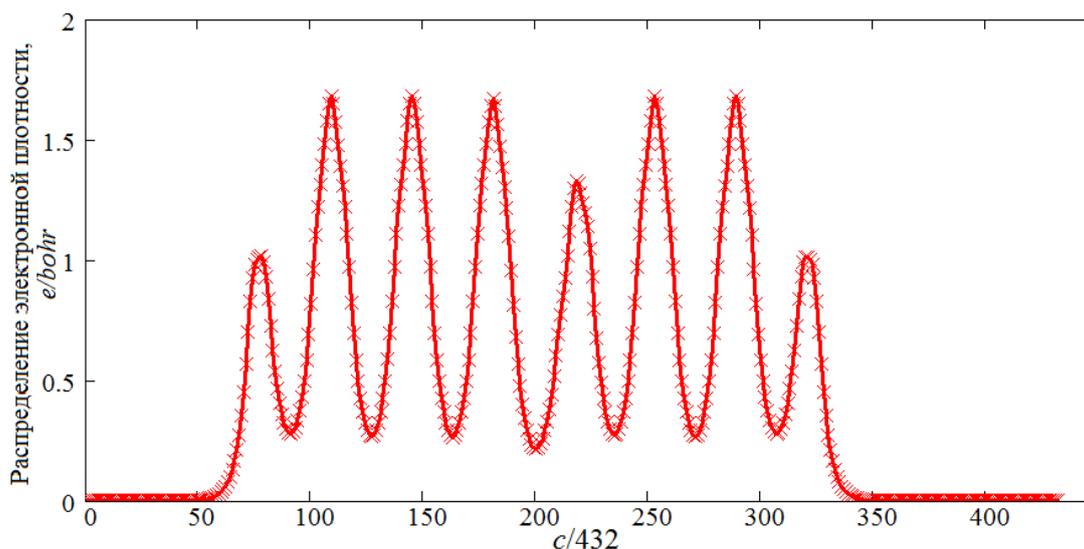


Рисунок 3 - Послойное распределение электронной плотности по направлению \vec{c} в ячейке с иттрием в середине пластины и анионной вакансией вблизи иттрия

Анализ полученных результатов свидетельствует, что наличие в пластине диоксида анионной вакансии, а также ее положение является эффективным параметром управления структурой и электрофизическими свойствами, что подтверждает выводы, полученные нами ранее [13,14] как в рамках упругого подхода, так и в квантовомеханических расчетах методом сильной связи.

Литература

1. Dominic T. Chaopradith, David O. Scanlon, Charles Richard Catlow// Journal of Physical Chemistry C 119 (39), pp. 22526(2015).
2. Andreas Eichler and Georg Kresse// Phys. Rev. B 69, 045402-1-17/(2004) DOI: 10.1103/PhysRevB.69.045402
3. T. Merle-Mejean P. Barberis S. Ben Othmane, F. Nardou and P. E. Quintard. // Journal of the European Ceramic Society 18 (11) 1579-1586(1998)
4. Dominik Eder, Reinhard Kramer// Phys. Chem. Chem. Phys., 4, 795(2002).
5. Н.А.Гребенюк, Н. В.Токий, В. В.Токий, А.И.Любчик// Сборник тезисов докладов «Современные проблемы гуманитарных и естественных наук». /Под ред. А.Д. Гладкой, Д.И. Измайловой – Донецк, ГО ВПО ДонНУЭТ имени Михаила Туган - Барановского, No3. – с. 26-28.(2017)
6. P. Hohenberg, W. Kohn// Phys. Rev. 136 (1964) 864B.
7. N.V.Tokiy, D.L.Savina, V.V. Tokiy// Тезисы международной конференции «Нано-биофизика: фундаментальные и прикладные аспекты». – Киев, 2011. – С. 157.
8. N.V.Tokiy, D.L.Savina, V.V.Tokiy// Materials of Mediterranean-East-Europe Meeting "Multifunctional Nanomaterials (NanoEuroMed 2011)".- Uzhgorod.-С.165-166.(2011)
9. <http://www.abinit.org>
10. Nanohub tools at <http://www.nanohub.org>.
11. Gerhard Klimeck et al, Computing in Science and Engineering, vol. 10, N 5, pp. 17-23, (2008).
12. Palaria, X. Wang, B. Haley, M Mannino, G. Klimeck, "ABINIT on nanoHUB".
13. Н.В. Токий, Б.И. Перекрёстов, Д.Л. Савина, И.А. Даниленко// ФТТ. 53, вып. 9, 1732 (2011).
14. Б.И. Перекрестов, В.В. Токий, Н.В. Токий, Г.К. Волкова// ФТТ. 56, вып. 4, 647 (2014).