

О стабильности кубического диоксида циркония и стехиометрических наночастиц диоксида циркония

© В.Г. Заводинский, А.Н. Чибисов

Институт материаловедения Хабаровского научного центра
Дальневосточного отделения Российской академии наук,
680042 Хабаровск, Россия

E-mail: vzavod@mail.ru

(Поступила в Редакцию 15 декабря 2004 г.
В окончательной редакции 29 апреля 2005 г.)

Методом функционала электронной плотности выявлено, что кислородная подрешетка кубического диоксида циркония нестабильна относительно случайных смещений атомов кислорода и это приводит к общей нестабильности массивного кубического диоксида циркония при низких температурах. Сопоставление равновесных атомных структур и полных энергий стехиометрических наночастиц ZrO_2 с размерами около 1 нм показало, что частицы с кубической симметрией более стабильны, чем с ромбической (тетрагональноподобной). Электронная структура наночастиц содержит энергетическую щель на уровне Ферми, однако ширина этой щели (в зависимости от симметрии и размера частицы) может быть значительно меньше, чем ширина запрещенной зоны массивного материала.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-02-97000) и Президиума ДВО РАН.

1. Введение

Диоксид циркония (ZrO_2) является керамическим материалом, обладающим рядом интересных и полезных свойств, и существует в виде трех кристаллических фаз. При температурах ниже 1400 К термодинамически устойчива моноклинная фаза, от 1400 до 2570 К диоксид циркония существует в тетрагональной фазе, а выше 2570 К вплоть до точки плавления (2980 К) он является кубическим [1,2].

Фактически и тетрагональная, и моноклинная фазы могут быть представлены как производные от кубической фазы, которая имеет структуру флюорита. Тетрагональная фаза образуется из кубической путем специфической перестройки 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.

Хотя кубическая фаза является самой высокотемпературной, она имеет наибольшую плотность, а по энергии лишь ненамного проигрывает тетрагональной: 0.052 eV на единичную группу ZrO_2 [3].

Как показывают эксперименты [4] и расчеты [5], нестабильность кубической фазы связана с тенденцией кислородной подрешетки к искажению (дисторсии) кубической симметрии вдоль направления $\langle 100 \rangle$. Позиции атомов кислорода a_O вдоль этого направления могут быть выражены через параметр дисторсии d

$$z_O = (0.25 + d)c,$$

где c — постоянная решетки вдоль направления дисторсии, а величина d может принимать как положительные, так и отрицательные значения.

Полная энергия кристалла как функция d имеет два минимума (один при положительном значении d , второй при отрицательном). Центральное положение атомов кислорода (при $d = 0$) соответствует идеальной кубической структуре и не является стабильным. Экспериментальная и теоретическая величины равновесного значения d равны соответственно 0.065 и 0.052. Как показано в работе [6], дисторсия кислородной подрешетки характерна не только для тетрагональной фазы диоксида циркония, но и для кубической. Кубическая структура становится устойчивой лишь при высоких температурах, когда атомы кислорода перескакивают из одного минимума в другой и в среднем реализуется кубическая симметрия, поскольку более тяжелые атомы циркония не успевают следовать за перескоками атомов кислорода.

Кубическая фаза может быть стабилизирована (т.е. температура ее неустойчивости может быть понижена) 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 создания 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 [7–12] и кубической [13,14] структурой. Недавно показано (экспериментально и теоретически) [15], что фазовый переход тетрагональная–кубическая фаза происходит (при низких температурах) при размере частиц около 2 нм. Однако теоретические результаты [15] были получены без учета релаксации атомной структуры наночастиц (т.е. относятся к

неравновесным состояниям), поэтому их достоверность нельзя признать достаточной.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы с помощью компьютерного моделирования на основе квантово-механического подхода из первых принципов провести исследование механизма нестабильности объемной кубической фазы диоксида циркония, выяснить причины стабильности наночастиц ZrO_2 с кубической структурой и уточнить энергетику и атомную структуру наночастиц с тетрагональной и кубической симметрией.

2. Метод и детали вычислений

Расчеты проводились с использованием программного пакета FN196MD [16], построенного на основе теории функционала электронной плотности (DFT) [17,18] и методе псевдопотенциала. Данный пакет представляет собой эффективный инструмент, применяемый многими группами исследователей для проведения полноэнергетических расчетов многоатомных систем (молекулы, кристаллы, дефекты в кристаллах, поверхности) для широкого класса материалов, и, в частности, был ранее использован нами для изучения механизма ионной проводимости объемного диоксида циркония [19]. Для вычисления обменной и корреляционной энергии использовалось градиентное приближение в форме, предложенной Педью и Вэнгом [20]. Псевдопотенциалы конструировались по методике Труллера–Мартинса [21] с помощью программы FN198PP [22], были испытаны на отсутствие ложных состояний (ghost states) и проверены на способность воспроизведения основных решеточных характеристик объемных материалов (постоянной решетки и модуля упругости).

Энергия обрезания набора плоских волн взята равной 44 Ry. В качестве минимальной ячейки объемного диоксида циркония использовалась ячейка Zr_4O_8 , вид которой приведен на рис. 1. В случае кубической фазы все стороны данной ячейки были одинаковыми ($a = b = c$) и величина $a = 0.522$ nm соответствовала минимуму полной энергии. При изучении перехода кубической фазы в тетрагональную параметры ячейки изменялись и проводился поиск минимума полной энергии как

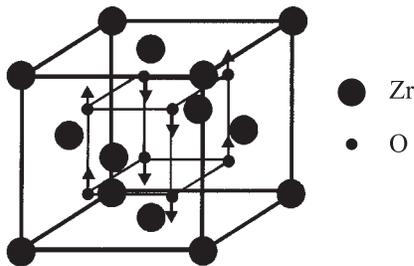


Рис. 1. Расположение атомов циркония и кислорода в ячейке кубического ZrO_2 . Стрелками показаны направления смещения атомов кислорода от идеальных кубических позиций при дисторсии.

функции набора $\{a, b, c\}$. Для изучения наночастиц применялись суперъячейки таких размеров, чтобы вакуумные промежутки между частицами обеспечивали отсутствие взаимодействия между ними. Поскольку вычисления проводились на типовых персональных компьютерах с ограниченными техническими возможностями, максимальный размер изученных наночастиц составлял около 1 nm. При изучении наночастиц использовалась одна k -точка $(0, 0, 0)$, а для моделирования объемного диоксида циркония были взяты две специальные точки зоны Бриллюэна: $(0.25, 0.25, 0.25)$ и $(0.25, 0.25, 0.75)$ с весами 0.25 и 0.75 соответственно. Подобный подход часто используется для диэлектриков и полупроводников, когда ограниченные вычислительные ресурсы не позволяют использовать большее число k -точек.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Дисторсия атомов кислорода в объемном кубическом диоксиде циркония. Первоначально все атомы ячейки Zr_4O_8 помещались в идеальные кубические позиции с теоретической равновесной постоянной решетки ($a = 0.522$ nm), затем самосогласованно вычислялись полная энергия и силы, действующие на атомы. При этом фиксировались только граничные атомы ячейки (Zr), а атомам кислорода предоставлялась свобода. Оказалось, что атомы кислорода не смещаются самопроизвольно из идеальных кубических позиций, силы на них равны нулю. Попытки измерить параметры ячейки, превращая ее в тетраэдрическую, приводили к повышению полной энергии, т.е. кубическая решетка при отсутствии смещений атомов кислорода (например, при 0 K) может быть названа квазиустойчивой. Однако даже самое малое смещение, задаваемое для одного атома кислорода (0.0001 nm), приводит к нарастающему смещению половины атомов кислорода в одном направлении, а другой половины — в противоположном, что вызывает дисторсию кислородной решетки в направлении $\langle 100 \rangle$ и возникновение ненулевых сил на атомах циркониевой подрешетки.

Появление ненулевых сил на атомах циркония свидетельствует о неустойчивости кубической ячейки при ненулевых температурах. Для выяснения равновесной формы ячейки мы изменили ее параметры (a, b, c) и обнаружили, что полная энергия системы имеет минимум при удлинении ячейки в том же направлении (параметр c), в котором смещаются атомы кислорода, и сжатии ее в двух остальных ($a = b$) направлениях. (Изменение углов, т.е. переход в моноклинную фазу, мы не рассматривали). При этом расчетное отношение c/a равно 1.020, что весьма близко к характерной для тетрагональной фазы величине 1.026. Расчетная величина равновесной дисторсии d для кубического ZrO_2 оказалась равной 0.045, что близко к значению 0.052, полученному в работе [5] для тетрагональной фазы. Среднее смещение атомов кислорода составило 0.012 nm.

Таблица 1. Геометрические параметры наночастиц Zr_6O_{12} , $Zr_{10}O_{20}$ и $Zr_{14}O_{28}$ в сравнении с экспериментальными данными для объемной тетрагональной фазы

Геометрические параметры	Zr_6O_{12}	$Zr_{10}O_{20}$	$Zr_{14}O_{28}$	Объемный ZrO_2 (тетрагональный)
a , nm	0.460	0.460	0.492	0.505
b , nm	0.460	0.460	0.492	0.505
c/a	1.062	1.080	1.093	1.026
α , °	100	96	92	90
Размер частицы, nm × nm × nm	0.32 × 0.37 × 0.78	0.68 × 0.35 × 0.75	0.99 × 0.36 × 0.76	

Неустойчивость кислородной подрешетки кубического диоксида циркония по отношению к малому смещению атомов кислорода была проверена на ячейке большего размера — $Zr_{32}O_{64}$. Эффект оказался тем же самым, что и на ячейке Zr_4O_8 : смещение одного атома кислорода вызывает коллективный эффект попарного сдвига атомов кислорода с величиной дисторсии d около 0.05 с одновременным возникновением ненулевых сил на атомах циркония.

Очевидно, что в идеальном диоксиде циркония все атомы кислорода эквивалентны, поэтому их тенденция к дисторсии приводит при высоких температурах к колебаниям кислородных подрешеток относительно друг друга, а фактически — относительно „кубического“ положения равновесия. Более тяжелые атомы циркония не успевают следовать за быстрыми осцилляциями кислородной подсистемы (которая в среднем остается кубической), и в целом в системе наблюдается кубическая симметрия. Детальный анализ предлагаемого механизма возникновения высокотемпературной кубической фазы диоксида циркония требует отдельного исследования.

3.2. Структура и энергетика наночастиц. В отличие от авторов работы [15] мы сосредоточили внимание на изучении стехиометрических частиц диоксида циркония, поскольку (как показали предварительные расчеты [23]) стехиометрические частицы более выгодны энергетически по сравнению с нестехиометрическими и, кроме того, обладают диэлектрической электронной структурой, т.е. в их энергетическом спектре имеется щель, 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. 2).

Начальные позиции атомов в этих частицах соответствовали кубической фазе, однако симметрия частиц кубической не являлась. Симметрия данных частиц представляет собой симметрию 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) будет отражать ту же самую симметрию, т.е.

изменится от кубической к тетрагональной. Возможен также 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}) имеет параметр c , превышающий a и b ($a = b = 0.460$ nm, $c = 0.488$ nm, $c/a = 1.062$), а 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. Следовательно, симметрия данных наночастиц является ромбической (промежуточной между тетрагональной и моноклинной).

В табл. 1 приведены значения геометрических параметров частиц Zr_6O_{12} , $Zr_{10}O_{20}$ и $Zr_{14}O_{28}$ в сравнении с экспериментальными данными для объемной тетрагональной фазы. Параметры частиц $Zr_{10}O_{20}$ и $Zr_{14}O_{28}$

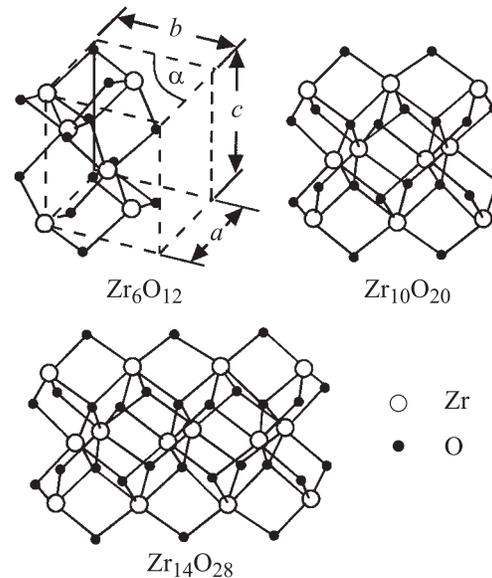


Рис. 2. Наночастицы Zr_6O_{12} , $Zr_{10}O_{20}$ и $Zr_{14}O_{28}$. На примере частицы Zr_6O_{12} штриховыми линиями показана элементарная ячейка, соответствующая изначально (при $a = b = c$ и $\alpha = 90^\circ$) кубической фазе.

Таблица 2. Расчетные энергетические характеристики наночастиц диоксида циркония

Энергетические характеристики	Ромбическая (тетрагональноподобная) симметрия			Кубоподобная симметрия	Массивный ZrO_2 (расчет)	
	Zr_6O_{12}	$Zr_{10}O_{20}$	$Zr_{14}O_{28}$	$Zr_{19}O_{38}$	Наст. раб.	[24]
E_b , eV	-23.09	-23.49	-23.81	-24.15	-25.91	-26.20
ΔE , eV	2.5	2.7	2.6	1.5	3.5	3.07

усреднены, поскольку внутри частицы и на ее краях их значения несколько различаются. Из этой таблицы видно, что параметры данных наночастиц по мере роста размеров частиц приближаются к величинам, свойственным тетрагональной фазе. Характерно, что во всех случаях боковые поверхности ячеек-параллелепипедов остаются ортогональными 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 не кубическая. Для того чтобы более уверенно судить 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. 3. Это минимальная стехиометрическая частица с кубической симметрией, которую можно построить для диоксида циркония. К сожалению, она же является и максимальной, которая могла быть изучена с помощью имевшихся в нашем распоряжении технических средств.

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 симметрией) 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. Нам представляется, что частицы такого типа могут формироваться и в реальных случаях.

Проведенная оптимизация геометрии показала, что симметрия частицы $Zr_{19}O_{38}$ после ее полной релаксации остается кубоподобной. Параметр a (длина ребра куба, показанного штриховыми линиями на рис. 3) оказывается равным 0.505 nm, что совпадает с экспериментальным значением постоянной кубической решетки, однако является уменьшенным по сравнению с упомянутой выше теоретической равновесной величиной (0.522 nm).

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

Из сопоставления данных, приведенных в табл. 2, видно, что наночастица с кубической геометрией энергетически более выгодна, чем частицы, геометрия которых близка к тетрагональной. 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. Частица 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, поэтому энергетическая щель (аналог запрещенной зоны) у кубической частицы уже, чем у тетрагональных.

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, вызван-

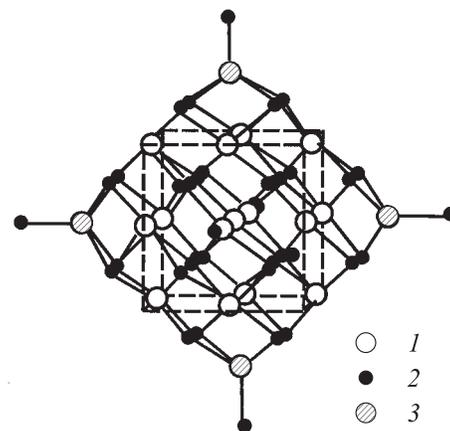


Рис. 3. Атомная схема релаксированной наночастицы $Zr_{19}O_{38}$. 1 — атомы циркония, находящиеся в позициях, характерных для объемного ZrO_2 , 2 — атомы кислорода, 3 — атомы циркония, добавленные для насыщения связей наружных атомов кислорода (для соблюдения стехиометрии к этим дополнительным атомам циркония добавлено по одному атому кислорода). Штриховыми линиями показана кубическая ячейка со стороной a .

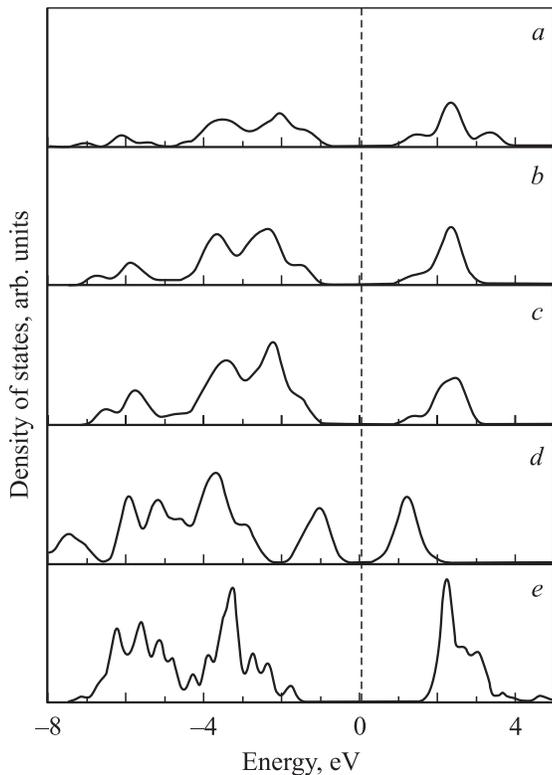


Рис. 4. Рассчитанные плотности электронных состояний наночастиц Zr_6O_{12} (a), $Zr_{10}O_{20}$ (b), $Zr_{14}O_{28}$ (c) и $Zr_{19}O_{38}$ (d), а также массивного кубического диоксида циркония (e).

ное 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 eV [25]. Это общая проблема для расчетов, основанных на одночастичном приближении (см. [24]). Как показано в работе [26], лишь учет многочастичных эффектов позволяет получить хорошее согласие с экспериментом.

Для более полного сравнения электронной структуры наночастиц с электронной структурой массивного диоксида циркония мы построили плотности электронных состояний (ПЭС), размыв каждый электронный уровень функцией Гаусса с шириной 0.1 eV . Эти плотности состояний приведены на рис. 4. Видно, что для частиц Zr_6O_{12} , $Zr_{10}O_{20}$ и $Zr_{14}O_{28}$ ПЭС с ростом размера наночастицы приближается к ПЭС массивного диоксида циркония. Однако ПЭС для частицы $Zr_{19}O_{38}$, которая по размеру превосходит частицы Zr_6O_{12} , $Zr_{10}O_{20}$ и $Zr_{14}O_{28}$, выглядит существенно иначе. Как уже указывалось, это можно объяснить тем, что частицы Zr_6O_{12} , $Zr_{10}O_{20}$ и $Zr_{14}O_{28}$ представляют собой фрагменты структуры массивного диоксида циркония, а частица $Zr_{19}O_{38}$ содержит дополнительные атомы, расположение которых не соответствует этой структуре. Различие же атомных структур диктует различие электронных.

4. Заключение

На основе теории функционала плотности и метода псевдопотенциала изучена равновесная атомная структура наночастиц диоксида циркония с размерами около 1 nm . Показано, что частицы с кубической геометрией являются более стабильными, чем частицы с ромбической (тетрагональноподобной) геометрией. Электронный спектр всех изученных наночастиц содержит энергетическую щель на уровне Ферми, однако в целом электронная структура наночастиц существенно отличается от электронной структуры массивного диоксида циркония.

Список литературы

- [1] R. Aldebert, J.P. Traverse. *J. Am. Cer. Soc.* **68**, 34 (1985).
- [2] R.J. Ackermann, S.P. Garg. E.G. Rauth. *J. Am. Cer. Soc.* **60**, 341 (1977).
- [3] M.W. Finnis, A.T. Paxton, M. Methfessel, M. van Schilfgaarde. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5149 (1998).
- [4] G. Teufer. *Acta Cryst.* **15**, 1187 (1962).
- [5] H.J.F. Jansen, J.A. Gardner. *Physica B+C* **150**, 10 (1988).
- [6] R. Orlando, C. Pisani, E. Stefanovich. *Phys. Rev. B* **45**, 592 (1992).
- [7] Z.-Q. Ji, J.M. Rigsbee, *J. Am. Cer. Soc.* **84**, 2841 (2001).
- [8] N. Igawa, Y. Ishii. *J. Am. Cer. Soc.* **84**, 1169 (2001)
- [9] P. Bouvier, E. Djurado, C. Ritter, A.J. Dianoux, G. Lucazeau. *Int. J. Inorg. Mater.* **3**, 647 (2001).
- [10] N.-L. Wu, T.-F. Wu, I.A. Rusakova. *J. Mater. Res.* **16**, 666 (2001).
- [11] T. Nguyen, E. Djurado. *Solid State Ion.* **138**, 191 (2001).
- [12] R. Gómez, T. Lopez, X. Bokhimi, E. Muñoz, J.L. Boldú, O. Novaro. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* **11**, 309 (1998).
- [13] S. Roy, J. Ghose. *Mater. Res. Bull.* **35**, 1195 (2000).
- [14] U. Martin, H. Boysen, F. Frey. *Acta Cryst. Sect. B* **49**, 400 (1993).
- [15] S. Tsunekawa, S. Ito, Y. Kawazoe, J.-T. Wang. *Nano Lett.* **3**, 7, 871 (2003).
- [16] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler. *Comp. Phys. Commun.* **107**, 187 (1997).
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [18] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [19] В.Г. Заводинский. *ФТТ* **46**, 3, 441 (2004).
- [20] J.P. Perdew, Y. Wang. *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [21] N. Troullier, J.L. Martins. *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [22] M. Fuchs, M. Scheffler. *Comp. Phys. Commun.* **119**, 67 (1999).
- [23] В.Г. Заводинский, А.Н. Чибисов. Тез. VIII Регион. конф. „Полупроводники, диэлектрики, металлы, магнетики“. Владивосток (2004). С. 48.
- [24] G. Jomard, T. Petit, A. Pasturel, L. Magaud, G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **59**, 4044 (1999).
- [25] R.H. French, S.J. Glass, F.S. Ohuchi, Y.-N. Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **49**, 5133 (1994).
- [26] B. Králik, E.K. Chang, S.G. Louie. *Phys. Rev. B* **57**, 7027 (1998).