



2. Авт. свид. №534624. Способ изготовления пьезоэлектрических преобразователей / Колмогоров В.Н., Пащенко Г.Ф. // Бюл. ОИПОТЗ. 1976. №43. С.162.
3. Горбунов А.И., Лыков Ю.И. Влияние амплитудно-частотной характеристики объекта на спектральные характеристики сигналов акустической эмиссии // Дефектоскопия. 1986. №9. С. 39-45.
4. Авт. свид. №1527577. Способ обнаружения развивающихся трещин / Лыков Ю.И., Овчарук В.Н. // Бюл. ОИПОТЗ. 1989. №45.
5. Крамер Г. Математические методы статистики. М.: Мир, 1975.

УДК 548.571

© 2004 г. **А.Н. Чибисов**

(Амурский государственный университет, Благовещенск),

В.Г. Заводинский, д-р физ.-мат. наук

(Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, Хабаровск)

КОМПЬЮТЕРНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ¹

Методом функционала плотности и методом псевдопотенциала рассчитана равновесная атомная и электронная структура стехиометрических наночастиц ZrO_2 с размерами около 1 нм. Выявлено, что частицы с кубической симметрией более стабильны, чем с тетрагональной. Электронная структура наночастиц содержит энергетическую щель на уровне Ферми.

Введение

Диоксид циркония (ZrO_2) интересен как керамический материал, обладающий полезными оптическими, электрическими, термическими, прочностными и другими свойствами. При температурах ниже 1400 °К термодинамически устойчивой является моноклинная фаза (m) чистого диоксида циркония. От 1400 до 2570 °К диоксид циркония существует в тетрагональной фазе (t), а выше 2570 °К вплоть до точки плавления (2980 °К)

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 040297000) и Дальневосточного отделения Российской Академии наук (грант 04-2-1-00-010).

он является кубическим (*c*) [1, 2].

Фактически и тетрагональная, и моноклинная фазы могут быть представлены как производные от кубической фазы, которая имеет структуру флюорита. Как показывают эксперименты [3] и расчеты [4], тетрагональная фаза образуется из кубической путем специфической перестройки (дисторсии) кислородной кубической подрешетки (при которой одна половина атомов кислорода смещается относительно другой) и удлинения элементарной ячейки в направлении смещения атомов кислорода. Моноклинная фаза образуется из тетрагональной путем сдвиговой деформации всей элементарной ячейки с некоторым изменением длин ее сторон.

Кубическая фаза может быть стабилизирована (частично или полностью) введением таких добавок как Mg, Ca, Fe, Y и т.д., однако примесная стабилизация сопровождается появлением в ZrO_2 большого количества кислородных вакансий, что ведет к резкому увеличению его ионной электропроводности. Одним из путей к созданию стабильной диэлектрической керамики на основе именно высокотемпературных фаз диоксида циркония является формирование ее из наночастиц. В последние несколько лет появились работы по формированию стабильных тонких пленок и наночастиц из чистого (нелегированного) диоксида циркония с тетрагональной [5 – 10] и кубической [11, 12] структурой. Недавно показано (экспериментально и теоретически) [13], что фазовый переход "тетрагональная – кубическая фаза" происходит при размере частиц около двух нанометров. Однако теоретические результаты этого исследования получены без учета релаксации атомной структуры наночастиц (т.е. относятся к неравновесным состояниям), поэтому их достоверность нельзя признать достаточной.

Цель нашей работы состоит в том, чтобы с помощью компьютерного моделирования на основе квантово-механического подхода выяснить причины стабильности наночастиц ZrO_2 с кубической структурой и уточнить энергетику и атомную структуру наночастиц с тетрагональной и кубической симметрией.

Метод и детали вычислений

Расчеты велись с использованием программного пакета FHI96MD [14] построенного на основе теории функционала электронной плотности (DFT) [15,16], методе псевдопотенциала и базисе плоских волн. Данный пакет представляет собой эффективный инструмент для проведения полноразмерных расчетов многоатомных систем (молекулы, кристаллы, дефекты в кристаллах, поверхности) для широкого класса материалов и был ранее использован для моделирования объемного диоксида циркония [17]. Для вычисления обменной и корреляционной энергии использовалось градиентное приближение в форме, предложенной Педью и Вэнгом (Pegdew, Wang: PW91) [18]. Псевдопотенциалы конструировались по методике Труллера-Мартинса (Troullier, Martins) [19] с помощью программы

FN198PP [20]; они были испытаны на отсутствие ложных состояний [ghost states] и проверены на способность воспроизвести основные решеточные характеристики объемных материалов (постоянную решетки и модуль упругости).

Энергия обрезания набора плоских волн взята равной 44 ридберг. Поскольку вычисления проводились на типовых персональных компьютерах с ограниченными техническими возможностями, максимальный размер изученных наночастиц составлял около 1 нм. При вычислении полной энергии наночастиц использовалась одна k -точка (0; 0; 0) зоны Бриллюэна.

Результаты и обсуждение

В отличие от работы [13] мы сосредоточили внимание на изучении стехиометрических частиц диоксида циркония, поскольку (как показали предварительные расчеты [21]) стехиометрические частицы более выгодны энергетически по сравнению с нестехиометрическими и к тому же обладают диэлектрической электронной структурой, т.е. в их энергетическом спектре имеется запрещенная зона, отделяющая заполненные состояния от незаполненных.

Для анализа равновесной геометрии и энергетики наночастиц нами были выбраны частицы Zr_6O_{12} , $Zr_{10}O_{20}$ и $Zr_{14}O_{28}$, являющиеся фрагментами объемной решетки кубического диоксида циркония (рис. 1). На рис. 1 приняты обозначения: белые кружки – атомы циркония; черные – атомы кислорода; на примере частицы Zr_6O_{12} пунктиром показана элементарная ячейка, соответствующая изначально (при $a = b = c$ и $\alpha = 90^\circ$) кубической фазе.

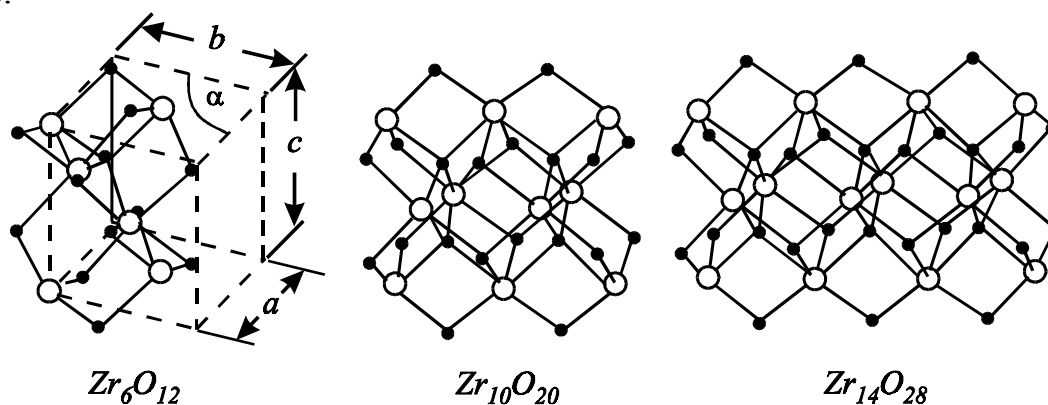


Рис. 1. Наночастицы Zr_6O_{12} , $Zr_{10}O_{20}$ и $Zr_{14}O_{28}$.

Начальные позиции атомов в этих частицах соответствовали кубической фазе, однако симметрия частиц кубической не являлась. Симметрия данных частиц есть симметрия прямоугольного параллелепипеда, боковые поверхности которого ортогональны его основаниям, поэтому было естественно ожидать, что их внутренняя равновесная геометрия (т.е. соотношение между межатомными расстояниями в различных направлениях) бу-

дет отражать ту же самую симметрию: т.е. изменится от кубической к тетрагональной. В принципе, возможен и переход к моноклинной симметрии, если таковая более выгодна энергетически. Расчеты показали, что соотношения $a = b = c$ и $\alpha = 90^\circ$, характерные для кубической фазы, не сохраняются, когда атомная геометрия частиц Zr_6O_{12} , $Zr_{10}O_{20}$ и $Zr_{14}O_{28}$ приходит в равновесие. Самая малая частица (Zr_6O_{12}) сохраняет параметр c близким к a и b ($a = b = 0.487$ нм, $c = 0.488$ нм; $c/a=1.002$), однако угол α возрастает до 100° и основание ячейки-параллелепипеда трансформируется от квадрата к ромбу. Равенство $a = b$ сохраняется и для частиц $Zr_{10}O_{20}$ и $Zr_{14}O_{28}$, однако параметр c возрастает, а угол α уменьшается.

Таблица 1

	Zr_6O_{12}	$Zr_{10}O_{20}$	$Zr_{14}O_{28}$	Объемный ZrO_2 (тетрагональный)
a , нм	0.487	0.488	0.492	0.505
b , нм	0.488	0.488	0.492	0.505
c/a	1.002	1.018	1.023	1.026
α , °	100	96	92	90
Размеры частицы, нм×нм×нм	0.32×0.37×0.78	0.68×0.35×0.75	0.99×0.36×0.76	

В табл. 1 приведены значения геометрических параметров частиц Zr_6O_{12} , $Zr_{10}O_{20}$ и $Zr_{14}O_{28}$ в сравнении с экспериментальными для объемной тетрагональной фазы. Параметры частиц $Zr_{10}O_{20}$ и $Zr_{14}O_{28}$ усреднены, поскольку внутри частицы и на ее краях их значения несколько различаются. Из таблицы видно, что параметры данных наночастиц по мере роста размеров частиц приближаются к величинам, характерным для тетрагональной фазы. Характерно, что во всех случаях боковые поверхности ячеек-параллелепипедов остаются ортогональными к их основаниям, т.е. нет тенденции к возникновению моноклинной симметрии.

Как мы уже отмечали, нет ничего удивительного в том, что в равновесных частицах Zr_6O_{12} , $Zr_{10}O_{20}$ и $Zr_{14}O_{28}$ не наблюдается соотношений между геометрическими параметрами, характерных для кубической фазы, поскольку симметрия этих частиц изначально некубическая. Для того, чтобы более уверенно говорить о закономерностях переходов между кубической и некубическими фазами, следует изучить релаксацию наночастиц, стартовая геометрия которых является кубической. В качестве такой частицы нами была выбрана частица $Zr_{19}O_{38}$, атомная схема которой представлена на рис. 2. Это минимальная стехиометрическая частица с кубической симметрией, какую можно построить для диоксида циркония. К сожалению, она же является и максимальной, какая могла быть изучена с помощью имевшихся в нашем распоряжении технических средств (типовые персональные компьютеры). На рис. 2 приняты следующие обозначения: белыми кружками обозначены атомы циркония, находящиеся в позициях, характерных для объемного ZrO_2 ; черные кружки – атомы кислоро-

да; серые кружки – атомы циркония, добавленные для насыщения связей наружных атомов кислорода. Для соблюдения стехиометрии к этим дополнительным атомам циркония добавлено по одному атому кислорода.

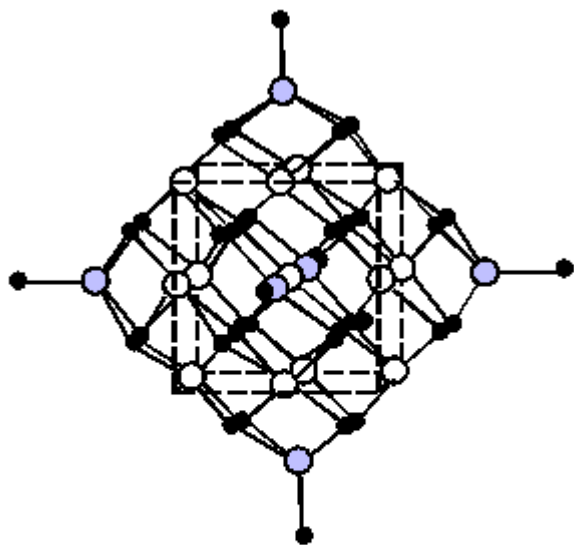


Рис. 2. Атомная схема релаксированной наночастицы $Zr_{19}O_{38}$.

Пунктиром показана кубическая ячейка со стороной a .

Частица $Zr_{19}O_{38}$ была получена вырезанием кластера $Zr_{13}O_{32}$ из решетки кубического диоксида циркония и добавлением к нему шести атомов циркония и шести атомов кислорода. Необходимость добавления атомов циркония и кислорода обусловлена двумя причинами. Во-первых, при этом частица становится стехиометрической и ее электронная структура обретает диэлектрический характер (появляется энергетическая щель на уровне Ферми). Во-вторых, энергия связи (на атом) понижается, и данная частица (с кубической сим-

метрией) становится более стабильной, чем описанные выше частицы Zr_6O_{12} , $Zr_{10}O_{20}$ и $Zr_{14}O_{28}$, геометрия которых стремится к геометрии тетрагональной фазы.

Проведенная оптимизация геометрии показала, что симметрия частицы $Zr_{19}O_{38}$ остается кубоподобной после ее полной релаксации. Параметр a (длина ребра куба) оказывается равным 0.505 нм, что совпадает с экспериментальным значением постоянной кубической решетки.

В табл. 2 приведены величины энергии связи E_b (на единицу ZrO_2) и ширины энергетической щели E_g для изученных нами наночастиц диоксида циркония.

Таблица 2

	Тетрагональноподобная геометрия			Кубоподобная	Объемный ZrO_2 , расчет	
	Zr_6O_{12}	$Zr_{10}O_{20}$	$Zr_{14}O_{28}$		$Zr_{19}O_{38}$	наш
E_b , эВ	-23.09	-23.49	-23.81	-24.15	-25.91	-26.20
E_g , эВ	2.5	2.7	2.6	1.5	3.5	3.07

Из сопоставления данных, приведенных в табл. 2, видно, что наночастица с кубической геометрией энергетически более выгодна, чем частицы, геометрия которых близка к тетраэдрической. Однако энергетическая щель у частиц Zr_6O_{12} , $Zr_{10}O_{20}$ и $Zr_{14}O_{28}$ шире, чем у частицы $Zr_{19}O_{38}$: по-видимому, здесь сказывается то, что частицы Zr_6O_{12} , $Zr_{10}O_{20}$ и $Zr_{14}O_{28}$ являются почти неискаженными фрагментами объемной решетки диоксида циркония и насыщение валентных связей в них близко к идеальному. Час-

тица же $Zr_{19}O_{38}$, как отмечалось, содержит краевые атомы (Zr и O), позиции которых не характерны для массивного материала, т.е. не отвечают оптимальному насыщению связей.

Отметим, что позиции атомов кислорода в частице $Zr_{19}O_{38}$ не соответствуют в точности идеальным кубическим позициям, поэтому при их отклонении от положений равновесия не возникает тенденции кислородной подсистемы к дисторсии. Другими словами, небольшое искажение кубической симметрии, вызванное размерным эффектом, стабилизирует кубоподобную симметрию наночастицы без введения в нее примесей.

Расчетные величины энергетической щели (даже для массивного ZrO_2) значительно меньше экспериментального значения 6 эВ [23]. Это общая проблема для расчетов, основанных на одночастичном приближении (см. [22]). Как показано в работе [24], лишь учет многочастичных эффектов позволяет получить хорошее согласие с экспериментом.

Заключение

На основе теории функционала плотности и метода псевдопотенциала изучена равновесная атомная структура наночастиц диоксида циркония с размерами около 1 нм. Показано, что частицы с кубической геометрией более стабильны, чем частицы с тетрагональной геометрией. Электронный спектр всех изученных наночастиц содержит энергетическую щель на уровне Ферми.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Aldebert R., Traverse J.P.* J. Am. Ceram. Soc. 1985. V.68. P.34.
2. *Ackermann R.J., Garg S.P., Rauth E.G.* J. Am. Ceram. Soc. 1977. V.60. P.341.
3. *Teufer G.* Acta Crystallogr. 1962. V.15. P.1187.
4. *Jansen H.J.F., Gardner J.A.* Physica B+C, 1988. V.150. P.10.
5. *Ji Z.-Q., Rigsbee J.M.* J. Am. Ceram. Soc. 2001. V.84. P.2841.
6. *Igawa N., Ishii Y.* J. Am. Ceram. Soc. 2001. V.84. P.1169.
7. *Bouvier P., Djurado E., Ritter C., Dianoux A.J., Lucazeau G.* Int. J. Inorg. Mater. 2001. V.3. P.647.
8. *Wu N.-L., Wu T.-F., Rusakova I.A.* J. Mater. Res. 2001. V.16. P.666.
9. *Nguyen T., Djurado E.* Solid State Ionics 2001. V.138. P.191.
10. *Gómez R., Lopez T., Bokhimi X., Muñoz E., Boldú J.L., Novaro O.* J. Sol-Gel. Sci. Technol. 1998. V.11. P.309.
11. *Roy S., Ghose J.* J. Mater. Res. Bull. 2000. V.35. P.1195.
12. *Martin U., Boysen H., Frey F.* Acta Crystallogr., Sect. B, 1993. V.49. P.400.
13. *Tsunekawa S., Ito S., Kawazoe Y., Wang J.-T.* Critical Size of the Phase Transition from Cubic to Tetragonal in Pure Zirconia Nanoparticles. Nano Lett. 2003. V.3(7). P.871–875.
14. *Bockstedte M., Kley A., Neugebauer J., Scheffler M.* Density-functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and *ab initio* molecular dynamics. // Comp. Phys. Commun. 107, 187 (1997).
15. *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous Electron Gas. // Phys. Rev. 136. B864 (1964).

16. *Kohn W., Sham L.J.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* 140 A. 1133 (1965).
17. *Заводинский В.Г.* О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония // *ФТТ* 46, 3. С. 441. 2004.
18. *Perdew J. P., Wang Y.* *Phys. Rev. B*, V. 33. 1986. P.8800.
19. *Troullier N., Martins J.L.* *Phys. Rev. B*, 1991. V. 43. P.1993.
20. *Fuchs M., Scheffler M.* *Comp. Phys. Commun.* 1999. V. 119. P.67.
21. *Заводинский В.Г., Чибисов А.Н.* Изучение атомной и электронной структуры стехиометрических наночастиц диоксида циркония. VIII рег. конф. ПДММ, Владивосток. 2004.
22. *Jomard G., Petit T., Pasturel A., Magaud L., Kresse G., Hafner J.* First principles calculations to describe zirconia pseudopolymorphs. *Phys. Rev. B* 59, 1999, P.4044-4052.
23. *French R.H., Glass S.J., Ohuchi F.S., Xu Y.-N., Ching W.Y.* *Phys. Rev. B* 49, 5133 (1994).
24. *Králík B., Chang E.K., Louie S.G.* Structural properties and quasiparticle band structure of zirconia, *Phys. Rev. B* 57, 1998, P.7027-7036.

Статья представлена к публикации членом редколлегии Е.С. Астаповой.