

УДК 538.915;546.03

ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ НАНООКСИДОВ АКТИНИДОВ ОТ ИХ ХАРАКТЕРНОГО РАЗМЕРА И МОРФОЛОГИИ

© 2023 г. А. П. Чернышев^{1, 2, *}

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

²Новосибирский государственный технический университет,
пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

*e-mail: alfred.chernyshev@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 02.07.2023 г.

После доработки 31.10.2023 г.

Принята к публикации 02.11.2023 г.

Нанотермодинамическим методом получены количественные зависимости ширины запрещенной зоны наночастиц, нановолокон (нанопроволок) и тонких пленок диоксидов актинидов AmO_2 , CmO_2 , NpO_2 , PaO_2 , PuO_2 , ThO_2 и UO_2 от их характерного размера. Размерный эффект становится существенным для наночастиц, нановолокон и тонких пленок ThO_2 , наночастиц и нановолокон NpO_2 , PuO_2 и CmO_2 уже при их характерном размере около 20 нм. Для наночастиц AmO_2 , PaO_2 и UO_2 размерный эффект становится существенным, если их диаметр составляет около 7–8 нм. Показано, что максимально достижимая ширина запрещенной зоны нанобъекта равна удвоенному значению ширины запрещенной зоны соответствующего макроскопического образца. Установлено, что ширина запрещенной зоны нанобъектов с одинаковым характерным размером уменьшается в последовательности: наночастицы → нановолокна (нанопроволоки) → тонкие пленки. Показано, что, используя смешанные оксиды актинидов и изменяя их стехиометрию, характерный размер и морфологию, можно регулировать ширину запрещенной зоны нанобъектов в широком диапазоне допустимых значений.

Ключевые слова: наночастицы, нанопроволоки, тонкие пленки, энергия когезии, наноксиды актинидов, морфология нанобъектов, ширина запрещенной зоны, нанотермодинамическая модель

DOI: 10.31857/S0002337X23120023, **EDN:** TLOZIQ

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды актинидов используются в качестве ядерного топлива для атомных электростанций и космических аппаратов. Они также являются широкозонными полупроводниками (ширина запрещенной зоны превышает 2 эВ) и поэтому используются в производстве полупроводниковых приборов и в фотокатализе [1]. Ширина запрещенной зоны является одной из основных характеристик полупроводников. Получая смешанные оксиды актинидов, можно изменять ее ширину [2]. Шириной запрещенной зоны можно также управлять, изменяя стехиометрию, морфологию и характерный размер наноксидов актинидов. Актиниды радиоактивны, поэтому получение и исследование их в виде нанобъектов требует особых мер предосторожности. Предварительное теоретическое исследование позволяет правильно спланировать эксперимент и сократить время воздействия ионизирующего излучения на выполняющий экспериментальные ра-

боты персонал или ограничиться результатами теоретических расчетов.

Для теоретического описания влияния характерного размера и морфологии на физические свойства нанобъектов в настоящее время используется ряд методов: приближение эффективной массы [3, 4], метод функционала плотности [1, 2] и нанотермодинамические методы [5, 6]. Нанотермодинамические методы в отличие от других позволяют рассматривать целые классы соединений и, как правило, не требуют использования суперкомпьютеров или длительных расчетов на обычных компьютерах.

Целью настоящей работы является исследование нанотермодинамическим методом зависимости ширины запрещенной зоны нанобъектов диоксидов актинидов от их характерного размера и морфологии.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Нанообъекты обычно разделяют на три категории: т. н. двумерные 2D-нанообъекты, которые включают тонкие пленки, слоистые структуры, квантовые ямы и сверхрешетки; одномерные 1D-нанообъекты, такие как нанопровода (нановолокна); нульмерные 0D-нанообъекты, такие как кластеры, квантовые точки и коллоиды. В перечисленных выше нанообъектах носители заряда ограничены одним, двумя и тремя измерениями соответственно. Используя эту классификацию, в качестве параметра, описывающего морфологию нанообъектов, удобно ввести параметр d , принимающий значения от 0 до 2, и использовать его для расчетов физических свойств нанообъектов [6].

В методе эффективной массы ширина запрещенной зоны определяется соотношением [3, 4]

$$E_g = E_{gb} + E_{ex}, \quad (1)$$

где E_{gd} — ширина запрещенной зоны макроскопического образца, E_{ex} — минимальная энергия экситона в наночастице радиуса r :

$$E_{ex} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} + E_{pol}. \quad (2)$$

Здесь m_e^* и m_h^* — эффективная масса электронов и дырок соответственно, ϵ — (статическая) диэлектрическая проницаемость диоксида актинидов, E_{pol} — энергия поляризационного взаимодействия, остальные обозначения являются общепринятыми. Энергией поляризационного взаимодействия в данном случае можно пренебречь по сравнению с первыми двумя членами в правой части уравнения (2). В свою очередь, второй член значительно меньше первого, поскольку в диоксидах актинидов $\epsilon \approx 20$ [7]. Таким образом, преобладает вклад первого члена и должно выполняться соотношение $E_{ex} \propto r^{-2}$.

Ширина запрещенной зоны — это термодинамический параметр, который, как было показано в работе [8], является химическим потенциалом образования несвязанных электронно-дырочных пар и определяется термодинамическим соотношением

$$E_g(T) = \Delta H_g(T) - T\Delta S_g(T), \quad (3)$$

где T — абсолютная температура, ΔS_g и ΔH_g — энтропия и энтальпия образования несвязанной пары электрон—дырка. Этим обусловлена возможность исследования зависимости ширины запрещенной зоны нанооксидов актинидов от их характерного размера и морфологии нанотермодинамическим методом.

В работах [6, 9] была установлена зависимость ширины запрещенной зоны от энергии когезии E_c атомов (молекул) в нанообъектах:

$$\frac{E_g(D) - E_g(\infty)}{E_g(\infty)} = \frac{E_c(\infty) - E_c(D)}{E_c(\infty)}, \quad (4)$$

где D — характерный размер нанообъекта, знак бесконечности (∞) указывает на то, что данное физическое свойство принадлежит макроскопическому физическому телу; соответственно, $E_c(D)$ и $E_c(\infty)$ — это энергии когезии нанообъекта и макроскопического физического тела. Явный вид функции $E_c = E_c(D)$ зависит от используемого термодинамического подхода [5, 6]. Из (4) непосредственно следует соотношение

$$E_g(D) = E_g(\infty) \left(2 - \frac{E_c(D)}{E_c(\infty)} \right). \quad (5)$$

Если принять, что $E_c(D) = 0$, то из соотношения (5) получим максимально возможную для нанообъектов ширину запрещенной зоны, равную $2E_g(\infty)$.

Как было показано выше, из соотношений (1) и (2) следует, что у полупроводников, которые имеют большую диэлектрическую проницаемость, ширина запрещенной зоны должна быть прямо пропорциональна r^{-2} . Большинство нанотермодинамических подходов [5, 6] приводят к соотношению $E_g(r) \propto r^{-1}$. Однако экспериментальные данные показали [4], что $E_g(r) \propto r^{-n}$ и для многих систем n лежит в диапазоне от 1 до 2. Таким образом, зависимость $E_g = E_g(r)$ носит нелинейный по r^{-1} характер. Учитывая этот факт, для расчетов был выбран нанотермодинамический подход, предложенный в работах [6, 9]. В этих работах было показано, что зависимость энергии когезии от размера и морфологии нанообъектов подчиняется уравнению

$$E_c(D) = E_c(\infty) \times \left(1 - \frac{1}{D/D_0 - 1} \right) \exp \left[-\frac{2S_b(\infty)}{3R(D/D_0 - 1)} \right]. \quad (6)$$

Здесь $E_c(D)$ и $E_c(\infty)$ — энергии когезии нанокристалла и соответствующего объемного кристалла; D — характерный размер нанокристалла; $D_0 = (3 - d)h/6$, где $d = 0, 1$ и 2 для наночастиц, нанопроволок и тонких пленок соответственно; для структуры флюорита $h = \sqrt{3}a/4$ [9], где a — постоянная кристаллической решетки; $S_b(\infty)$ — энтропия перехода твердое вещество—пар; R — уни-

версальная газовая постоянная. Подстановка (6) в (5) дает уравнение

$$E_g(D) = E_g(\infty) \times \left(2 - \left(1 - \frac{1}{D/D_0 - 1} \right) \exp \left[-\frac{2S_b(\infty)}{3R(D/D_0 - 1)} \right] \right), \quad (7)$$

которое адекватно описывает влияние на ширину запрещенной зоны характерного размера и морфологии полупроводниковых нанобъектов [6, 9, 10] и использовано в следующем разделе для расчетов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значения $S_b(\infty)$ доступны в литературе не для всех веществ. В случае оксидов актинидов это связано с высокой температурой кипения, необходимостью поддержания стехиометрического состава кислорода при нагревании образцов, а также сложностью работы с радиоактивными веществами. Поэтому при отсутствии экспериментально определенного значения $S_b(\infty)$ в расчетах использовалось эмпирическое соотношение $S_b(\infty) = 13R$, которое является средним значением $S_b(\infty)$ для всех элементов Периодической системы Менделеева (70–150 Дж/(г-ат К)) [6, 9]. Литературные данные по параметрам макроскопических твердых тел, которые были использованы для расчетов, приведены в табл. 1.

Ширина запрещенной зоны нанобъектов с одинаковым характерным размером уменьшается в последовательности наночастицы–нанопроволоки–тонкие пленки (рис. 1). Непосредственно из уравнения (7) следует, что чем больше величина

на $E_g(\infty)$, тем больше влияние характерного размера (D) и морфологии (d) на ширину запрещенной зоны нанобъекта (рис. 1). Поэтому наименьшее изменение $E_g(D)$ с уменьшением D имеет место для тонких пленок AmO_2 и PaO_2 (рис. 1а, 1в), а наибольшее – для сферических наночастиц ThO_2 (рис. 1д). Макроскопические значения $E_g(\infty)$, взятые из литературы (табл. 1), имеют абсолютную погрешность измерения не менее 0.1 эВ. Таким образом, для диоксидов актинидов разумно предположить, что влияние характерного размера нанобъектов на $E_g(\infty)$, т. е. “размерный эффект”, становится существенным при абсолютном увеличении этого параметра на 0.1 эВ. Анализ полученных результатов (см. рис. 1) показывает, что если характерный размер нанобъектов составляет около 20 нм, то этому условию удовлетворяют наночастицы, нановолокна и тонкие пленки ThO_2 (рис. 1д), наночастицы и нановолокна NpO_2 , PuO_2 и CmO_2 (рис. 1б, 1г, 1д). Размерный эффект становится существенным для наночастиц AmO_2 и PaO_2 , если их диаметр составляет около 7–8 нм (рис. 1а, 1в).

Шириной запрещенной зоны можно управлять, получая смешанные оксиды переменного состава [1, 2]. Рассмотрим, например, твердые растворы $\text{ThO}_2\text{--UO}_2$ с общей формулой $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$. Для определения величины $E_g(\infty) = E_g(x, \infty)$ этого смешанного оксида можно воспользоваться уравнением Фокса [6, 9]

Таблица 1. Физические параметры, использованные для расчетов

AnO_2	$S_b(\infty)$, Дж/(моль К)	$E_g(\infty)$, эВ [12]	a , нм [11]	h , нм
AmO_2	13R	1.3	0.5375 [12]	0.2327
CmO_2	13R	2.69 [15]	0.53584 [13]	0.2320
NpO_2	13R	2.85 ± 0.1	0.54338	0.2353
PaO_2	13R	1.5	0.5446	0.2358
PuO_2	13R	2.80 ± 0.1	0.53951	0.2336
ThO_2	13R	5.4 [14]	0.55971	0.2424
UO_2	13.5R*	2.1	0.5470	0.2369

* Расчет выполнен по формуле $S_b(\infty) = H_b(\infty)/T_b(\infty)$, где $H_b(\infty) = 428.8$ кДж/моль – энтальпия испарения, $T_b(\infty) = 3815$ К – температура испарения [16].

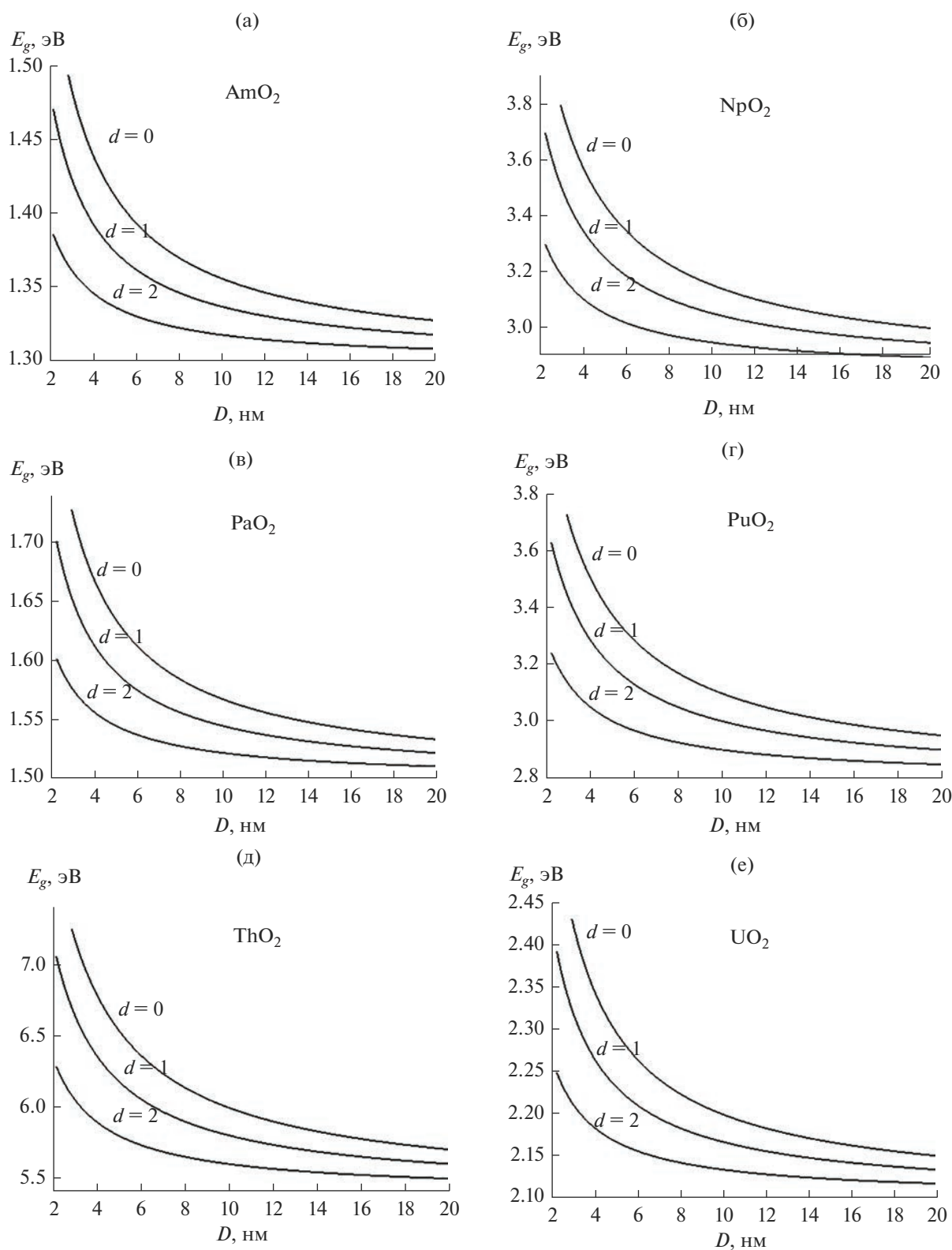


Рис. 1. Зависимости ширины запрещенной зоны E_g от характерного размера нанобъекта D : наночастицы ($d = 0$); нановолокна (нанопроволоки) ($d = 1$); тонкие пленки ($d = 2$); а – AmO_2 , б – NpO_2 , в – PaO_2 , г – PuO_2 , д – ThO_2 , е – UO_2 , ж – CmO_2 .

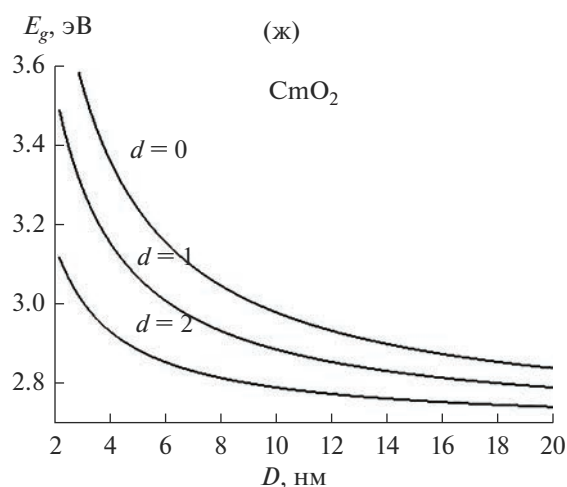


Рис. 1. Окончание

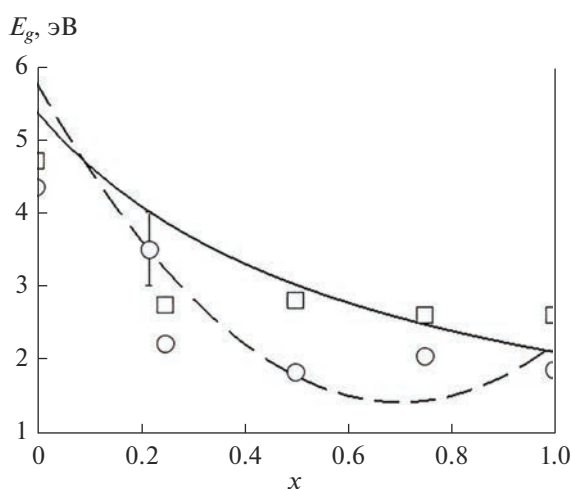


Рис. 2. Зависимости ширины запрещенной зоны E_g от состава $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$: сплошная и пунктирная линии – расчет по уравнениям (8) и (9) соответственно; кружки и квадраты – результаты DFT-расчетов из работ [18] и [2] соответственно, кружок с указанием интервала погрешности – результат работы [17].

Таблица 2. Ширина запрещенной зоны в $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ ($x = 0-1.0$)

$E_g(\infty)$, эВ						Источник
0	0.22	0.25	0.50	0.75	1.00	
4.72	—	2.74	2.80	2.60	2.60	[2] DFT
5.4	3–4	—	—	—	2.1	[14, 17] эксп.
4.36	—	2.21	1.83	2.04	1.86	[18] DFT

$$\frac{1}{E_g(x, \infty)} = \frac{1-x}{E_g(0, \infty)} + \frac{x}{E_g(1, \infty)}, \quad (8)$$

где $E_g(x, \infty)$, $E_g(0, \infty)$ и $E_g(1, \infty)$ – энергии запрещенной зоны $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$, ThO_2 и UO_2 соответственно. Экспериментально показано [2], что ширина запрещенной зоны $\text{U}_{0.22}\text{Th}_{0.78}\text{O}_2$ ($E_g(0.22, \infty)$) лежит в интервале от 3 до 4 эВ (см. вертикальный отрезок на рис. 2). Уравнение (8) дает $E_g(0.22, \infty) = 4$ эВ (рис. 2), что совпадает с верхним пределом указанного интервала.

Альтернативный подход к описанию зависимости ширины запрещенной зоны от величины x заключается в использовании эмпирических формул [6, 9], аналогичных закону Вегарда, с добавлением нелинейного по x члена с постоянным коэффициентом (параметром изгиба) b :

$$E_g(x, \infty) = xE_g(1, \infty) + (1-x)E_g(0, \infty) - bx(1-x), \quad (9)$$

где b определяется путем подгонки уравнения под соответствующие экспериментальные данные. В работе [17] этот параметр был оценен как 8.9 ± 3.1 эВ путем подгонки уравнения (9) к трем экспериментальным точкам (см. табл. 2) при дополнительном предположении, что $E_g(0.22, \infty) = 3.5$ эВ. Было показано [9], что разница в значениях $E_g(x, \infty)$, рассчитанных по уравнениям (8) и (9), не превосходит экспериментальную погрешность, однако аппроксимация (8) дает лучшие результаты. Очевидно, что расчеты по теории функционала плотности (DFT), приведенные в табл. 2 и на рис. 2, дают заниженные значения ширины запрещенной зоны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые количественно исследована зависимость ширины запрещенной зоны от характерного размера и морфологии наноструктурированных диоксидов актинидов. Показано, что ширина запрещенной зоны увеличивается при уменьшении характерного размера наноструктур. При одинаковом характерном размере ширина запрещенной зоны диоксидов актинидов зависит от их морфологии и растет в последовательности тонкие пленки → нановолокна (нанопроволоки) → наночастицы. Абсолютная величина уширения запрещенной зоны в нанодиапазоне характерных размеров также пропорциональна ширине запрещенной зоны соответствующего макроскопического образца ($E_g(\infty)$), поэтому по мере уменьшения характерного размера нанобъектов увеличение E_g на 0.1 эВ достигается в наночастицах ThO_2 , SmO_2 , NpO_2 и PuO_2 уже при их характерном размере около 20 нм. На примере смешанного оксида $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$

показано, что при фиксированном характерном размере и морфологии его нанобъектов можно менять в достаточно широком диапазоне значений ширину запрещенной зоны путем изменения стехиометрии этого оксида.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН в области фундаментальных научных исследований (проект 0237-2021-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leduc J., Frank M., Jürgensen L., Graf D., Raauf A., Mathur S.* Chemistry of Actinide Centres in Heterogeneous Catalytic Transformations of Small Molecules // *ACS Catal.* 2019. V. 9. P. 4719–4741. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04924>
2. *Ghosh P.S., Arya A.* Structural, Thermodynamic, Electronic and Elastic Properties of $\text{Th}_{1-x}\text{U}_x\text{O}_2$ and $\text{Th}_{1-x}\text{Pu}_x\text{O}_2$ Mixed Oxides // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 6406–6417. <https://doi.org/10.1039/d0cp00220h>
3. *Старухин А.Н., Нельсон Д.К., Курдюков Д.А., Стовяня Е.Ю.* Поляризованная люминесценция наноточек MoS_2 // *ФТТ.* 2021. № 12. С. 2192–2197. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.12.51683.194>
4. *Nanda K.K.* On the Paradoxical Relation between the Melting Temperature and Forbidden Energy Gap of Nanoparticles // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133. P. 054502 (4). <https://doi.org/10.1063/1.3466920>
5. *Guisbiers G.* Advances in Thermodynamic Modelling of Nanoparticles // *Adv. Phys.* 2019. V. 4. № 1. P. 1668299 (21). <https://doi.org/10.1080/23746149.2019.1668299>
6. *Jiang Q., Wen Z.* Thermodynamics of Materials. Beijing: Higher Education, 2011. 317 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-14718>
7. *Neilson W.D., Pegg J.T., Steele H., Murphy S.T.* The Defect Chemistry of Non-Stoichiometric $\text{PuO}_{2\pm x}$ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. P. 4544–4554. <https://doi.org/10.1039/d0cp06497a>
8. *Van Vechten J.A., Wautelet M.* Variation of Semiconductor Band Gaps with Lattice Temperature and with Carrier Temperature when These are not Equal // *Phys. Rev. B.* 1981. V. 23. № 10. P. 5543–5550. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5543>
9. *Yang C.C., Mai Y.-W.* Thermodynamics at the Nanoscale: A New Approach to the Investigation of Unique Physicochemical Properties of Nanomaterials // *Mater. Sci. Eng. R.* 2014. V. 79. P. 1–40. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.02.001>
10. *Карпов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю., Гончарова Е.А., Брунгардт М.В.* Исследование параметров вакуумно-дугового осаждения и их влияния на структурные и оптические свойства наночастиц NiO // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 8. С. 822–828.
11. *Guéneau C., Chartier A., Fossati P., Van Brutzel L., Martin P.* 7.03-Thermodynamic and Thermophysical Properties of the Actinide Oxides in Comprehensive Nuclear Materials. V. 7. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2020. P. 111–154. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11786-2>
12. *Wen X.-D., Martin R.L., Roy L.E., Scuseria G.E., Rudin S.P., Batista E.R., McCleskey T.M., Scott B.L., Bauer E., Joyce J.J., Durakiewicz T.* Effect of Spin-Orbit Coupling on the Actinide Dioxides AnO_2 ($\text{An}=\text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{and Am}$): a Screened Hybrid Density Functional Study // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 137. P. 154707 (8). <https://doi.org/10.1063/1.4757615>
13. *Noé M., Fuger J.* Self-Radiation Effects on the Lattice Parameter of $^{244}\text{CmO}_2$ // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1971. V. 7. № 5. P. 421–430.
14. *Mock A., Dugan C., Knight S., Korlacki R., Mann J.M., Kimani M.M., Petrosky J.C., Dowben P.A., Schubert M.* Band-to-Band Transitions and Critical Points in the Near-Infrared to Vacuum Ultraviolet Dielectric Functions of Single Crystal Urania and Thoria // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 114. P. 211901 (6).
15. *Pegg J.T., Aparicio-Anglès X., Storr M., de Leeuw N.H.* DFT-U Study of the Structures and Properties of the Actinide Dioxides // *J. Nucl. Mater.* 2017. V. 492. P. 269–280. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.05.025>
16. *Fink J.K.* Thermophysical Properties of Uranium Dioxide // *J. Nucl. Mater.* 2000. V. 279. P. 1–18. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00273-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00273-1)
17. *Turner D.B., Kelly T.D., Peterson G.R., Reding J.D., Hengehold R.L., Mann J.M., Kolis J.W., Zhang X., Dowben P.A., Petrosky J.C.* Electronic Structure of Hydrothermally Synthesized Single Crystal $\text{U}_{0.22}\text{Th}_{0.78}\text{O}_2$ // *Phys. Status Solidi B.* 2016. V. 253. P. 1970–1976. <https://doi.org/10.1002/pssb.201600277>
18. *Liu B., Aidhy D.S., Zhang Y., Weber W.J.* Theoretical Investigation of Thermodynamic Stability and Mobility of the Oxygen Vacancy in $\text{ThO}_2\text{--UO}_2$ Solid Solutions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 25461 (7). <https://doi.org/10.1039/c4cp03660c>