

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ МАЛЫХ НАНОЧАСТИЦ С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ<sup>1</sup>

Заводинский В.Г., Чибисов А.Н.\* , Гниденко А. А., Алейникова М.А.

*Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия*

*\*Амурский государственный университет, г. Благовещенск, Россия*

### РЕЗЮМЕ

С помощью квантово-механического компьютерного моделирования (теория функционала электронной плотности и метод псевдопотенциала) исследована реакция малых наночастиц алюминия (от 2 до 13 атомов), кремния (от 5 до 18) и диоксида циркония (от 18 до 30) на растяжение и сжатие. Выявлено, что величина модуля упругости наночастиц, как правило, в несколько раз превышает соответствующие значения для массивного материала. При увеличении числа атомов в наночастице модуль упругости ведет себя по-разному для частиц с различными типами межатомной связи. В случае кремния его величина быстро стремится к значению, характерному для массивного материала; в случае диоксида циркония – практически не изменяется; в случае алюминия – зависимость модуля упругости от размера наночастицы немонотонная и определяется геометрией частицы.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние 10-15 лет наночастицы различных материалов являются объектами пристального внимания исследователей и технологов. Активно изучаются их атомная и электронная структура, адсорбционные и каталитические свойства, оптические и электро-физические характеристики, что обусловлено выяснением использования наночастиц для нужд различных областей техники и технологии. При этом несправедливо мало внимания уделяется их механическим характеристикам, в том числе реакции на механические деформации, которым наночастицы неизбежно подвергаются в процессе различных технологических операций. В первую очередь речь идет о технологии порошковой металлургии, которая традиционно имела дело с порошковыми материалами микронных размеров, а теперь переходит на порошки из наноразмерных частиц.

Поскольку наночастицы состоят из считанного числа атомов, экспериментальное изучение их индивидуальных характеристик затруднено, и особую роль здесь призваны играть теоретические подходы. Данная работа представляет собой одну из первых попыток провести сравнительное теоретическое изучение упругих свойств наночастиц с различными типами межатомных связей: металлической, ковалентной и ионной.

В качестве модельных материалов выбраны алюминий, кремний и диоксид циркония.

Выбор алюминия объясняется сравнительной простотой устройства атомов Al, что облегчает их квантово-механическое изучение. Вторая причина

<sup>1</sup> Работа поддержана грантом РФФИ № 04-02-9700 и грантами ДВО РАН 2004-2005 гг.

заключается в том, что атомная структура малых алюминиевых наночастиц уже хорошо изучена [1-7], и мы можем сравнить свои результаты с опубликованными.

Кремний является типичным ковалентным материалом, а кроме того он широко используется как в электронной промышленности, так при изготовлении микро- и наноразмерных механизмов и устройств. Атомная структура наночастиц кремния также хорошо изучена [8], поэтому они являются хорошими тестовыми объектами.

Диоксид циркония ( $ZrO_2$ ) является одним из наиболее перспективных оксидов с ионными связями. Он обладает высокой твердостью, жаропрочностью, низкой тепло- и электропроводностью, повышенной химической стойкостью, широко применяется для изготовления режущих инструментов, теплоизоляционных материалов, диэлектрических покрытий, а также (при наличии примесей) в качестве твердых электролитов.

## 2. МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

С целью получения достаточно надежной информации мы использовали в данной работе метод функционала электронной плотности в рамках пакета программ FN96md [9], хорошо зарекомендовавший себя при изучении атомной и электронной структуры металлических, полупроводниковых и диэлектрических систем, в том числе и наноразмерного масштаба [10-12]. Данный пакет использует идеологию псевдопотенциалов, что позволяет повысить быстродействие и эффективность расчетов. Псевдопотенциалы носят неэмпирический характер и вычисляются с помощью пакета FN98pp [13] таким образом, чтобы с их помощью получались достоверные величины постоянной решетки и упругих констант массивных материалов. Поскольку пакет FN96md предназначен для исследования систем с трансляционной симметрией, наночастицы изучались с помощью суперячейки, размер которой в каждом конкретном случае был достаточен для обеспечения пренебрежения взаимодействием соседних наночастиц (расстояние между частицами составляло около 1 нм). Энергия обрезания набора плоских волн выбиралась в зависимости от конкретного материала, а при суммировании энергии по зоне Бриллюэна всегда использовалась гамма-точка (0,0,0). Тестовые расчеты показали, что гамма-точки достаточно для обеспечения сходимости как по энергии, так и по атомной геометрии, даже для металлических наночастиц, поскольку из-за малости их размера они обладают дискретным электронным спектром диэлектрического типа.

Вообще говоря, для изучения изолированных наночастиц (или молекул) более подходят кластерные программы, специально приспособленные для описания локализованных состояний. Однако, мы планируем продолжить нашу работу в направлении изучения массивных материалов, сформированных из наночастиц, в том числе и из нанокристаллов, поэтому для нас важно использовать один тот же подход. Тем более, что использование периодических подходов не вызывает больших затруднений при изучении отдельных частиц и сводится, в основном, к помещению изучаемой частицы в достаточно большую ячейку. При этом, для устранения ложных трансляционных эффектов, следует ограничиваться именно центральной точкой зоны Бриллюэна (гамма-точкой). Суть здесь в том, что с увеличением ячейки прямого пространства зона Бриллюэна уменьшается и в пределе стягивается в гамма-точку.

С помощью программы FN196md в данной работе были оптимизированы атомные структуры изученных частиц, вычислены их равновесные полные энергии, исследовано изменение полной энергии частиц при их сжатии и растяжении. Поскольку мы не использовали опцию "молекулярная динамика", температура принималась равной нулю по шкале Кельвина.

Что касается псевдопотенциалов для алюминия, кремния, циркония и кислорода, то в данной работе мы пользовались псевдопотенциалами, ранее вычисленными и оттестированными в работах [10-12]. Общая идеология этих псевдопотенциалов, а также методика их вычисления и тестирования детально описаны в работе [13]. Вкратце можно сказать, что данные псевдопотенциалы относятся к классу неэмпирических, т.е. в них не входят параметры, берущиеся непосредственно из эксперимента. Важная особенность данных псевдопотенциалов заключается в том, что они корректно работают во всех случаях: для отдельных атомов, молекул, массивных материалов, соединений. Это их свойство (transferability –переносимость) заложено в программе FN198pp, и оно позволяет использовать однажды вычисленные псевдопотенциалы в разных случаях.

Для анализа упругих характеристик мы использовали методику [14], согласно которой модуль упругости (модуль Юнга)  $K$  может быть рассчитан из изменения полной энергии частицы  $E$  при ее деформации (удлинении или сжатии) вдоль определенного направления  $d$ :

$$K = \frac{\partial^2 E}{\partial d^2} \cdot \frac{d_0^2}{V_0},$$

где  $V_0$  и  $d_0$  – равновесный объем и равновесная длина частицы. Объем частиц определялся через объемы, занимаемые каждым атомом в отдельности:

$$(V_A = \frac{4}{3} \pi \cdot R_A^3),$$

где  $R_A$  - атомный радиус. Мы использовали здесь значения атомных радиусов, вычисленные из длины химической связи между атомами в конкретном кластере.

Таким образом, предварительно должны быть найдены равновесная геометрия частицы и соответствующие ей значения равновесной длины и равновесного объема. Для вычисления второй производной от энергии по деформации, мы деформировали частицу (стартуя с равновесной конфигурации) следующим образом. Некоторые краевые атомы (оговоренные в тексте) фиксировались в одних и тех же позициях, а некоторые другие (противоположные им и также оговоренные в тексте) сдвигались и фиксировались каждый раз в новых позициях. Остальным атомам частицы позволялось изменять свои позиции в процессе вычисления нового значения полной энергии, и таким образом находилось изменение полной энергии в зависимости от деформации частицы. Эта зависимость (дискретная) аппроксимировалась полиномом пятой степени для нахождения аналитической производной, с помощью которой затем вычислялся модуль упругости вдоль данного направления. Направления деформации для конкретных частиц оговорены в тексте и показаны стрелками на рисунках.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Наночастицы алюминия.

На рис.1 изображены наночастицы алюминия, исследованные в нашей работе. Стрелками показаны направления, вдоль которых частицы подвергались деформациям растяжения и сжатия.

По литературным данным металлические кластеры алюминия до семи атомов плоские, а свыше семи атомов имеют объемную структуру [1]; наши расчеты это подтверждают. Для детального обсуждения причин такого их поведения необходимо провести специальные исследования по изучению электронных состояний в наночастицах, что будет сделано в дополнительных работах. Величины межатомных расстояний и энергии связи также хорошо согласуются с литературными данными (см. таблицу 1).

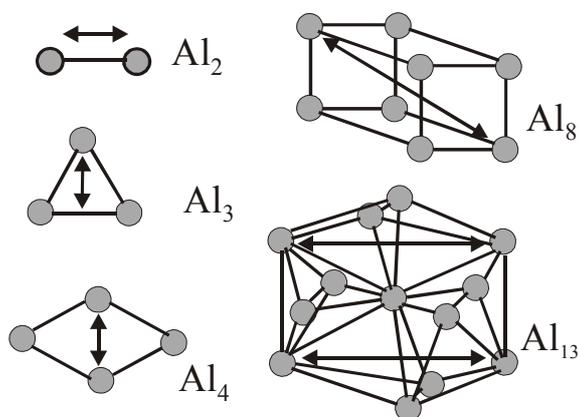


Рис.1. Схемы строения наночастиц алюминия.

На рис.2 представлены зависимости энергии  $E$  и модуля упругости  $K$  наночастиц алюминия от деформации  $\Delta d$ .

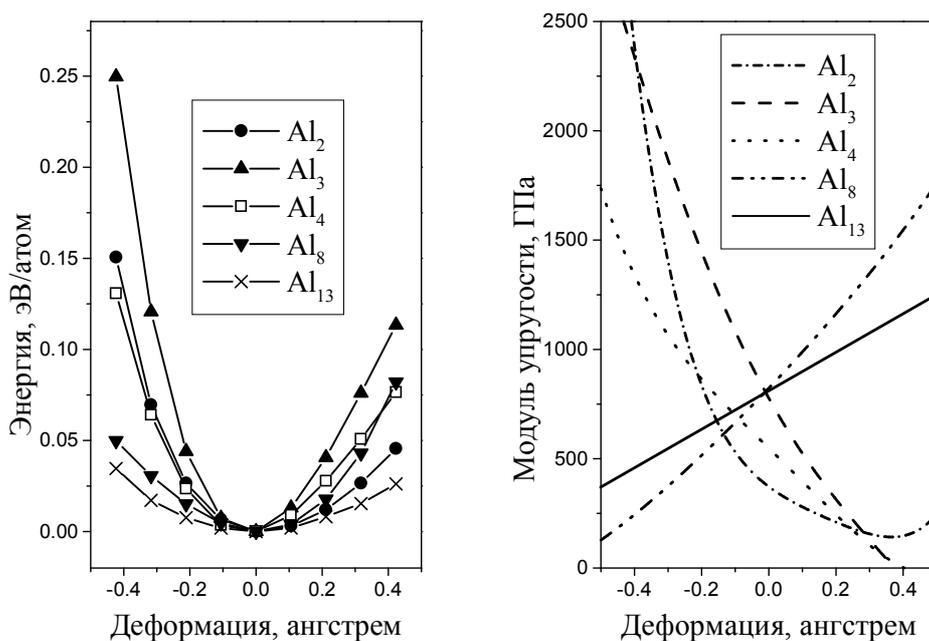


Рис.2. Зависимости энергии (левая панель) и модуля упругости (правая панель) для наночастиц алюминия как функция деформации.

Из рисунка видно, что наночастицы алюминия нельзя назвать упругими в строгом смысле этого слова, поскольку их модуль упругости, определяемый через вторую производную энергии от деформации, не является константой даже для малых деформаций. У плоских частиц ( $n=2,3,4$ ) модуль упругости увеличивается по мере сжатия и уменьшается при растяжении. Модуль упругости трехмерных частиц ( $n=8,13$ ) ведет себя противоположным образом. Равновесные значения модуля упругости  $K_0$  (соответствующие равновесной конфигурации частиц) приведены в таблице 1.

Табл.1.

Геометрические и энергетические параметры наночастиц алюминия.

Кол-во атомов, $n$	Средняя длина Al-Al связи, Å		$E_b$ , эВ		Модуль упругости в равновесии, $K_0$ , ГПа
	Наш расчет	Лит. данные	Наш расчет	Лит. данные	
2	2,68	2,95 [1] 2,8 [2]	-0,86	-1,06 [1] -0,775 [2]	230
3	2,54	2,52 [1]	-1,57	-1,96 [1]	486
4	2,64	2,54 [1]	-2,14	-2,28[1]	342
8	2,75	2,75 [5]	-2,52	-2,37[5]	411
13	2,68		-2,81		296
Массивный алюминий		2,86			70

Что касается зависимости модуля упругости от числа атомов в частице, то зависимость эта немонотонная. Для более полного выяснения этих закономерностей следует провести дополнительные вычисления для более крупных частиц. Пока что можно лишь сделать самый главный вывод: модуль упругости наночастиц алюминия не является постоянной величиной, его величина существенно изменяется при деформации частиц, а его равновесное значение в несколько раз превосходит модуль упругости массивного алюминия.

### 3.2. Наночастицы кремния.

Для изучения упругих свойств кремниевых наночастиц были рассмотрены частицы,  $Si_5$ ,  $Si_{10}$  и  $Si_{18}$ . Атомная структура частиц  $Si_5$  и  $Si_{10}$  была ранее изучена в работе [8], а равновесная геометрия частицы  $Si_{18}$  получена нами самостоятельно.

Структура частицы  $Si_5$  представляет собой тригональную бипирамиду (рис.3а). Длины связей между атомами 2-3-4, лежащими в основании (которое представляет собой равносторонний треугольник), составляют 3.0 Å. Связи между атомами 1 и 5 в вершинах бипирамиды и атомами основания равны 2.3Å. Согласно данным, приведенным в работе [8], эти связи равны 3.1 Å и 2.4 Å, соответственно. Наночастица  $Si_{10}$  представляет собой октаэдр с четырьмя дополнительными пирамидами (рис.3б). Длина связи между атомами, непосредственно составляющими октаэдр (например 2-4-5-6-7), равна 2.6 Å; в дополнительных пирамидах (например атомы 1-2-4-6-) она составляет 2.3 Å. (2.5 Å и 2.3 Å в работе [8]). И в той и в другой частице имеются атомы с

нехарактерным для массивного кремния числом связей (от 3 до 6); разброс углов между связями составляет 45-116°.

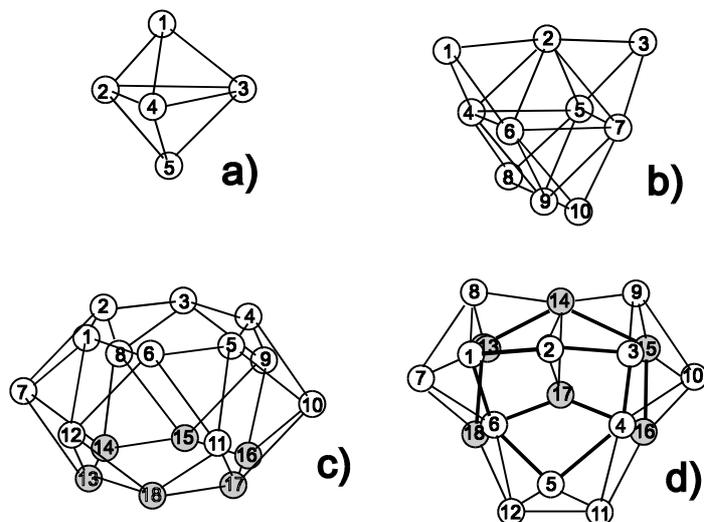


Рис.3. Наночастицы кремния: а)  $Si_5$ , б)  $Si_{10}$ , в)  $Si_{18}$  (нерелаксированная), д)  $Si_{18}$  (релаксированная, вид со стороны шестиугольника 1-2-3-4-5-6, атомы нижнего шестиугольника показаны серым цветом)),

Нерелаксированная частица  $Si_{18}$  (рис.3в) по форме напоминает "шестеренку", образованную двумя одинаковыми шестигранниками (1-2-3-4-5-6 и 13-14-15-16-17-18), между которыми расположен шестигранник большего размера (7-8-9-10-11-12), атомы которого играют роль "зубьев" "шестеренки". В этой частице, в отличие от частиц  $Si_5$  и  $Si_{10}$ , каждый атом связан с четырьмя ближайшими соседями, и в этом отношении ее структура более близка к структуре массивного кремния. Релаксация данной частицы в процессе минимизации ее полной энергии приводит к утрате гексагональной симметрии (остается лишь зеркальная плоскость, проходящая через атомы 2-5-14-17), расстояния между ближайшими соседями варьируются от 2.33 до 2.53 Å, разброс углов между связями - от 44 до 140°.

Сжатие и растяжение частицы  $Si_5$  выполнялось вдоль двух направлений: вдоль оси, проходящей через вершины бипирамиды (атомы 1 и 5), и вдоль высоты равностороннего треугольника, лежащего в основании бипирамиды. Частица  $Si_{10}$  деформировалась вдоль оси, проходящей через вершины октаэдра (атомы 2 и 9). Частица  $Si_{18}$  деформировалась вдоль оси, лежащей в плоскости зеркальной симметрии (атомы 11-12 фиксировались, атомы 8-9 одновременно сдвигались).

Рассчитанные зависимости энергии деформации от величины сжатия и растяжения представлены на рис.4.

В таблице 2 приведены равновесные значения модуля упругости для наночастиц кремния в сравнении с модулем упругости массивного кремния. Из таблицы видно, что модуль упругости наночастиц быстро уменьшается с ростом размера частицы, и уже для частицы  $Si_{18}$  превышает модуль упругости массивного кремния всего на 24%.

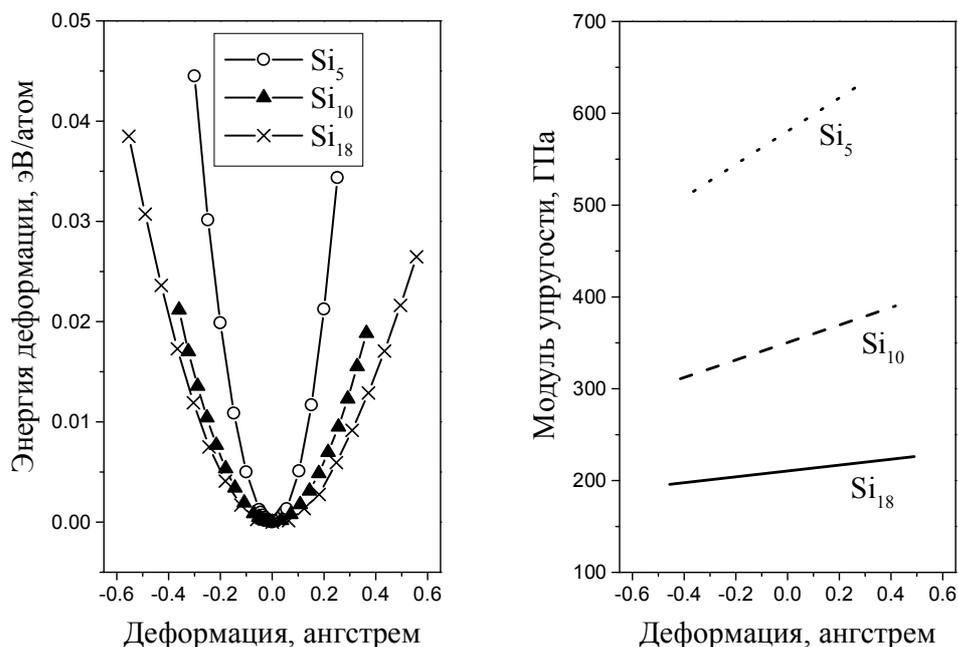


Рис.4. Левая панель: зависимости энергии наночастиц кремния от их деформации. Правая панель: поведение модуля упругости.

Табл.2.

Упругие характеристики наночастиц кремния.

	Модуль упругости в равновесии, $K_0$ , ГПа
Si <sub>5</sub>	585
Si <sub>10</sub>	342
Si <sub>18</sub>	206
Массивный кремний	166

### 3.3. Наночастицы диоксида циркония.

Диоксид циркония существует в трех кристаллических формах, При температурах ниже 1400°K термодинамически устойчивой является моноклинная фаза. От 1400 до 2570°K диоксид циркония существует в тетрагональной фазе, а выше 2570°K вплоть до точки плавления (2980°K) он является кубическим [15,16].

Однако данные закономерности относятся к массивному материалу. В последние несколько лет появились работы, свидетельствующие, что в тонких пленках и наночастицах существование тетрагональной [17-22] и кубической [23,24] фаз возможно и при комнатной температуре. Недавно показано (экспериментально и теоретически) [25], что фазовый переход "тетрагональная - кубическая фаза" происходит при размере изолированных частиц около двух нанометров (без учета релаксации атомной структуры). Расчеты, проведенные с учетом релаксации [26] подтверждают эти выводы.

В данной работе для исследования упругих характеристик в качестве наночастиц диоксида циркония использовались стехиометрические частицы Zr<sub>6</sub>O<sub>12</sub> и Zr<sub>10</sub>O<sub>20</sub>, изображенные на рис.5 и имеющие ромбическую (тетрагонально-подобную) симметрию. Более крупные частицы (в частности, частицы кубической

формы) исследовать не удалось по техническим причинам (ограниченность памяти компьютера). Общая геометрия расположения атомов в исследованных частицах весьма близка к геометрии расположения атомов в массивном диоксиде циркония, что объясняется ионным (ненаправленным) характером связей. Однако, межатомные расстояния существенно уменьшены. В частности, среднее расстояние  $d(\text{Zr-O})$  равно  $2.1 \text{ \AA}$ , а расстояние  $d(\text{Zr-Zr})$  равно  $3.2 \text{ \AA}$ , в то время как для массивного материала наш подход дает  $d(\text{Zr-O})=2.19 \text{ \AA}$  и  $d(\text{Zr-Zr})=3.57 \text{ \AA}$ .

Упругие модули рассчитывались при деформации частиц вдоль оси OY (см. рис.5). Энергия обрезания базиса плоских волн принята равной  $40 \text{ Ry}$ .

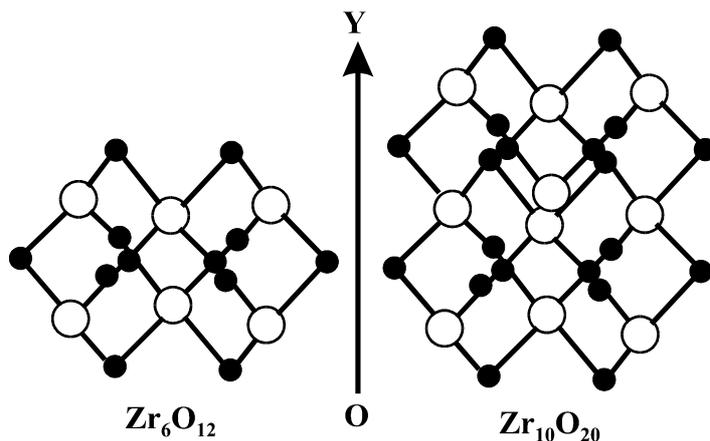


Рис.5. Схема расположения атомов в наночастицах диоксида циркония. Светлые шары – атомы циркония, темные – атомы кислорода.

Зависимость полной энергии наночастиц  $\text{Zr}_6\text{O}_{12}$  и  $\text{Zr}_{10}\text{O}_{20}$  от ее размера вдоль оси OY представлена на рис.6. Видно, что эти зависимости представляют собой практически параболы, т.е. наночастицы диоксида циркония ведут себя как классические упругие частицы.

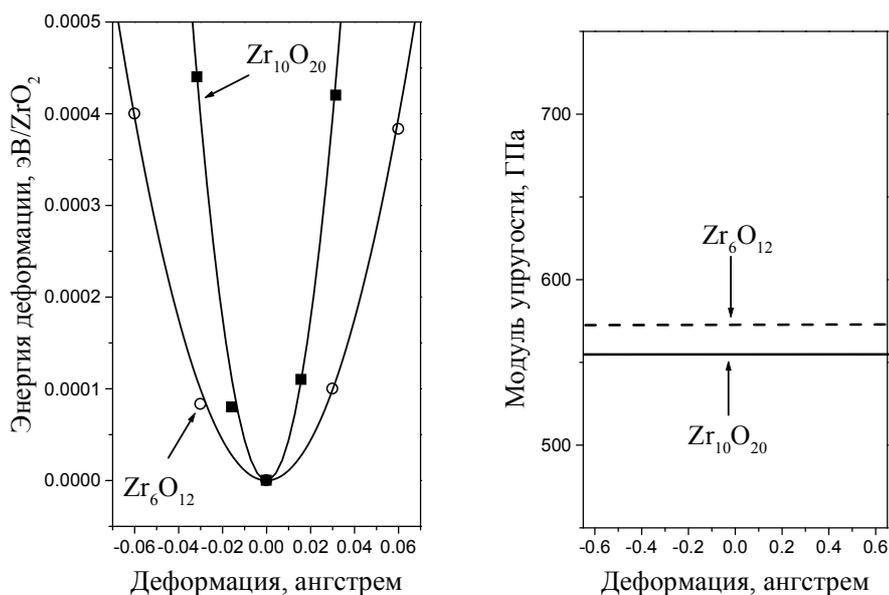


Рис.6. Левая панель: зависимость энергии наночастиц диоксида циркония от их деформации. Правая панель: горизонтальные линии изображают значения модулей упругостей.

В таблице 3 представлены значения модуля Юнга ( $K$ ) и сжимаемости ( $1/K$ ) наночастиц в зависимости от размера в сравнении с литературными данными по объемному материалу и наночастицам [27].

Табл.3.

Упругие характеристики наночастиц диоксида циркония.

	Модуль упругости $K$ , ГПа	Лин. сжимаемость $1/K$ , $\times 10^{-12}$ Па <sup>-1</sup>	
		Наш расчет	эсп. [27] (18нм)
Zr <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	572	1,75	1,41
Zr <sub>10</sub> O <sub>20</sub>	555	1,80	
Массивный ZrO <sub>2</sub>	171-186		

Из таблицы 3 видно, что расчетные упругие характеристики хорошо согласуются с экспериментальными данными для наночастиц диоксида циркония, несмотря на то, что в работе [27] исследованы частицы гораздо большего размера (18 нм), чем в нашей. Возможно, это связано с тем, что, как показывают наши расчеты, упругие свойства наночастиц слабо зависят от размера (по крайней мере, при достаточно малых размерах). Вместе с тем, важно отметить, что в целом модуль упругости у наночастиц значительно больше, чем у массивного материала – примерно в 3 раза.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантово-механические расчеты из первых принципов показывают, что наночастицы с металлической, ковалентной и ионной связями ведут себя по-разному под действием механических деформаций. Модуль упругости алюминиевых (металлических) частиц сильно (нелинейно) зависит от деформации; для кремниевых частиц (с ковалентными связями) зависимость модуля упругости от деформации линейная; а у наночастиц диоксида циркония (с ионной связью) модуль упругости является константой. В целом можно сказать, что упругие характеристики наночастиц существенно превышают соответствующие величины, характерные для массивных материалов, однако в случае кремния наблюдается быстрое сближение наночастичных и массивных модулей упругости при увеличении числа атомов в частице.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yang S.H., Drabold D.A., Adams J.B., Sachdev A. Phys. Rev., B, 1993, v.47, p.1567.
2. Kumar V., Sundararajan V. Phys. Rev., B, 1998, v.57, p. 4939.
3. Upton T.N. Phys. Rev. Lett., 1986, v.56, p.2168.
4. Nayak S.K., Khanna S.N., Jena P.J. Phys. Rev., B, 1998, v.57, p.3787.
5. Kawamura H., Kumar V., Sun Q., Kawazoe Y. Phys. Rev., B, 2001, v.65, p.045406.
6. Jones R.O. Phys. Rev. Lett., 1991, v.67, p.224.
7. Martinez A., Vela A. Phys. Rev., B, 1994, v.49, p.17464.
8. Tománek D., Schlüter M.A. Phys. Rev., B, 1987, v.6, p.1208-1217.
9. Bockstedte M., Kley A., Neugebauer J., Scheffler M. Comp. Phys. Commun., 1997, v.107, p.187.

10. Zavodinsky V.G. Surface Science, 2002, v.516, p.203.
11. Zavodinsky V.G., A. Kiejna Surface Science, 2003, v.538, p.22.
12. Заводинский В.Г. Физика твердого тела, 2004, т.46, вып.3, с.441.
13. Fuchs M., Scheffler M. Comp. Phys. Commun., 1999, v.119, p.67.
14. Zavodinsky V.G., Kuyanov I.A., Holavkin M.N. Phys. Low-Dim. Struct., 1999, N9/10, p.49.
15. Aldebert R., Traverse J.P. J. Am. Ceram. Soc., 1985, v.68, p.34.
16. Ackermann R.J., Garg S.P., Rauth E.G. J. Am. Ceram. Soc., 1977, v.60, p.341.
17. Ji Z.-Q., Rigsbee J.M. J. Am. Ceram. Soc., 2001, v.84, p.2841.
18. Igawa N., Ishii Y. J. Am. Ceram. Soc., 2001, v.84, p.1169.
19. Bouvier P., Djurado E., Ritter C., Dianoux A.J., Lucazeau G. Int. J. Inorg. Mater., 2001, N3, p.647.
20. Wu N.-L., Wu T.-F., Rusakova I.A. J. Mater. Res., 2001, v.16, p.666.
21. Nguyen T., Djurado E. Solid State Ionics, 2001, v.138, p.191.
22. Gómez R., Lopez T., Bokhimi X., Muñoz E., Boldú J.L., Novaro O. J. Sol-Gel. Sci. Technol., 1998, N11, p.309.
23. Roy S., Ghose J. J. Mater. Res. Bull., 2000, v.35, p.1195.
24. Martin U., Boysen H., Frey F. Acta Crystallogr., Sect. B, 1993, v.49, p.400.
25. Tsunekawa S., Ito S., Kawazoe Y., Wang J.-T., Nano Lett., 2003, v.7, N3, pp.871–875.
26. Заводинский В.Г., Чибисов А.Н. Информатика и системы управления, 2004, т.8, №2, с.60.
27. Bouvier P., Djurado E., Lucazeau G., Le Bihan T. Phys. Rev., B, 2000, v.62, pp.8731-8737.

*Поступила в редакцию 31 мая 2005 года.*