

01.04.12

Электронные состояния наноструктурированных систем: титан и диоксид циркония

© В.Г. Завадинский

Институт материаловедения ДВО РАН,
Хабаровск, Россия

E-mail: vzavod@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 марта 2018 г.
В окончательной редакции 30 марта 2018 г.)

Методом теории функционала плотности с использованием псевдопотенциалов исследованы электронные состояния наночастиц и наноструктурных систем: цепочек, пленок и трехмерных наносистем титана и диоксида циркония. Показано, что все изученные наносистемы титана имеют плотность электронных состояний (ПЭС) металлического типа, а наносистемы диоксида циркония демонстрируют диэлектрическую энергетическую щель в окрестностях уровня Ферми. Плотность состояний наноструктурного титана близка по форме к ПЭС монокристалла, но имеет более гладкий вид за счет разупорядоченности расположения атомов. Ширина запрещенной зоны диоксида циркония в наноструктурном состоянии уменьшена по сравнению с соответствующей величиной в кристаллическом ZrO_2 : по-видимому, из-за неполной насыщенности ионных связей.

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46509.076

1. Введение

Известно, что электронная структура наночастиц (особенно малых) существенно отличается от электронной структуры массивных материалов. В первую очередь эти отличия определяются размерными эффектами, приводящими к дискретизации электронных состояний и к увеличению роли поверхности. Другой важный эффект, влияющий на электронную структуру, можно назвать фазовым, поскольку он связан с переходом вещества в новое фазовое состояние (по сути, даже в целый спектр новых фазовых состояний). Наиболее известен в этом плане переход углерода в состояние фуллеренов и нанотрубок. К настоящему времени такие наночастичные фазы для многих материалов достаточно хорошо изучены, в том числе теоретически, и описаны во многих работах. Однако реальные нанотехнологии зачастую связаны с использованием не отдельных наночастиц, а их комплексов — одномерных цепочек, двумерных пленок и покрытий, а также трехмерных наноструктурных материалов, каковые формируются, например, в процессах химического синтеза, магнетронного распыления, порошковой металлургии и т. п. [1–4].

Эти материалы обладают удивительными, часто неожиданными качествами. В частности, в аморфном диоксиде циркония обнаруживаются диэлектрические свойства, близкие к свойствам монокристаллического состояния [4]. В то же время, теоретическому изучению таких систем посвящено все еще недостаточно внимания. Например, нам известна лишь одна работа, посвященная моделированию наноструктурного диоксида циркония [5], работ же по моделированию наноструктурных металлов нет вовсе.

В настоящей работе производится сравнительный анализ особенностей электронных состояний металла и

диэлектрика при их переходе в наноструктурированное состояние, сопоставляются электронные структуры нульмерных систем (наночастицы), одномерных (бесконечные цепочки), двумерных (пленки) и трехмерных (объемные системы). В качестве металла выбран титан, как широко распространенный материал для современного машиностроения и медицинских применений, а в качестве диэлектрика взят диоксид циркония, покрытия и изделия из которого активно используются в самых различных областях техники, электроники и химических технологий.

2. Методика расчетов

Для вычисления полной энергии и электронной структуры был применен широко известный пакет программ FHI96md [6], который базируется на теории функционала электронной плотности [7,8], методе псевдопотенциала [9,10] и использует базис плоских волн. В данной работе использованы псевдопотенциалы Ti, Zr и O, построенные с помощью пакета FHI98PP [11] и протестированные ранее [5,12,13] с помощью процедуры нахождения равновесных параметров решеток и объемного упругого модуля диоксида титана и диоксида циркония, а также на предмет отсутствия ложных локализованных состояний (ghost states).

Во всех случаях вычисления проводились в приближении обобщенной градиентной поправки (GGA) [14] и проводилась оптимизация атомной геометрии; энергия обрезания набора плоских волн составляла 40 Ry. При моделировании использовались наборы специальных k -точек с весами w в зоне Бриллюэна, описанные ранее [15–17].

Для титана

$$\begin{aligned}
 k_1 &= (1/8, 1/8, 1/8), & w_1 &= 1/16, \\
 k_2 &= (3/8, 1/8, 1/8), & w_2 &= 3/16, \\
 k_3 &= (3/8, 3/8, 1/8), & w_3 &= 3/16, \\
 k_4 &= (3/8, 3/8, 3/8), & w_4 &= 1/16, \\
 k_5 &= (5/8, 1/8, 1/8), & w_5 &= 3/16, \\
 k_6 &= (5/8, 3/8, 1/8), & w_6 &= 3/16, \\
 k_7 &= (5/8, 3/8, 3/8), & w_7 &= 1/16, \\
 k_8 &= (7/8, 1/8, 1/8), & w_8 &= 1/16.
 \end{aligned}$$

Для диоксида циркония

$$\begin{aligned}
 k_1 &= (3/4, 1/4, 1/4), & w_1 &= 3/4, \\
 k_2 &= (1/4, 1/4, 1/4), & w_2 &= 1/4.
 \end{aligned}$$

За основу изучения наноструктурного состояния титана взята наночастица Ti_9 , имеющая вид объемноцентрированного куба [18]. В процессе оптимизации форма частицы отклонялась от формы идеального куба так, что длины его сторон имели разброс от 2.79 до 3.0 Å. Общая схема наноструктурных систем титана, исследованных в данной работе, представлена на рис. 1. Расчеты проводились в следующей последовательности.

1. Для частицы Ti_9 находилась равновесная полная энергия и вычислялась плотность электронных состояний (ПЭС).

2. К частице Ti_9 присоединялась такая же частица Ti_9^* , повернутая на 45° (рис. 1, *a*). Таким образом, обеспечивалась приближенная к реальности (неплоская) граница между наночастицами, т.е. конструировался наноконкомплекс $Ti_{18} = Ti_9 + Ti_9^*$. Путем транслирования наноконкомплекса Ti_{18} моделировалась бесконечная наноцепочка с периодом 11.75 Å в направлении X.

3. Из наноцепочек с ячейкой Ti_{18} конструировался и исследовался нанослой (нанопленка), лежащий в плоскости XY. Конструирование производилось таким образом, чтобы частицы Ti_9 граничили с частицами Ti_9^* (рис. 1, *b*). Двумерная ячейка нанопленки содержала 36 атомов титана (Ti_{36}).

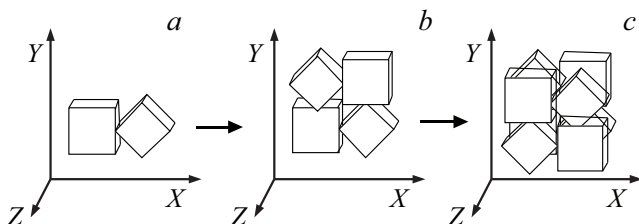


Рис. 1. Схемы устройства ячеек изучаемых наносистем титана. *a* — ячейка наноцепочки ($Ti_{18} = Ti_9 + Ti_9^*$); *b* — ячейка двумерной нанопленки (Ti_{36}); *c* — ячейка трехмерного наноструктурного материала (Ti_{72}).

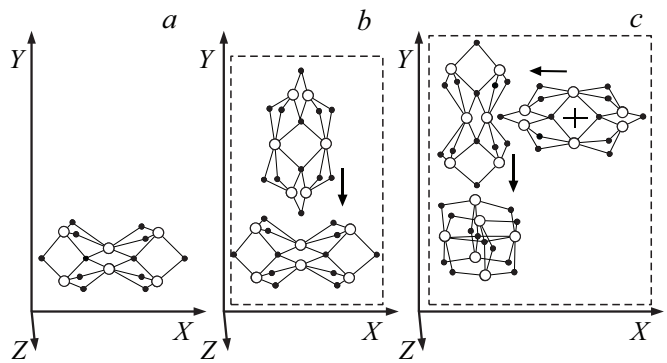


Рис. 2. Схемы строения наносистем диоксида циркония. *a* — наночастица Zr_6O_{12} ; *b* — ячейка $Zr_{12}O_{24}$ наноцепочки, направленной по оси Y; *c* — ячейка $Zr_{18}O_{36}$ нанопленки, расположенной в плоскости XY. Для наглядности частицы Zr_6O_{12} на панелях B и C изображены в отдалении друг от друга. На панели C символом + обозначено место присоединения комплекса из двух частиц Zr_6O_{12} , соединенных так, как показано на панели B, для формирования ячейки трехмерного наноструктурного диоксида циркония с ячейкой $Zr_{30}O_{60}$.

4. На базе двумерной ячейки нанопленки Ti_{36} конструировалась трехмерная ячейка массивного наноструктурного титана Ti_{72} , в котором каждая наночастица Ti_9 окружена частицами Ti_9^* (рис. 1, *c*).

5. Для сравнения проводился также расчет электронной структуры объемного титана.

Для исследования наноструктурного диоксида циркония взята за основу наночастица Zr_6O_{12} , описанная и исследованная ранее [19]. Схема ее устройства изображена на рис. 2, *a*. Отметим, что структура частицы Zr_6O_{12} такова, что она позволяет частицам соединяться друг с другом без преодоления энергетических барьеров (наподобие деталям популярного конструктора LEGO), достигая при этом минимума полной энергии. (Возможность самосборки наноструктурного диоксида циркония указана в работе [20].) На этом же рис. 2 изображены схемы формирования наноструктурных систем диоксида циркония из наночастиц Zr_6O_{12} : одномерной наноцепочки (рис. 2, *b*) и двумерного нанослоя (пленки) (рис. 2, *c*). Строение трехмерной наносистемы не показано, так как ее строение трудно визуализировать на двумерном рисунке.

Последовательность исследования систем диоксида циркония примерно такая же, как и в случае титана.

1. Для частицы Zr_6O_{12} находилась равновесная полная энергия и вычислялась плотность электронных состояний (ПЭС).

2. К частице Zr_6O_{12} присоединялась такая же частица Zr_6O_{12} , повернутая на 90° градусов. То есть, конструировался наноконкомплекс $Zr_{12}O_{24} = Zr_6O_{12} + Zr_6O_{12}$. Путем транслирования наноконкомплекса $Zr_{12}O_{24}$ моделировалась одномерная цепочка с периодом около 12 Å в направлении Y.

3. Путем добавления к наноккомплексу $Zr_{12}O_{24}$ еще одной частицы Zr_6O_{12} конструировалась и исследовалась двумерная нанопленка, лежащая в плоскости XY . Двумерная ячейка нанопленки имела состав $Zr_{18}O_{36}$.

4. На базе двумерной ячейки нанопленки $Zr_{18}O_{36}$ конструировалась трехмерная ячейка массивного наноструктурного диоксида циркония путем добавления еще двух частиц Zr_6O_{12} . Трехмерная ячейка имела форму куба и состав $Zr_{30}O_{60}$.

5. Для сравнения проводился расчет электронной структуры объемного кубического диоксида циркония.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Титан. На рис. 3 представлены результаты расчета ПЭС для различных систем титана, на рис. 4 для сравнения приведены данные других авторов [21–23].

Анализ рис. 3 и 4 показывает, что полной идентичности ПЭС для одного и того же объемного материала, полученных разными авторами, нет. Сказывается разница методов и использованных при этом параметров расчета. Однако общие закономерности формы ПЭС при этом сохраняются. Наш результат (рис. 3, *a*) отличается от результатов других авторов (рис. 4, *a, b*) примерно настолько, насколько и они отличаются друг от друга, т. е. он вполне удовлетворительно согласуется с обоими опубликованными.

Рассчитанная нами ПЭС для наночастицы Ti_9 (рис. 3, *b*) тоже качественно согласуется с ПЭС, приведенной на (рис. 4, *c*). Имеется лишь некоторая количественная разница в положении пиков, но она вполне объяснима, поскольку и размеры кластеров и их геометрия отличаются. К сожалению, нам не удалось найти опубликованных результатов для кластера Ti_9 , поэтому пришлось использовать данные для Ti_{13} .

Основной интерес при рассмотрении рис. 3 вызывает анализ изменений, которые претерпевают ПЭС при переходе наноструктурных систем от нульмерной (наночастица) к одномерной (цепочка), двумерной (пленка) и трехмерной (объем) системам. У наночастицы (рис. 3, *b*) мы видим в валентной части четко выраженные пики с максимумами при -0.3 , -1.1 , -1.8 и -3.4 eV. Уже в наночастице, состоящей из таких же частиц, но разупорядоченных между собой, эти пики расщепляются, распадаются и несколько сдвигаются в сторону отрицательных энергий. Аналогичное расщепление пиков мы видим и в состояниях проводимости, лежащих выше уровня Ферми. Переход к двумерной системе (нанопленке) (рис. 3, *e*) демонстрирует продолжение этого процесса. Электронные состояния еще более расщепляются, что приводит к их смешиванию и внешне проявляется как сглаживание формы ПЭС. Это сглаживание усиливается в трехмерной наноструктурированной системе (рис. 3, *f*), где атомы металла, в силу малого масштаба наноструктуры, переходят в почти аморфное состояние. Общее очертание ПЭС такой системы близко к форме

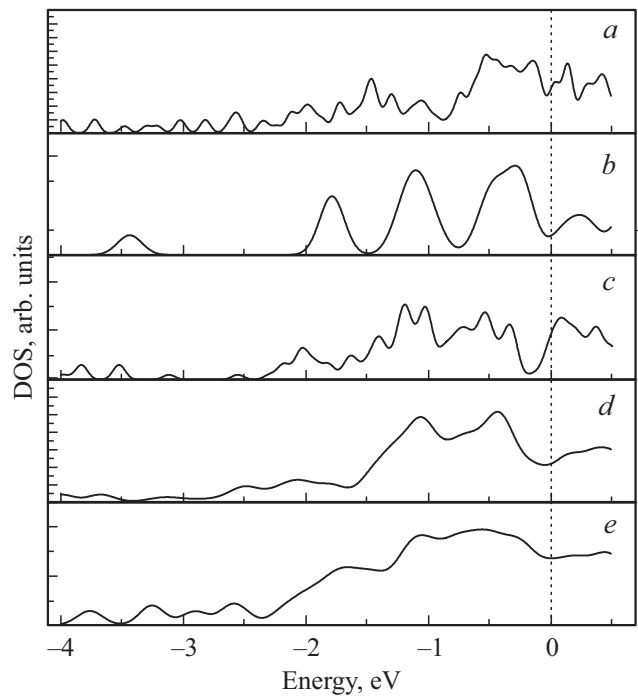


Рис. 3. Плотность состояний изученных систем титана. *a* — объемный монокристаллический титан; *b* — наночастица Ti_{18} ; *c* — наноструктурная цепочка с ячейкой Ti_{18} ; *d* — наноструктурная пленка с ячейкой Ti_{36} ; *e* — наноструктурный объемный материал с ячейкой Ti_{72} . Вертикальная пунктирная линия обозначает уровень Ферми.

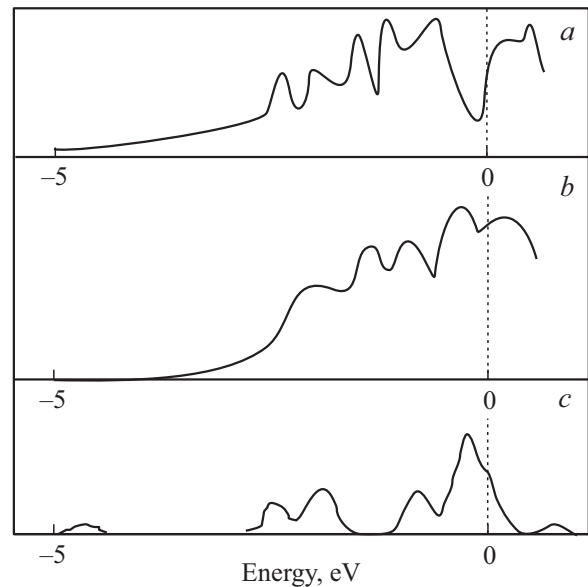


Рис. 4. Опубликованные ПЭС: *a* — объемный бcc-титан [21], *b* — объемный бcc-титан [22], *c* — наночастица Ti_{13} [23].

ПЭС монокристалла (рис. 3, *a*), однако в ней отсутствует тонкая структура, характерная для упорядоченного расположения атомов в кристалле. По-видимому, тонкая структура проявилась бы в системе, состоящей из более крупных наночастиц.

3.2. Диоксид циркония. На рис. 5 представлены результаты расчета ПЭС наноструктурного диоксида циркония, а на рис. 6 приведены данные других авторов.

Как и в предыдущем разделе, анализ рисунков показывает, что полной идентичности ПЭС для одного и того же объемного диоксида циркония, полученных разными авторами (рис. 6, *a, b*), нет, но налицо общие закономерности формы ПЭС: сходные группы пиков в тех же областях занятых и свободных состояний, примерно одинаковая ширина запрещенной зоны (3.28 eV [24], 3.32 eV [25]). Наш результат (рис. 5, *a*) вполне удовлетворительно согласуется с этими опубликованными.

К сожалению, мы не нашли в литературе опубликованных изображений ПЭС для наночастиц диоксида циркония (кроме принадлежащих автору данной статьи). Имеются лишь некоторые сведения о величине

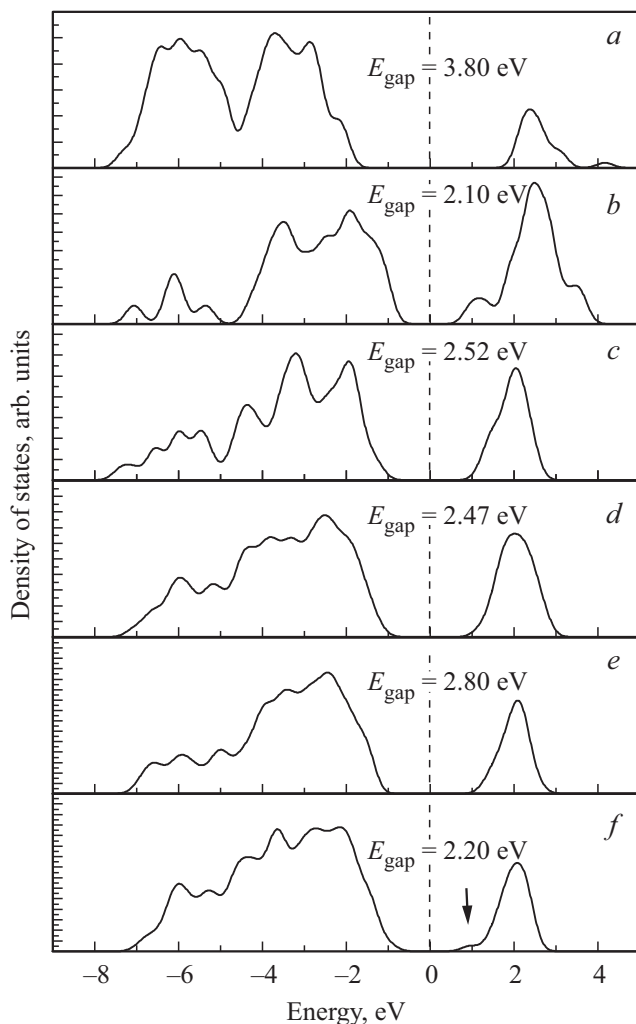


Рис. 5. Плотность состояний изученных систем диоксида циркония. *a* — объемный монокристаллический ZrO_2 ; *b* — наночастица Zr_6O_{12} ; *c* — наноструктурная цепочка с ячейкой $Zr_{12}O_{24}$; *d* — двумерная наноструктурная система с ячейкой $Zr_{18}O_{36}$; *e* — трехмерный наноструктурный материал с ячейкой $Zr_{30}O_{60}$. Вертикальная пунктирная линия обозначает уровень Ферми.

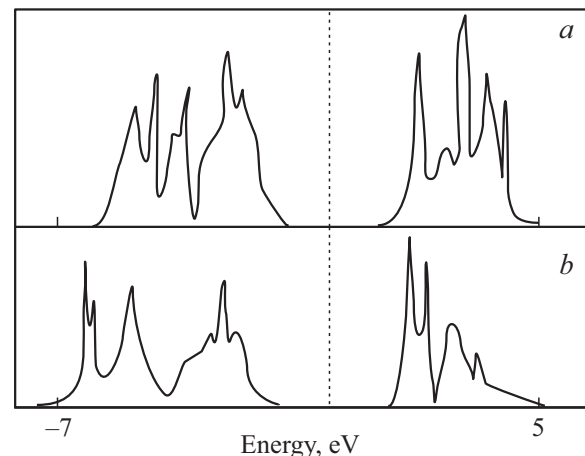


Рис. 6. Опубликованные ПЭС: *a* — объемный $c-ZrO_2$ [24], *b* — объемный $c-ZrO_2$ [25].

энергетической щели. При этом отмечается, что связь величины энергетической щели с размерами наночастиц диоксида циркония при малых размерах частиц (до Zr_8O_{16}) неоднозначна и немонотонна [26,27], однако для более крупных частиц (начиная с $Zr_{16}O_{32}$) щель увеличивается с ростом частицы [28].

ПЭС для Zr_6O_{12} , приведенная на (рис. 5, *b*), демонстрирует щель величиной 2.1 eV, в то время как для объемного материала (рис. 5, *a*) получена величина 3.8 eV. В более ранней работе автора [5], где использованы несколько иные параметры вычислений, приведены величины 2.5 eV для Zr_6O_{12} и 3.5 eV для кристалла.

Спектр валентных состояний наночастицы Zr_6O_{12} , как и спектр ПЭС объемного диоксида циркония, содержит две группы пиков, лежащих в области от -1 до -8 eV. Ширина щели у одномерной наносистемы (рис. 5, *c*) возрастает до 2.52 eV, несколько падает до 2.47 eV в двумерной системе (рис. 5, *d*) и существенно уменьшается до 2.2 eV в трехмерной наноструктурной системе (рис. 5, *e*), что, по-видимому, обусловлено неполным насыщением ионных связей и на картине ПЭС отражается в появлении наплыва в начале области свободных состояний, помеченного на рис. 5, *e* стрелкой. Уменьшение щели в трехмерной наноструктурной системе коррелирует с результатами работы [5], в которой для наноструктурного диоксида циркония с иной геометрией, чем в текущей работе, была получена величина энергетической щели, равная 2.6 eV, в то время как для объемного ZrO_2 она оказалась равной 3.5 eV.

Необходимо подчеркнуть, что рассмотренная в данной работе трехмерная наноструктурная система диоксида циркония построена специальным, упорядоченным образом и не может рассматриваться как модель аморфного ZrO_2 , подобного изученному экспериментально в работе [4], где была обнаружена энергетическая щель величиной 4.7 eV. Теоретическому исследованию аморфного диоксида циркония следует посвятить отдельную работу.

4. Выводы

Проведенные на примере титана и диоксида циркония модельные исследования наноструктурных систем металла и диэлектрика позволяют сделать следующие выводы.

1. Наноструктурные системы титана имеют высокую плотность состояний на уровне Ферми, а наноструктурные системы диоксида циркония демонстрируют энергетическую щель в окрестностях этого уровня.

2. С увеличением размерности наноструктурных систем титана форма их ПЭС приближается к форме ПЭС у кристаллического титана, но приобретает более размытый вид из-за разупорядоченности расположения атомов.

3. У наноструктурных систем диоксида циркония с ростом их размерности наблюдается уменьшение энергетической щели, при этом форма спектра занятых состояний изменяется несущественно.

Следует заметить, что приведенные в данной работе результаты получены без учета структурных изменений, протекающих в условиях реальных экспериментов и технологических процессов под влиянием повышенной температуры. Однако даже такое упрощенное рассмотрение показывает, что электронная структура как металлических, так и диэлектрических трехмерных наноструктурных систем имеет много общего с электронной структурой объемных (монокристаллических) материалов.

Список литературы

- [1] И.П. Семенова, В.В. Латыш, А.В. Щербаков, Е.Б. Якушина. *Рос. нанотех.* **3**, 9–10, 106 (2008).
- [2] И.О. Болотина, В.И. Данилов, А.А. Загуменный. *Прикл. мех. тех. физ.* **49**, 3, 164 (2008).
- [3] Л.М. Рудковская, Р.Н. Пшеничный, Т.В. Павленко, А.А. Омельчук. *Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies* **10**, 2, 351 (2012).
- [4] V. Gritsenko, D. Gritsenko, S. Shaimeev, V. Aliev, K. Nasyrov, S. Erenburg, V. Tapilin, H. Wong, M.C. Poon, J.H. Lee, J.-W. Lee, C.W. Kim. *Microelectron. Eng.* **81**, 524 (2005).
- [5] V.G. Zavodinsky, A.N. Chibisov. *J. Physics: Conf. Ser.* **29**, 173 (2006).
- [6] M. Beckstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler. *Comp. Phys. Commun.* **107**, 187 (1997).
- [7] H. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [8] W. Kohn, J.L. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [9] D.R. Hamann. *Phys. Rev. B* **40**, **129**, 2980 (1989).
- [10] N. Troullier, J.L. Martins. *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [11] M. Fuchs, M. Scheffler. *Comp. Phys. Commun.* **119**, 67 (1999).
- [12] В.Г. Заводинский, А.Н. Чибисов. *ФТТ* **51**, 477 (2009).
- [13] В.Г. Заводинский. *ФТТ* **46**, 441 (2004).
- [14] J.P. Perdew, Y. Wang. *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [15] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [16] D.J. Chadi. *Phys. Rev. B* **16**, 1746 (1977).
- [17] В.Г. Заводинский. Компьютерное моделирование наночастиц и наносистем. *Физматлит, М.* (2013) 174 с.
- [18] M. Salazar-Villanueva, P.H. Hernandez Tejada, U. Pal, J.F. Rivas-Silva, J.I. Rodriguez Mora, J.A. Ascencio. *J. Phys. Chem. A* **110**, 10274 (2006).
- [19] В.Г. Заводинский, А.Н. Чибисов. *ФТТ* **48**, 343 (2006).
- [20] Ю. Чжан, В. Чэнь, С. Цзян. *Международ. студ. вестн.* **6**, (2016). <https://www.eduherald.ru/ru/article/view?id=16788>
- [21] M. Jafari, H. Jamnezhad, L. Nazarzadeh. *Iranian J. Sci. Technology A* **4**, 511 (2012).
- [22] Keeyung Lee. *J. Kor. Phys. Soc.* **45**, 2, 333 (2004).
- [23] Jijun Zhao, Qi Qiu, Baolin Wang, Jinlan Wang, Guanghou Wang. *Solid State Commun.* **118**, 157 (2001).
- [24] S.E. Kulkova, O.N. Muryzhnikova. *Physica B* **192** 284 (1993).
- [25] M.G. Mulauzi. Dissertation. <http://hdl.handle.net/10386/1393>.
- [26] S.M. Woodley, S. Hamad, J.A. Meji'asb, C.R.A. Catlow. *J. Mater. Chem.* **16**, 1927 (2006).
- [27] J. Rui, Z. Yonghong, H. Shiping, W. Peng, T. Pinghui. *Chin. J. Chem.* **29**, 13 (2011).
- [28] A.R. Puigdollers, F. Illas, G. Pacchioni. *J. Phys. Chem.* (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12185

Редактор Т.Н. Василевская