

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЕФЕКТОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ, ДОПИРОВАННОГО АКЦЕПТОРОМ¹

© 2023 г. И. Риес*

Физический факультет, Технион ИТ, Хайфа, 3200003 Израиль

*e-mail: riess@technion.ac.il

Поступила в редакцию 11.07.2022 г.

После доработки 04.08.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Дана теоретическая интерпретация последних экспериментальных результатов по зависимости концентрации малых поляронов от парциального давления кислорода, $P(O_2)$ в мономолекулярном поверхностном слое допированного оксида церия. Проанализированы два разных типа экспериментальных условий. (1) Исследована полностью восстановленная поверхность $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9-\delta}$ и оценено взаимодействие в системе $[Ce^{3+}]_s - P(O_2)$. Экспериментальные данные объяснены возникновением металлоподобного поверхностного слоя, в первом приближении нейтрального, т.е., с пренебрежимо малым переходом заряда в объем. Поверхность становится металлоподобной потому, что внешние электроны на ионах Ce^{3+} , которые при низкой концентрации являются малыми поляронами, при высокой концентрации делокализуются. (2) Исследована поверхность $Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$. Экспериментальные данные, касающиеся взаимодействия $[Pr^{3+}]_s - P(O_2)$, объяснены образованием полупроводникового отрицательно заряженного мономолекулярного поверхностного слоя, образующего двойной слой с положительно заряженным объемом. Как в случае $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9-\delta}$, так и $Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$ зависимость концентрации поверхностных дефектов от $P(O_2)$ отличается от таковой в объеме.

Ключевые слова: поверхностные поляроны, двойной слой, восстановленный оксид церия, оксид церия, допированный Sm, оксид церия, допированный Pr, зависимость концентрации поверхностных дефектов от давления кислорода

DOI: 10.31857/S0424857023030118, EDN: HXGXWS

1. ВВЕДЕНИЕ

Концентрацию дефектов в мономолекулярном поверхностном слое материала трудно определить. Однако, недавние РФЭС-измерения на глубину всего 0.4 нм в применении к оксиду церия, допированному акцептором, позволили определить концентрацию дефектов в этом слое, как функцию парциального давления кислорода $P(O_2)$ [1–3]. Поскольку толщина мономолекулярного поверхностного слоя оксида церия равняется 0.34 нм, опубликованные экспериментальные данные можно отнести к концентрации дефектов в мономолекулярном слое у поверхности оксида. Сообщается о двух разных типах экспериментальных условий. В первом из них рассматривается полностью восстановленная поверхность ок-

сида церия, допированного примесью Sm, $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9-\delta}$ (SDC) и $[Ce^{3+}]_s$. Концентрацию ионов Ce^{3+} в поверхностном слое определяли, как функцию $P(O_2)$ [2]. В этом оксиде акцепторы формируют локализованный заряд Sm^{3+} . При низких $P(O_2)$ ионы “хозяина” Ce^{4+} восстанавливаются до Ce^{3+} . В другом эксперименте рассматривали оксид церия, допированный Pr, $Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$ (PCO), и $[Pr^{3+}]_s$. Концентрацию ионов Pr^{3+} в поверхностном слое также определяли, как функцию $P(O_2)$ [3]. В этом случае катион-допант Pr^{4+} в поверхностном слое восстанавливается до Pr^{3+} при относительно высоком давлении кислорода, при котором ионы “хозяина” Ce^{4+} не восстанавливаются. Восстановление Ce^{4+} до Ce^{3+} происходит при намного более низком давлении $P(O_2)$. Изменение условий эксперимента приводит к совершенно другим значениям в соотноше-

¹ По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

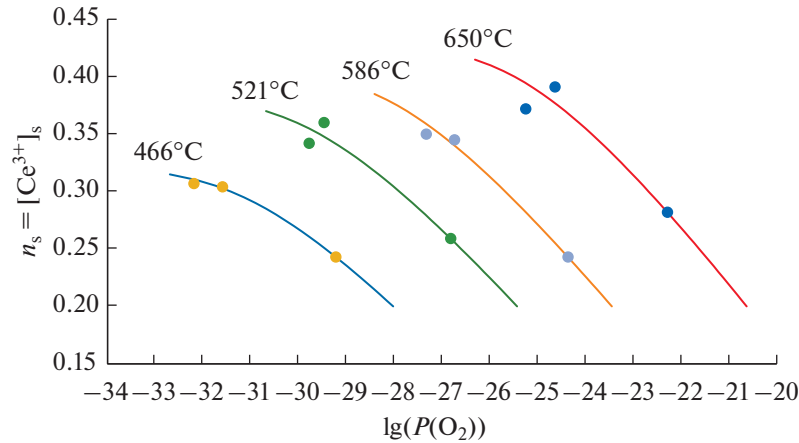


Рис. 1. Зависимость $[Ce^{3+}]_s$ от $P(O_2)$ на поверхности SDC. Сплошные линии – теория. ● – Экспериментальные точки [2].

ниях зависимости $[Ce^{3+}]_s$ от $P(O_2)$ и $[Pr^{3+}]_s$ от $P(O_2)$.

2. КОНЦЕНТРАЦИЯ Ce^{3+} В МОНОМОЛЕКУЛЯРНОМ ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9-x}$

В полностью восстановленном SDC поверхностная концентрация Ce^{3+} составляет долю ~ 0.3 от поверхностной концентрации катионов; остальные – это ионы Ce^{4+} и Sm^{3+} (их доля ~ 0.2). В этом случае малые поляроны (избыточный электрон на Ce^{3+} , который может перескакивать на соседний ион Ce^{4+}) делокализируются благодаря экранированию взаимодействия электрон–фонон [4], и поверхность можно рассматривать как металлическую [5]. В то время как заряды могут переноситься от поверхности в объем, теория говорит о том, что переносится (если переносится) лишь небольшая доля металлического заряда, так что поверхность можно рассматривать как нейтральную. Высокая степень восстановления также дает высокую концентрацию кислородных вакансий, $V_O^{\bullet\bullet}$. Объем CeO_2 [6] и CeO_2 , допированного Gd [7] (последний подобен SDC), представляет собой восстановленную кубическую гранецентрированную фазу, обозначаемую как α -фаза. Эта α -фаза способна выдержать лишь ограниченную концентрацию кислородных вакансий $V_{b, \max}$ ($\sim 10\%$ анионов), генерированных реакцией восстановления. При более высокой концентрации вакансий возникает новая фаза. Предполагается, что вышесказанное справедливо и для поверхностного слоя, как это имеет место в слоях, полученных эпитаксией, так что для восстановленной поверхности α -фазы принимается ограниченная концентрация вакансий, $V_{s, \max}$.

Решение уравнений для зависимости $[Ce^{3+}]_s$ – $P(O_2)$ при условии, что (а) кислород равновесно обменивается с окружающей средой, (б) поверхностный слой металлический, (в) поверхностный слой нейтрален и (г) при низком давлении кислорода $P(O_2)$ его хемосорбция ничтожно мала, дает [5]:

$$P(O_2)^{1/2} \frac{A_s + n_s}{2V_{s, \max} - A_s - n_s} e^{2n_s d_s / k T g_s} = K_s(T), \quad (1)$$

где $A_s = [Sm^{3+}]_s$ – концентрация акцепторов в поверхностном слое, $n_s = [Ce^{3+}]_s$ – поверхностная концентрация электронов (которые, как уже упоминалось, делокализованы на “металлической” поверхности) в единице объема, d_s – толщина поверхностного слоя, g_s – плотность состояний в зоне проводимости на единицу площади поверхности, k – постоянная Больцмана, T – температура, $K_s(T)$ – постоянная реакции восстановления.

Уравнение (1) дает очень слабую зависимость n_s от $P(O_2)$, грубо говоря, $n_s \propto P(O_2)^{-0.02}$. Эта слабая зависимость сильно отличается от зависимости концентрации электронов от $P(O_2)$ в нейтральном объеме, которая описывается соотношением: $n_b \propto P(O_2)^{-0.25}$. Рисунок 1 показывает фитинг теоретического расчета (уравнение (1)) и экспериментальных данных для поверхностного слоя. Этот фитинг дает поверхностную плотность состояний g_s [5],

$$g_s = 1.4 \times 10^{15} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}, \quad (2)$$

из которой можно получить эффективную массу электрона: $m_{\text{eff}, s} = 3.3 m_e$ (где m_e – масса свободного электрона). Значение поверхностной концентрации акцепторов определено как $A_s = 0.28$, что отличается от значения для объема, $A_b = 0.2$ (в единицах доли катионов). Величина $A_s = 0.28$ согласуется с экспериментом [2]. Как показано на

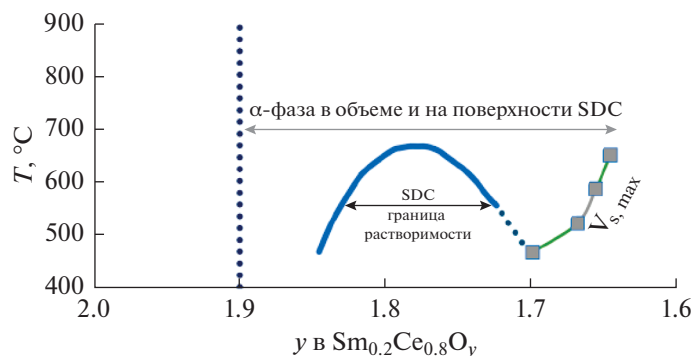


Рис. 2. Фазовая диаграмма восстановленной поверхности SDC [5].

рис. 2, значения $V_{s, \max}$ при четырех температурах дают границу α -фазы на восстановленной поверхности. Граница растворимости на рис. 2 взята для восстановленной α -фазы в объеме [5].

3. КОНЦЕНТРАЦИЯ Pr^{3+} В МОНОМОЛЕКУЛЯРНОМ ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$

В РСО поверхностная концентрация малых поляронов, т.е., электронов на Pr^{3+} , равняется доле катионов 0–0.1; эти электроны способны перескакивать лишь на ограниченное число соседних ионов Pr^{4+} , а не на гораздо большее число соседних ионов Ce^{4+} . Как результат, поверхность, как и объем, проявляет полупроводниковые свойства. Благодаря различию энергий межатомного взаимодействия на поверхности и в объеме, следует ожидать переноса заряда с поверхности в объем. Результаты, полученные для отрицательно заряженной поверхности, согласуются с экспериментом [8]. В этом случае пространственный заряд в объеме положителен. Этот пространственный заряд описывается уравнением Пуассона. Поскольку оксид в целом нейтрален, поверхностный заряд по величине равняется объемному пространственному заряду. Поскольку для аналитического решения уравнения для зависимости $[\text{Pr}^{3+}]_s - P(\text{O}_2)$ требуется лишь знание интегрального пространственного заряда, нет нужды детально решать уравнение распределения пространственного заряда, следовательно, не требуется проводить двойное интегрирование уравнения Пуассона. Решение уравнений для зависимости $[\text{Pr}^{3+}]_s - P(\text{O}_2)$ при условиях, что (а) кислород равновесно обменивается с окружающей средой, (б) взаимодействие $\text{Pr}-\text{Pr}$ ничтожно мало, (в) поверхностный слой заряжен отрицательно, образуя двойной слой с положительно заряженным объемом, и (г) хемосорбция кислорода ничтожно мала (из-

за того, что в РФЭС-измерениях применяется сверхвысокий вакуум) дает [8]:

$$P_s^4 = e^{f_s \delta_s / kT} K_s(T) (P_{0,s} - P_s)^2 P(\text{O}_2)^{-1/2}, \quad (3)$$

где $P_s = [\text{Pr}^{3+}]_s$ в обозначениях Крегера–Винка равняется $[\text{Pr}'_{\text{Ce}}]_s$. $P_{0,s}$ – полная концентрация ионов Pr на поверхности, в то время как в состояниях ионизации 4+ или 3+ находится номинально 10% катионов, $K_s(T)$ – константа, пропорциональная константе реакции восстановления для стехиометрической поверхности, δ_s – отклонение от стехиометрии в поверхностном слое, и $f_s \delta_s$ – изменение энтальпии восстановления ΔH_s^0 с ростом нестехиометрии поверхности, как это было показано для объема [9]:

$$\Delta H_s^0(\delta_s) = \Delta H_s^0(0) + f_s \delta_s. \quad (4)$$

На рис. 3 показан фитинг теории (уравнение (2)) и экспериментальных результатов [3]. Он дает $f_s = 0$ и долю катионов $P_{0,s} = 0.105$, что близко к номинальному значению 0.1. Исчезновение f_s указывает на то, что энтальпия поверхностного восстановления не чувствительна к изменениям стехиометрии в интервале $0 < \delta_s < 0.05$ при температуре эксперимента 450°C. Это может быть вызвано более низкой энергией реакции поверхностных дефектов и повышенным дефектообразованием из-за разупорядочения, не зависящего от нарушений стехиометрии. Предельное уравнение для высокого давления кислорода ($P_s \ll P_{0,s}$) таково: $P_s = [\text{Pr}^{3+}]_s \propto P(\text{O}_2)^{-1/8}$.

На рис. 3 также показано, что концентрация ионов Pr^{3+} в нейтральном объеме, как функция $P(\text{O}_2)$, отличается от случая поверхности: она дается уравнением

$$P_b^3 = 2e^{f_b \delta_b} K_b(T) (P_{0,b} - P_b)^2 P(\text{O}_2)^{-1/2}, \quad (5)$$

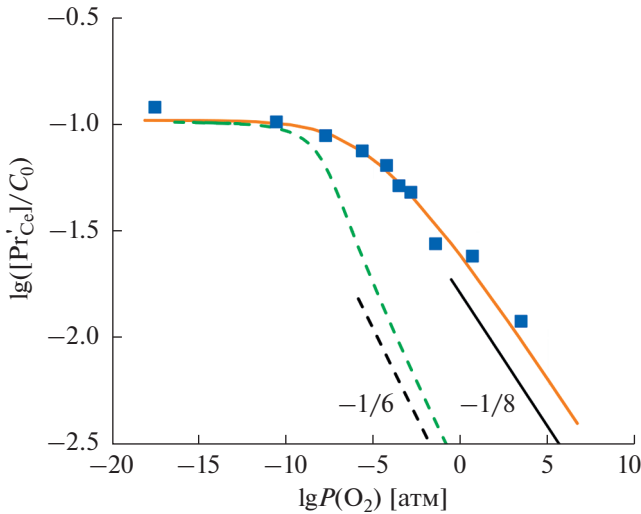


Рис. 3. Зависимость $[Pr^{3+}] = [Pr'_{Ce}]$ от $P(O_2)$ в PCO. Сплошные линии – поверхность, пунктир – объем. ■ – экспериментальные точки при 450°C [3].

где $P_b = [Pr^{3+}]_b = [Pr'_{Ce}]_b$, а нижним индексом “b” обозначены параметры нейтрального объема, т.е., лежащего за пределами области пространственного заряда. Уравнение (5) применяется при $f_b = -6 \text{ эВ}/\delta_b$ и $P_{0,b} = 0.103$. Предельное уравнение для высокого давления кислорода таково: $[Pr^{3+}]_b \propto P(O_2)^{-1/6}$ [3].

Различие между поверхностью и объемом состоит прежде всего в асимптотическом поведении на предельно высоких $P(O_2)$: $[Pr^{3+}]_s \propto P(O_2)^{-1/8}$ для поверхностного слоя, в сравнении с формулой $[Pr^{3+}]_b \propto P(O_2)^{-1/6}$ для объема. К тому же концентрация восстановленных ионов Pr^{3+} у поверхности сохраняется при более высоких $P(O_2)$, чем в объеме. Это объясняется более слабыми связями в поверхностном слое, обеспечивая потерю кислорода, поэтому-то концентрация восстановленных ионов Pr^{3+} у поверхности и сохраняется при более высоких $P(O_2)$, чем в объеме.

В экспериментах работы [3] давление кислорода в поверхностном слое контролировали электрохимическим методом; оно достигало 10^{-5} атм. Давление кислорода в газовой фазе задавалось условиями РФЭС-измерений, а они проводились в сверхвысоком вакууме. Это показывает, что поверхность не находится в равновесии с окружающей средой. Она находится в равновесии только с объемом.

В отличие от случая SDC, в PCO концентрация допанта на поверхности и в объеме одинакова (~10% катионов). Это может быть результатом

метода, примененного при создании слоя PCO, – импульсного лазерного осаждения на подложке при 750°C, с последующим тестированием при 450°C [3]. О применении отжига не сообщалось. В случае SDC допированный оксид также готовили методом импульсного лазерного осаждения на подложку, на этот раз при 650°C, но затем следовал отжиг при 650°C в течение 1 ч [2]. Очевидно, отжиг приводил к различию концентраций в объеме и на поверхности.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зависимости от давления кислорода концентраций дефектов – Ce^{3+} в $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9-\delta}$ (SDC) и Pr^{3+} в $Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$ (PCO) – в мономолекулярном поверхностном слое и в объеме сильно различаются. Поверхность SDC становится сильно восстановленной при относительно высоких $P(O_2)$, при которых объем SDC восстановлен не очень сильно. На сильно восстановленной поверхности SDC экспериментальная зависимость $[Ce^{3+}]_s - P(O_2)$ [2] объясняется тем, что “металлизированная” поверхность приблизительно нейтральна. Избыточный электрон на $Ce^{3+} = Ce'_{Ce}$, сгенерированный восстановлением катиона-хозяина Ce^{4+} , делокализуется при высокой концентрации на восстановленной поверхности. Из-за металлизации поверхности зависимость $[Ce^{3+}]_s - P(O_2)$ очень слабая.

Фитинг теоретических расчетов и экспериментальных данных для SDC дает представление о ряде параметров [5]. (1) Концентрация акцептора Sm^{3+} на поверхности (доля катионов 0.28) выше, чем в объеме (0.2) (что подтверждается экспериментально). Следующие параметры доступны для экспериментального определения: (2) поверхность металлизирована, (3) поверхность нейтральна, (4) плотность электронных состояний на единицу энергии и в единицу площади поверхности равняется $g_s = 1.4 \times 10^{15} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$, (5) эффективная масса электрона равняется $m_{\text{eff},s} = 3.3m_e$, (6) восстановленная поверхность представляет собой кубическую гранецентрированную α -фазу с предельно высокой концентрацией вакансий $V_{s,\text{max}}$, (7) хотя диаграмма восстановленной α -фазы и похожа на диаграмму объема, но реализуется она при гораздо более высоком давлении кислорода, чем в объеме.

В случае PCO при рассматриваемых относительно высоких $P(O_2)$ катионы “хозяина” Ce^{4+} устойчивы, в то время как ионы допанта Pr^{4+} восстанавливаются до Pr^{3+} . Экспериментальные соотношения для поверхности [3] объясняются [8] полупроводниковым характером поверхности и объема и переносом заряда с поверхности в объем с образованием двойного слоя, в котором поверх-

ность заряжена отрицательно. Для теоретического расчета требуется только частное решение уравнения Пуассона для пространственного заряда в объеме. Соотношение для зависимости $[Pr^{3+}]_s - P(O_2)$ на поверхности отличается от такового $[Pr^{3+}]_b - P(O_2)$ в объеме; пределы для высоких $P(O_2)$ также различны. Ионы Pr^{3+} на поверхности сохраняются при более высоких $P(O_2)$, чем в объеме, благодаря более низкой энергии образования, чем в объеме [3]. При описанных условиях эксперимента энтальпия восстановления поверхности РСО не чувствительна к отклонениям от стехиометрии, в отличие от энтальпии восстановления объема, которая при отклонениях от стехиометрии снижается.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана институтом Технион, грант № 2023320.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Oswald, S., *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, 2013. March 15.
- Chueh, W.C., McDaniel, A.H., Grass, M.E., Hao, Y., Jabeen, N., Liu, Z., S. Haile, M., McCarty, K.F., Bluhm, H., and El Gabaly, F., Highly Enhanced Concentration and Stability of Reactive Ce^{3+} on Doped CeO_2 Surface Revealed in Operando, *Chem. Mater.*, 2012, vol. 24, p. 1876.
- Lu, Q., Vardar, G., Jansen, M., Bishop, S.R., Waluyo, I., Tuller, H.L., and Yildiz, B., Surface Defect Chemistry and Electronic Structure of $Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$ Revealed in Operando, *Chem. Mater.*, 2018, vol. 30, p. 2600.
- Devreese, J.T. and Peeters, F.M., *Electron-phonon interaction in two-dimensional systems: polaron effects and screening*, in: *Phys. Two-Dimensional Electron Gas*, Springer USA, 1987, p. 131–182.
- Riess, I., Analysis of point defect concentrations in highly reduced, monomolecular surface layer of doped ceria, *Solid State Ionics*, 2021, vol. 373, p. 115791.
- Ricken, M., Nölting, J., and Riess, I., Specific Heat and Phase Diagram of Non Stoichiometric Ceria ($CeO_{2-\delta}$), *J. Solid State Chem.*, 1984, vol. 54, p. 89.
- Stelzer, N., Nölting, J., and Riess, I., Phase Diagram of Nonstoichiometric 10 mol. % Gd_2O_3 Doped Cerium Oxide Determined from Specific Heat Measurements, *J. Solid State Chem.*, 1995, vol. 117, p. 392.
- Riess, I., Analysis of the unique dependence on oxygen pressure of Pr^{3+} concentration in the surface of Pr doped ceria, *Solid State Ionics*, 2022, vol. 380, p. 115899.
- Chatzichristodoulou, C. and Hendriksen, P.V., Analysis of the unique dependence on oxygen pressure of Pr^{3+} concentration in the surface of Pr doped ceria, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. B481.