

УДК 548.4:543.429.23

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

РАСЧЕТ СТЫКОВКИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ БЛОКОВ ПО ГРАНИ (111) В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ОКСИДАХ АЛЮМИНИЯ**Е.С. Папуловский^{1,2}, А.А. Шубин^{1,2}, О.Б. Лапина^{1,2}**¹Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: olga@catalysis.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 24 октября 2015 г.

Представлены результаты исследований методом теории функционала плотности (DFT) стыковки по грани (111) блоков (первичных наночастиц) низкотемпературных метастабильных оксидов алюминия (η - Al_2O_3 и χ - Al_2O_3). Рассчитана удельная поверхностная энергия грани (111) кристалла Al_2O_3 , рассмотрено прохождение доменной границы через различные катионные слои, определены константы ядерного квадрупольного взаимодействия для ядер ^{27}Al .

DOI: 10.15372/JSC20160208

Ключевые слова: удельная поверхностная энергия, ^{27}Al ЯМР, Al_2O_3 .**ВВЕДЕНИЕ**

Знание межфазных границ существенно во многих технологических областях, таких как катализ, микроэлектроника, производство мембран и пленок. В случае катализа исследование геометрии и электронной структуры границы раздела важно еще и потому, что имеется корреляция между структурой поверхности и каталитической активностью. Метастабильные состояния высокодисперсных оксидов металлов нестехиометрического состава, образующихся при релаксации неравновесных твердых растворов, являются специфическими объектами структурного анализа. Одним из основных факторов, определяющих относительную устойчивость метастабильных состояний, является наноструктура исследуемых объектов. Переход из исходного неравновесного состояния в метастабильное сопровождается определенными изменениями структуры, которые минимизируют свободную энергию кристалла — это кооперативные смещения атомов, появление неоднородностей (дефектов упаковки), микроблоков и т.п. Структура метастабильного состояния может быть охарактеризована только совокупностью параметров трехмерной периодической структуры и наноструктурных параметров. Для высокодисперсных нанокристаллических материалов исследование доменных границ методами электронной микроскопии высокого разрешения, дифракционного анализа, а также различными молекулярными методами существенно затруднено, поэтому возрастает значение методов их теоретического моделирования.

Низкотемпературные метастабильные формы оксида алюминия типа γ , η и χ принято описывать в рамках структурной модели нестехиометрической шпинели с различным распределением катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям, присущим структуре шпинели [1]. Характер этого распределения является объектом исследований различными экспериментальными и теоретическими методами. Например, для η - Al_2O_3 считается, что вакансии присут-

ствуют исключительно в октаэдрических шпинельных позициях [1]. Кроме того, могут быть частично заняты и некоторые нешпинельные позиции [2, 3]. Целью данной работы являлось исследование межблочной границы по плоскости (111) между первичными частицами оксида. Формирование такой границы характерно для η - Al_2O_3 и χ - Al_2O_3 . Так, согласно [1], основным способом стыковки блоков η - Al_2O_3 является дефектная стыковка по граням $\{110\}$ (семейство плоскостей (110)). Что касается направления [111], то вдоль него частицы оксида алюминия, формирующие вторичную наноструктуру как η - Al_2O_3 , так и χ - Al_2O_3 , могут стыковаться когерентно с сохранением ближнего порядка в анионной подрешетке, однако нарушая при этом порядок в катионной подрешетке. При этом для χ - Al_2O_3 весьма характерна стыковка первичных частиц по плоскости (111) по механизму микродвойникования, когда стыкующиеся блоки развернуты относительно друг друга на некоторый угол вокруг направления [111]. Размеры исходных наночастиц метастабильных оксидов Al_2O_3 оцениваются величиной порядка 3—5 нм.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

В данной работе за основу первичной наночастицы оксида была взята идеализированная структура алюминиевой шпинели Al_3O_4 (рис. 1) с параметром ячейки $a = 8,09 \text{ \AA}$, в которой для сохранения стехиометрии Al_2O_3 оставались вакантными некоторые октаэдрические шпинельные позиции, а для сохранения электронейтральности ячейки из нее удалялись два атома кислорода. Октаэдрические вакансии выбирались случайным образом; всего было рассмотрено пять вариантов ячеек с разным расположением вакансий (рис. 2). После генерации модельной ячейки ее структуру оптимизировали и использовали в качестве начальной при формировании рассчитываемой нанопластины. Ячейку транслировали по всем направлениям и обрезали по граням (111), $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$ и $(1\bar{1}\bar{1})$. Трансляционными векторами нанопластины являлись $(\bar{1}01)$ и $(01\bar{1})$. Величина вакуумной щели вдоль направления [111] составляла 10 \AA , что достаточно для исключения взаимодействия между трансляционными репликами нанопластины. Толщина самой нанопластины для разных случаев ее нарезки также составляла 10—20 \AA , при этом количество атомов в ней варьировалось от 100 до 225. Для всех полученных структур рассчитывали полную энергию слэба и его поверхностную энергию. Далее верхнюю половину слэба поворачивали вокруг направления [111] на угол $\pi/3$, после чего заново выполняли его релаксацию и рассчитывали разность полных энергий.

Расчеты проводились программным комплексом CASTEP [4], используя обменно-корреляционный функционал PW91 [5]. Величина пороговой энергии составляла 280 эВ; самосогласование электронной плотности проводили до достижения сходимости полной энергии не хуже 10^{-5} эВ, расчеты оптимизации структуры прекращали, когда силы, действующие на атомы, ста-

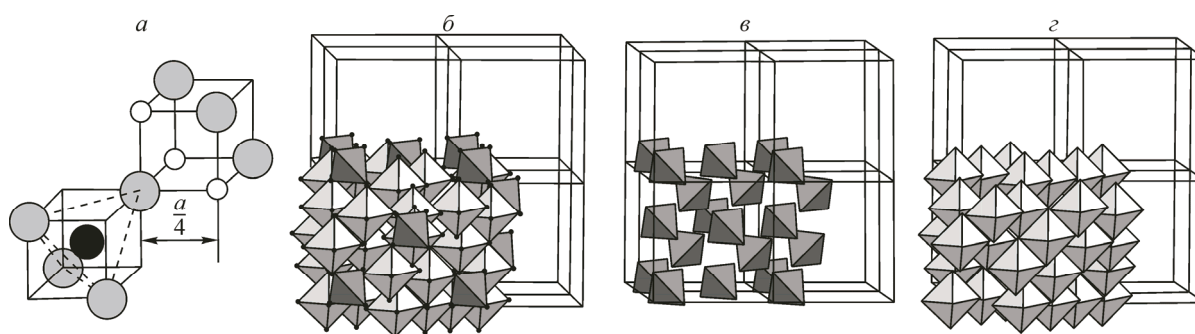


Рис. 1. Распределение катионов Al^{3+} в структуре идеализированной алюминиевой шпинели Al_3O_4 : светло-серыми кружками показаны анионы O^{2-} , образующие гранецентрированную анионную подрешетку, в которой имеются тетраэдрические (черные кружки) и октаэдрические (белые кружки) междуузлия (а); аналогично нормальной шпинели MgAl_2O_4 , в элементарной ячейке состава Al_3O_4 , катионы алюминия занимают тетраэдрическую (8а, темно-серые тетраэдры) и октаэдрическую (16d, светло-серые октаэдры) (б); тетраэдрическая катионная подрешетка алюминиевой шпинели Al_3O_4 (в); октаэдрическая катионная подрешетка алюминиевой шпинели Al_3O_4 (г)

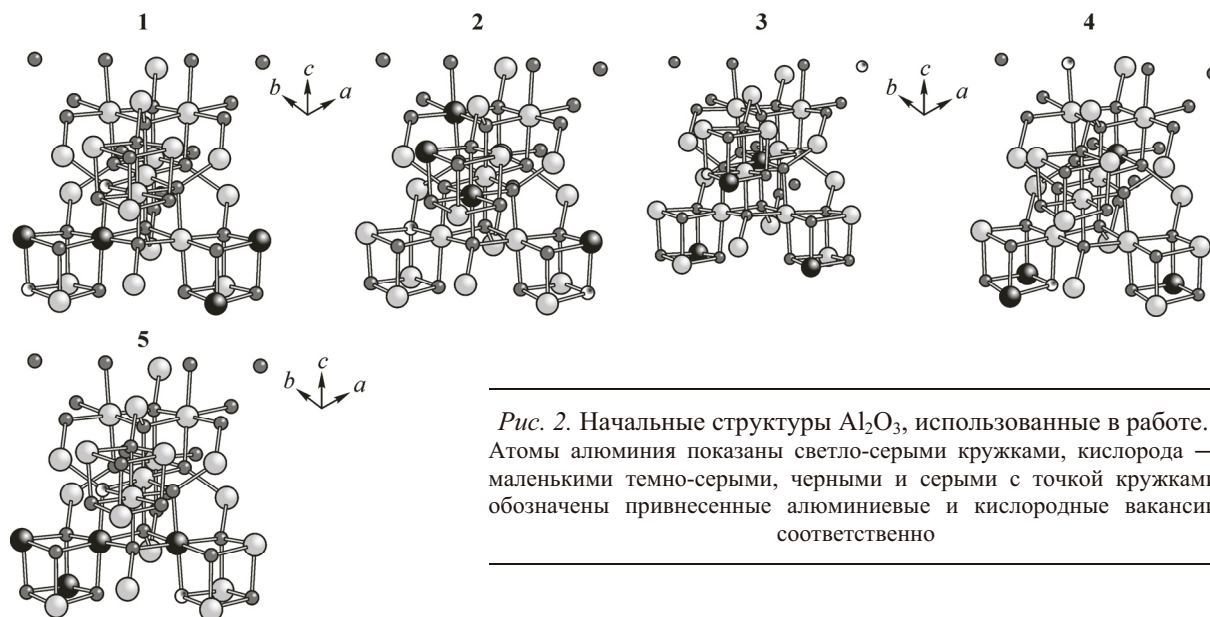


Рис. 2. Начальные структуры Al_2O_3 , использованные в работе. Атомы алюминия показаны светло-серыми кружками, кислорода — маленькими темно-серыми, черными и серыми с точкой кружками обозначены привнесенные алюминиевые и кислородные вакансии соответственно

новились менее $0,02 \text{ эВ}/\text{\AA}$. Поскольку размеры суперъячейки достаточно велики, расчеты выполнялись только в Гамма точке. Расчеты квадрупольных констант [6] для ядер ^{27}Al проводили с пороговой энергией 450 эВ и сходимостью процедуры самосогласования 10^{-10} эВ , используя обменно-корреляционный функционал PBE [7].

В высокодисперсных системах из-за развитой поверхности состояние поверхности и поверхностные силы играют существенную роль. Состояние частиц на границе раздела фаз отличается от состояния в объеме вследствие возникающих на границе неоднородностей, таких как разорванные связи, вакансии, неравномерность распределения заряда и т.д. Одной из величин, описывающей границу раздела в целом, является ее удельная энергия, избыточная по сравнению с энергией в объеме:

$$\sigma = \frac{E_{\text{slab}} - E_{\text{bulk}} \frac{n}{N}}{2A},$$

где E_{slab} — энергия слэба; E_{bulk} — энергия ячейки объемного кристалла; n — количество атомов в слэбе; N — число атомов в ячейке объемного кристалла; A — площадь поверхности слэба. Множитель 2 в знаменателе учитывает наличие двух сопряженных поверхностей. Вообще говоря, для расчета идеальной теоретической энергии поверхности необходимо знание предела σ при n стремящемся к бесконечности. В нашем случае изначально были взяты достаточно большие n (100—225), что, например, заметно превышает величины, использованные ранее для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в работе [8], таким образом нивелируется влияние толщины слэба на результаты расчетов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов удельной энергии поверхности σ представлены в табл. 1. Заметим, что ортогонально направлению [111] граница слэба может быть выбрана проходящей по одному из двух катионных слоев: по слою, содержащему исключительно октаэдры алюминия (O_h), или смешанному катионному слою, содержащему как октаэдры, так и тетраэдры алюминия (T_d) (рис. 3). В табл. 1 удельная энергия смежных поверхностей (111) приведена для случаев выбора границы (верхняя/нижняя) слэба как (O_h/T_d), (O_h/O_h) и (T_d/T_d), при этом кристалл обрезают таким образом, чтобы наружу смотрели зонтики алюминия. Стоит отметить, что вследствие наличия октаэдрических вакансий (созданных для сохранения электронейтральности) после релаксации некоторые ионы Al^{3+} визуальнo приобретали координацию, более близкую к 5, отличную от O_h или T_d .

Результаты расчетов удельной энергии поверхности σ и разницы энергии слэба (на единицу площади его сечения, $\Delta E/A$) после поворота его верхней части угол $\pi/3$. Приведены результаты для пяти вариантов шпинельной ячейки, отличающихся расположением октаэдрических вакансий

Вариант ячейки	Граница раздела	Количество атомов	σ , мЭВ/Å ²	$\Delta E/A$, мЭВ/Å ²	Вариант ячейки	Граница раздела	Количество атомов	σ , мЭВ/Å ²	$\Delta E/A$, мЭВ/Å ²
1	O_h/O_h	110	39	67	4	O_h/O_h	220	66	84
	O_h/T_d	125	14	129		O_h/T_d	195	56	152
	T_d/T_d	105	59	46		T_d/T_d	170	76	11
2	O_h/O_h	115	33	13	5	O_h/O_h	220	49	-40
	O_h/T_d	100	54	97		O_h/T_d	200	42	-78
	T_d/T_d	125	43	4		T_d/T_d	175	16	-25
3	O_h/O_h	225	28	-28					
	O_h/T_d	200	33	0					
	T_d/T_d	170	36	2					

Видно, что удельная энергия поверхности существенно отличается для разных вариантов выбора границ раздела. Очевидно, что различающиеся значения удельной энергии поверхности связаны с разным выбором позиций октаэдрических вакансий.

Поворот верхней половины слэба выполняли в случае выбора его границ (O_h/O_h) или (O_h/T_d) по плоскости октаэдрического алюминия, а в случае (T_d/T_d) — по плоскости, содержащий как октаэдрически, так и тетраэдрически координированный алюминий. Схема поворота приведена на рис. 4. Отметим, что поворот на $\pi/3$ обеспечивает сохранение локальной симметрии анионной подрешетки, однако существенно нарушает порядок в катионной подрешетке ввиду относительно большего количества вакансий для октаэдрических позиций алюминия. Естественно, что поворот половины слэба вызывает изменение энергии ячейки. Как правило,

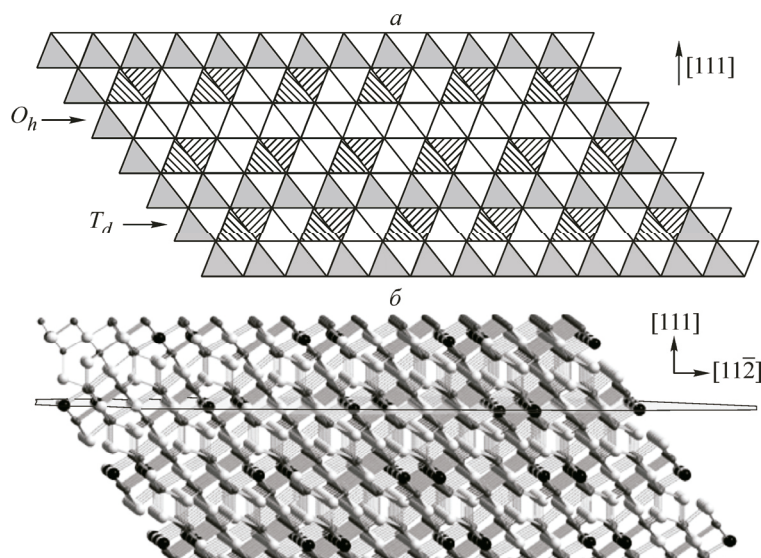


Рис. 3. Выбор верхней и нижней границы слэба.

Оттенками серого цвета показан шестикординированный алюминий, а заштрихованного — четырехкоординированный, вакансии не показаны (а), серым полупрозрачным цветом показана плоскость (111), проходящая по слою, содержащему исключительно октаэдры алюминия (O_h); черным цветом обозначены привнесенные алюминиевые и кислородные вакансии (б)

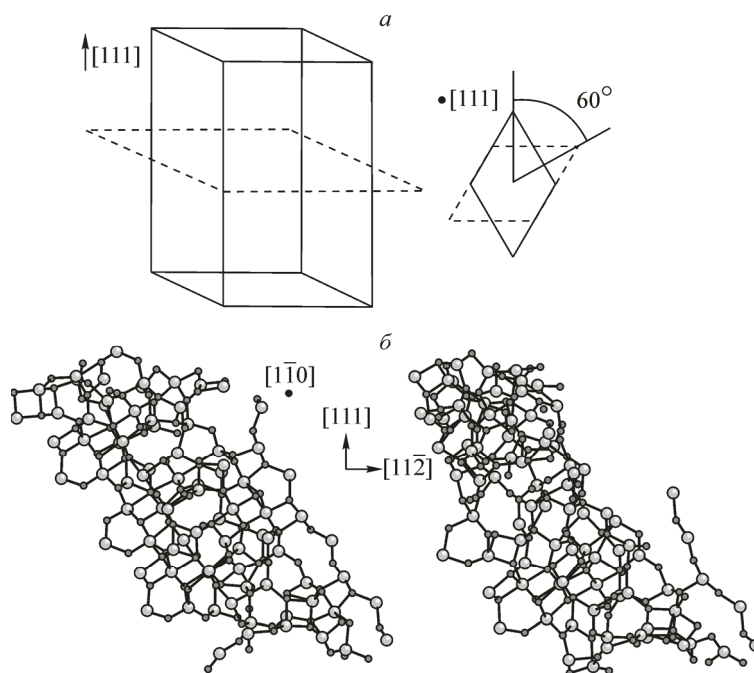


Рис. 4. Поворот верхней части слэба.

Слева указана плоскость разреза, справа пунктиром показано положение верхней части слэба после поворота (а), оптимизированная ячейка **5** (O_h/O_h) до (слева) и после поворота (справа). Алюминий показан светло-серым цветом, кислород — темно-серым (б)

это изменение энергии больше нуля и невелико (сравнимо с величиной удельной энергии поверхности σ). Однако существенно, что, как видно из табл. 1, встречаются и отрицательные значения для изменения полной энергии. Таким образом, характер распределения октаэдрических вакансий существенно влияет на изменение полной энергии при повороте части слэба на угол $\pi/3$ вокруг направления $[111]$, делая для данной плоскости раздела этот поворот выгодным при некотором распределении октаэдрических вакансий. Поэтому можно предположить, что для $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (частично и для $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) при формировании вторичной наноструктуры оксида одним из вариантов когерентной стыковки (с сохранением взаимной ориентации) первичных частиц по грани (111) может быть стыковка первичных частиц, повернутых относительно друг друга на угол $\pi/3$ вокруг направления, перпендикулярного этой грани.

Интересно сравнить константы ядерного квадрупольного взаимодействия (ЯКВ) на ядрах ^{27}Al , рассчитанные до и после поворота на угол $\pi/3$. Соответствующие сравнительные гистограммы приведены на рис. 5, а и б. Анализ показывает, что наибольшими значениями константы ЯКВ до поворота обладают атомы алюминия, соответствующие зонтичным полиэдрам на поверхности пластинки. Однако и для атомов алюминия, находящихся в глубине, константы ЯКВ также достаточно велики (по сравнению с величиной ~ 5 МГц, которая еще может быть экспериментально измерена с достаточной точностью), вследствие того, что в исходной ячейке присутствуют вакансии.

Из анализа результатов расчетов также можно заключить, что отсутствует существенная зависимость распределения абсолютных величин констант ЯКВ от поворота части слэба. Как повышение энергии, так и понижение энергии при повороте слэба слабо влияет на распределение квадрупольных констант (см. рис. 5). Как видно из графиков, при этом лишь незначительно меняется количество атомов в области больших значений квадрупольных констант. Следует, однако, отметить, что в эксперименте поверхность оксида покрыта слоем гидроксильных групп, которые, обладая достаточной подвижностью, уменьшают квадрупольную константу на ближайших ядрах алюминия, а также могут уменьшать эффективный дипольный момент наночастицы.

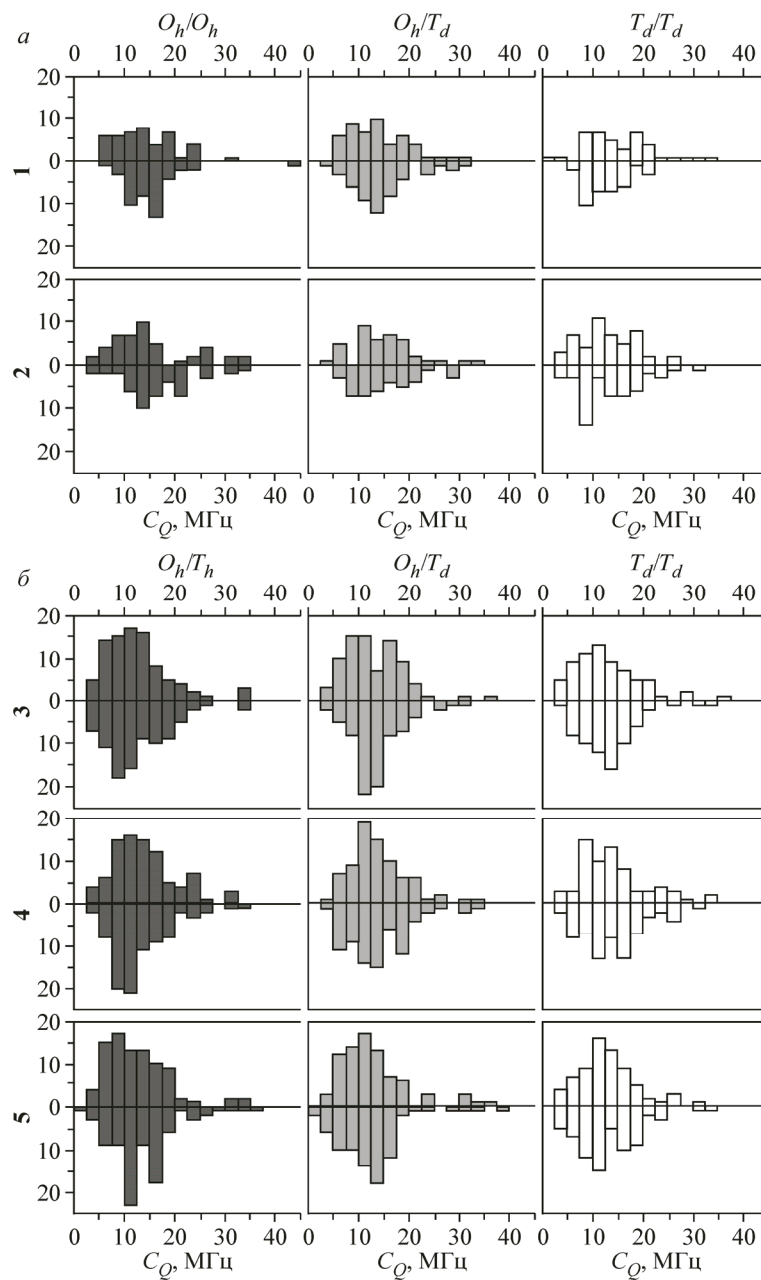


Рис. 5. Гисторгаммы распределения абсолютного значения константы ЯКВ C_Q для ядер ^{27}Al в моделируемых ячейках. На оси абсцисс приведено абсолютное значение квадрупольной константы. На оси ординат указан номер варианта ячейки (1 и 2) (а) и количество атомов с определенной константой ЯКВ в ячейке. Ширина столбца — 2,5 МГц. Обозначение границ слэба: (O_h/O_h) — темно-серый, (O_h/T_d) — серый, (T_d/T_d) — белый. Верхняя часть диаграммы — до поворота верхней части слэба; нижняя часть — после поворота. Аналогично для вариантов ячеек 3, 4 и 5 (б)

Сопоставление изменения величин квадрупольных констант для атомов алюминия, координационная сфера которых наиболее сильно возмущается при повороте части слэба для случая ячейки 5 (O_h/O_h) (табл. 2), показывает, что абсолютная величина квадрупольной константы в большинстве случаев увеличивается, но довольно часто с изменением знака. Изменение знака максимальной по модулю компоненты приведенного тензора градиента электрического поля на

Т а б л и ц а 2

Изменение константы ЯКВ C_Q на ядре ^{27}Al для атомов алюминия, координационная сфера которых наиболее сильно возмущается при повороте части слэба для случая ячейки 5 (O_h/O_h)

Условный номер атома в расчете	C_Q до поворота, МГц	C_Q после поворота, МГц	Условный номер атома в расчете	C_Q до поворота, МГц	C_Q после поворота, МГц	Условный номер атома в расчете	C_Q до поворота, МГц	C_Q после поворота, МГц
19	6,838	-6,547	10	16,159	18,858	39	-16,983	-11,158
29	-8,918	-12,791	44	-5,367	-17,878	71	12,054	12,382
49	5,884	-15,837	24	-6,663	-16,474	67	7,048	-10,534
34	16,154	-18,577	54	-8,362	16,921			

ядре ^{27}Al после поворота части слэба отражает возникающие при этом существенные искажения ближайшего лигандного окружения атома алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя метод функционала электронной плотности рассчитана удельная поверхностная энергия грани (111) Al_2O_3 , а также отнесенная к единице площади разница в полной энергии кристалла при повороте одной из его частей на угол $\pi/3$ вокруг направления [111]. Определены константы ЯКВ для ядер ^{27}Al до и после поворота кристалла. Однозначно определить самую выгодную границу раздела не удастся вследствие определяющей зависимости изменения энергии от расположения вакансий. Для четырех из пятнадцати рассмотренных моделей ячейки образование межблочной границы оказывается энергетически выгодным. Появление межблочной границы незначительно влияет на характер распределения констант ЯКВ для ядер ^{27}Al .

Авторы выражают благодарность Российскому Научному Фонду (грант РФФ-14-23-00037 "Дизайн функциональных наноматериалов: явления самоорганизации 3D наноструктур и нанокompозитов в оксидных системах").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsybulya S.V., Kryukova G.N. // Phys. Rev. B. – 2008. – 77, N 2. – P. 024112.
2. Ushakov V.A., Moroz E.M. // React. Kinet. Catal. Lett. – 1984. – 24, N 1-2. – P. 113.
3. Moroz É.M., Shefer K.I., Zyuzin D.A., Shmakov A.N. // J. Struct. Chem. – 2011. – 52, N 2. – P. 326.
4. Clark S.J., Segall M.D., Pickard C.J., Hasnip P.J., Probert M.I.J., Refson K., Payne M.C. // Zeitschrift für Krist. – 2005. – 220, N 5/6. – P. 567.
5. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J., Fiolhais C. // Phys. Rev. B. – 1992. – 46, N 11. – P. 6671.
6. Profeta M., Mauri F., Pickard C.J. // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – 125, N 2. – P. 541.
7. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – 77, N 18. – P. 3865.
8. Pinto H.P., Nieminen R.M., Elliott S.D. // Phys. Rev. B. – 2004. – 70, N 12. – P. 125402.