МОДЕЛЮВАННЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУР Zn–ZnO ТИПУ “ЯДРО–ОБОЛОНКА”

С. С. Савка¹, Ю. І. Венгрин¹, А. С. Середницький¹, Д. І. Попович^{1,2}

¹ *Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 36, Львів, 79060, Україна*

² *Національний університет “Львівська політехніка”, вул. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна*
(Отримано 28 листопада 2018 р.; в остаточному вигляді — 05 лютого 2019 р.)

У статті проведено молекулярно-динамічне моделювання (МД) окиснення нанокластерів цинку для вивчення формування структури та морфології росту наноструктур Zn–ZnO типу “ядро–оболонка”. Установлено, що структура, форма та товщина окисного шару отриманих частинок безпосередньо залежить від початкової концентрації кисню та початкової температури системи. Зі збільшенням початкової концентрації кисню товщина окисного шару збільшується до певної межі, а утворені нанокластери загалом зберігали свою структуру ядра, і структура оболонки зазвичай була аморфною.

Ключові слова: нанопорошки; структури “ядро–оболонка”; металооксиди; молекулярна динаміка.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.23.2602>

PACS number(s): 61.43.Bn, 81.07.Wx

I. ВСТУП

Останнім часом спостерігається особлива активність у дослідженні металооксидних наноматеріалів, які мають багато оригінальних фізичних і хімічних властивостей, особливе місце серед яких займає ZnO. Оксид цинку є досить цікавим матеріалом з широким діапазоном технічних застосувань, зокрема, він може бути робочим елементом в електронних пристроях, сонячних елементах, у газосенсорних та дисплейних системах [1–4].

Одним із найпростіших та найбільш популярних способів одержання наночастинок є газозфазний метод випаровування матеріалу твердотільної металічної мішені в атмосфері реактивного газу з подальшою конденсацією на поверхні підкладки [5]. Ми запропонували метод синтезу нанопорошків металооксидів шляхом імпульсного лазерного випаровування металічної мішені в хімічно активному кисневому середовищі [6, 7]. Лазерний імпульс нагріває матеріал металічної мішені до високої температури, що призводить до випаровування атомів металу в систему з робочим хімічно-активним фоновим газом. Така суміш газів сприяє зниженню кінетичної енергії випаруваних атомів з мішені та їхній хімічній взаємодії і формуванню при цьому нанокластерів. У процесі лазерного реактивного синтезу за деяких умов відчувається приповерхнєве окиснення наночастинок, які були вирвані з поверхні мішені у вигляді крапель або сформовані в парозфазному факелі з атомів металічної мішені. Це дає змогу створювати складні нанопорошкові матеріали типу “ядро–оболонка”. Ретельно вибираючи параметри лазерного випромінювання і тиск фонового газу, ми маємо змогу контролювати структуру, розміри та товщину оболонки окисного шару одержаних структур.

Відомо, що властивості наночастинок визначають-

ся їхньою структурою, формою та розмірами, які своєю чергою є результатом процесу росту наночастинок [8]. Експериментальне дослідження механізмів формування наночастинок — технічно складне і трудомістке завдання через швидкоплинність процесів та малі розміри цих об'єктів. В умовах експериментального газозфазного синтезу децю складно детально вивчити вплив основних параметрів синтезу на фізико-хімічні та структурні властивості, а також зовнішню форму одержуваних частинок. А тому комп'ютерне моделювання є альтернативним і перспективним способом вивчення механізмів формування нанооб'єктів. Використання методів комп'ютерного моделювання дозволяє доволі докладно досліджувати процеси росту і синтезу наночастинок під час конденсації з газової фази [9–12]. У цій статті методом молекулярної динаміки ми розглянули процеси окиснення наночастинок Zn у хімічно активному середовищі.

II. МОДЕЛЬ І МЕТОД

Процеси формування наночастинок Zn–ZnO ми моделювали за допомогою методу молекулярної динаміки. У класичному вигляді цього методу взаємодію між атомами описують емпіричними силовими полями, а частинки, які взаємодіють між собою, зображені у вигляді точкових мас [13, 14]. Визначальним кроком у створенні коректної моделі є вибір потенціалу міжатомних зв'язків у системі. Проаналізувавши характер формування таких наноструктур та посилаючись на джерела про потенціали міжатомних зв'язків, ми вибрали потенціал Reactive Force Field (ReaxFF) [15, 16]. Цей потенціал розроблений для широкого спектра хімічних сполук, поміж ними й для ZnO, і ми вже використовували його в попередніх роботах із моделюван-

ня процесів формування наночастинок ZnO в хімічно активному середовищі [17].

ReaxFF — емпіричний потенціал, який походить з квантовомеханічних обчислень. Порядковий зв'язок безпосередньо обчислюється з міжатомних відстаней і оновлюється кожною ітерацією для всіх зв'язаних взаємодій, включаючи ковалентний зв'язок, валентність та торсійні кути. Крім того, ReaxFF описує незв'язані вандерваальсову та кулонівську взаємодії. Такі взаємодії розраховуються для всіх пар атомів; і, включивши терм екранування, надзвичайно близькі взаємодії можуть бути змінними. Поляризаційні ефекти також розглянуті за допомогою геометрично залежного розподілу заряду виведеного методом вирівнювання електронегативності [18].

Для такого типу задач ми використали пакет програм Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS), розроблений науковою групою з національної лабораторії Сандіа (США). Розрахунки проведено на кластері Інституту прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача на базі чотирьох багатоядерних процесорів Intel Xeon в операційному середовищі Linux ROCKS.

Початковими умовами моделювання процесу оксидзації наночастинок Zn були шість конфігурацій. Ми змінювали розмір початкового кластера Zn (2-4 нм), а також концентрацію кисню (2.6×10^{19} , 6×10^{19} , 1.18×10^{20} атомів/см³) в досліджуваному об'ємі (8000 нм³) та температуру системи (300, 600 K). Розміри комірок для цих конфігурацій були однаковими ($200 \times 200 \times 200$ Å³), і зроблено це для того, щоб задати різні початкові концентрації газу. Щоб уникнути передчасного об'єднання атомів на початкових стадіях моделювання, атоми розташовували у вузлах кубічної ґратки і відстань між атомами задавалась більшою за радіус зрізу потенціалу, а отже, атоми газу ніяк не були зв'язані між собою в початковий момент часу.

Напрямки початкових швидкостей для атомів оксигену вибирали випадковим чином, значення початкових швидкостей задавали відповідно до температури системи. Температуру в досліджуваному об'ємі підтримували певного фіксованого значення ($T = 300, 600$ K). Ключовим моментом моделювання є зв'язок системи з термостатом для підтримки конкретної температури системи. Оскільки значна кількість енергії виділялась під час окислення нанокластерів, то такий зв'язок необхідний для того, щоб уникнути додаткових підвищень температур. У реальних експериментах цей зв'язок забезпечується інертним чи реактивним газом. У нашому комп'ютерному моделюванні контроль температури забезпечували за використанням методу термостата Берендсена [19, 20]. Цей метод широко використовують для моделювання методом молекулярної динаміки систем з великою кількістю ступенів свободи. Для підтримки температури система з'єднана із зовнішнім термостатом з фіксованою температурою. Швидкості ґраднуються на кожному кроці так, що зміна швидкості температури пропорційна різниці температур системи й термостата.

Протягом моделювання зображення системи збері-

галися кожні 0.5 пс. Ці знімки, окрім візуального спостереження, також використовували для аналізу форми, розмірів, структури та товщини оксидного шару новоутворених наночастинок. Для аналізу внутрішньої структури кластерів ми використовували метод Common Neighbor Analysis (CNA) [21].

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Досліджуваними об'єктами в нашій роботі були нанокластери Zn-ZnO типу "ядро-оболонка". У ході дослідження встановлено, що структура, товщина оксидного шару і форма наночастинок залежить від початкових умов формування, а саме: від початкових концентрації газу й температури системи.

Рис. 1. Зображення системи в початкові моменти часу за різних початкових концентрацій кисню: (а) 2.6×10^{19} (б) 6×10^{19} (с) 1.18×10^{20} атомів/см³.

Рис. 2. Зображення зрізів наночастинок із діаметром 4 нм у кінцевий момент часу за різних початкових концентрацій кисню й температури: (а) $n = 2.6 \times 10^{19}$ атомів/см³, $T = 300$ K; (б) $n = 6 \times 10^{19}$ атомів/см³, $T = 300$ K; (с) $n = 1.18 \times 10^{20}$ атомів/см³, $T = 300$ K; (д) $n = 2.6 \times 10^{19}$ атомів/см³, $T = 600$ K; (е) $n = 6 \times 10^{19}$ атомів/см³, $T = 600$ K; (ф) $n = 1.18 \times 10^{20}$ атомів/см³, $T = 600$ K.

Окисдація для різних систем з різними початковими умовами відбувалась по-різному. На рис. 1 зображені системи в початкові моменти часу для різних конфігурацій. Концентрації газу вибирали відносно великими для того, щоб мати змогу промодельовати процес оксидзації наночастинок для порівняно невеликого заданого часу моделювання (2 нс). Для того щоб продемонструвати, як впливає температура на

товщину оксидного шару наночастинок, ми провели моделювання за двох різних температур (300 і 600 K). Для нанокластерів діаметром 2 нм за даних початкових умов не спостерігалось розділення між ядром і оксидною оболонкою, а атоми кисню дифундували в об'єм кластера повністю й утворювалися нанокластери ZnO.

На рис. 2 зображені зрізи наночастинок з діаметром 4 нм у кінцевий момент часу. З рисунків видно, що з підвищенням температури не спостерігається чітко-

го розмежування між оксидною плівкою та ядром і утворюються нанокластери ZnO. Це пов'язано з тим, що нанокластери з такими розмірами за температури 600 K починають плавитися, структура стає аморфною і атомам кисню набагато легше проникнути в глиб наночастинок. Також на рис. 2 зображено зміну товщини оболонки кінцевих нанокластерів зі зміною тиску газу. Видно, що зі збільшенням значення початкового тиску газу зростає товщина плівки і структура плівки відрізняється від структури ядра.

Рис. 3. Залежність кількості атомів кисню на поверхні нанокластера Zn з діаметром 4 нм за різних початкових температур: (а) 300 K, (б) 600 K.

Залежність кількості атомів кисню на поверхні нанокластера Zn з діаметром 4 нм за температури 300 K продемонстровано на рис. 3,а, а за температури 600 K — на рис. 3,б. Із цих залежностей випливає, що за кімнатної температури оксидна плівка виходить на пік товщини, а за $T = 600$ K збільшується товщина плівки, поки кластер повністю не окислиться і не утвориться наночастинка ZnO. Як було сказано вище, це зумовлено тим, що для цього розміру нанокластерів температура 600 K є достатньою для розплавлення наночастинок.

На рис. 4 зображені функції радіального розподілу для наночастинок за різних початкових умов. Ця функція дозволяє визначити ймовірність того, що два атоми перебувають на певній віддалі один від одного [22] і залежно від розміщення атомів можна визначити який нанокластер: аморфний чи кристаліч-

ний. Піки кривих радіального розподілу відповідають міжатомним відстаням. Видно, що в початкові моменти часу чітко виражений один найбільший пік. Зі збільшенням початкової концентрації газу простежуємо зменшення початкового піка і збільшення піка в околі 2 Å. Це пов'язано з тим, що атоми кисню проникають у чистий нанокластер Zn і збільшується ймовірність перебування атомів O в нанокластері. Зі зміни $g(r)$ від температури видно, що початковий пік, який відповідає чистому нанокластеру Zn, майже повністю зникає за температури 600 K, а отже, не спостерігається розділення між ядром і оксидним шаром, атоми O проникають у весь об'єм нанокластера. Тобто товщина оболонки в структурі “ядро-оболонка” залежить від відстані до мішені під час лазерного випаровування, що ми і спостерігали в експерименті [7].

Рис. 4. Функції радіального розподілу для наночастинок за різних початкових умов: (а) $n = 2.6 \times 10^{19}$ атомів/см³, $T = 300$ К; (б) $n = 6 \times 10^{19}$ атомів/см³, $T = 300$ К; (с) $n = 1.18 \times 10^{20}$ атомів/см³, $T = 300$ К; (д) $n = 2.6 \times 10^{19}$ атомів/см³, $T = 600$ К; (е) $n = 6 \times 10^{19}$ атомів/см³, $T = 600$ К; (ф) $n = 1.18 \times 10^{20}$ атомів/см³, $T = 600$ К.

На рис. 5 продемонстровано зміну структури нанокластерів Zn-ZnO зі зміною температури та тиску газу в процентному співвідношенні. Під час аналізу виявлено, що для температури 300 К нанокластери зберігають структуру ядра, але структура оболонки майже завжди аморфна, а для температури 600 К за-

галом структура кластерів аморфна, розділення між ядром і оболонкою не спостерігається. Зі зростанням концентрацій газу видно, що процент аморфної структури збільшується, це зумовлено потовщенням оксидної плівки.

Рис. 5. Зміна структури нанокластерів Zn-ZnO зі зміною температури та тиску газу в процентному співвідношенні за різних початкових умов: (a) $n = 2.6 \times 10^{19}$ атомів/см³, $T = 300$ K; (b) $n = 6 \times 10^{19}$ атомів/см³, $T = 300$ K; (c) $n = 1.18 \times 10^{20}$ атомів/см³, $T = 300$ K; (d) $n = 2.6 \times 10^{19}$ атомів/см³, $T = 600$ K; (e) $n = 6 \times 10^{19}$ атомів/см³, $T = 600$ K; (f) $n = 1.18 \times 10^{20}$ атомів/см³, $T = 600$ K.

IV. ВИСНОВКИ

У цьому дослідженні ми провели МД-моделювання окислення нанокластерів цинку для вивчення утворення наноструктур Zn-ZnO типу “ядро-оболонка”. Проведено МД-симуляцію з трьома початковими температурами, трьома різними початковими концентраціями кисню в системі та двома вихідними розмірами нанокластерів Zn. Залежно від цього можна отримати різну структуру, товщину оксидного шару та форму наночастинок “ядро-оболонка” Zn-ZnO. Установлено, що структура, форма та товщина оксидного шару отриманих частинок безпосередньо залежать

від початкової концентрації кисню та початкової температури системи. Зі збільшенням початкової концентрації кисню товщина оксидного шару отриманих наночастинок збільшується до певної межі. За результатами аналізу було встановлено, що створені кластери загалом зберігали свою структуру ядра, а структура оболонки зазвичай була аморфною. Одержані результати моделювання методом молекулярної динаміки добре узгоджуються з експериментальними даними.

Робота виконана за рахунок коштів бюджетної програми “Підтримка розвитку пріоритетних напрямів наукових досліджень” (КПКВК 6541230).

- [1] Zhong Lin Wang, J. Phys.: Cond. Matt. **16**, R829 (2004); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01>.
- [2] I. B. Olenych, L. S. Monastyrskii, A. P. Luchechko, J. Appl. Spectrosc. **84**, 66 (2017); <https://doi.org/10.1007/s10812-017-0428-0>.
- [3] M. Madel *et al.*, Phys. Status Solidi A **212**, 1810 (2015); <https://doi.org/10.1002/pssa.201431688>.
- [4] Y. Bobitski, B. Kotlyarchuk, D. Popovych, V. Savchuk, Proc. SPIE **4425**, 342 (2001); <https://doi.org/10.1117/12.429748>.
- [5] M. T. Swihart, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. **8**, 127 (2003); [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00007-4](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00007-4).
- [6] V. V. Gafiyuk, B. K. Ostafiyuk, D. I. Popovych, I. D. Popovych, A. S. Serednytski, Appl. Surf. Sci. **257**, 20 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.084>.
- [7] V. Zhyrovetsky *et al.*, Phys. Status Solidi C **10**, 1288

- (2013); <https://doi.org/10.1002/pssc.201200889>.
- [8] F. Zhiyong, G. Lu Jia, J. Nanosci. Nanotechnol. **5**, 1561 (2005); <https://doi.org/10.1166/jnn.2005.182>.
- [9] O. V. Bovgyra, R. V. Bovgyra, D. I. Popovych, A. S. Serednytski, J. Nano Electron. Phys. **7**, 04090 (2015).
- [10] L. J. Lewis, D. Perez, Appl. Surf. Sci. **255**, 5101 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.116>.
- [11] M. G. Brik, I. Sildos, Physica B: Cond. Matter. **405**, 2450 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.03.006>.
- [12] R. Bovhyra, D. Popovych, O. Bovgyra, A. Serednytski, Nanoscale Res. Lett. **12**, 76 (2017); <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1848-8>.
- [13] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications* (Academic Press, San Diego, 2002).
- [14] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).
- [15] D. Raymand, A. C. T. van Duin, M. Baudin, K. Hermansson, Surf. Sci. **602**, 1020 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.12.023>.
- [16] A. C. T. van Duin, O. Veners, Y.-K. Shin, Int. J. Energ. Mater. Chem. Propul. **12**, 95 (2013); <https://doi.org/10.1615/IntJEnergeticMaterialsChemProp.2013005739>.
- [17] S. S. Savka, D. I. Popovych, A. S. Serednytski, Springer Proc. Phys. **195**, 145 (2016); https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_11.
- [18] W. J. Mortier, S. K. Ghosh, S. Shankar, J. Am. Chem. Soc. **108**, 4315 (1986); <https://doi.org/10.1021/ja00275a013>.
- [19] P. H. Hunenberger, Adv. Polymer. Sci. **173**, 105 (2005); <https://doi.org/10.1007/b99427>.
- [20] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, J. Chem. Phys. **81**, 3684 (1984); <https://doi.org/10.1063/1.448118>.
- [21] J. D. Honeycutt, H. C. Andersen, J. Phys. Chem. **91**, 4950 (1987); <https://doi.org/10.1021/j100303a014>.
- [22] F. Daan, S. Berend, *Understanding Molecular Simulation from Algorithms to Applications, 2nd ed.* (Academic Press, San Diego, 2002).

MOLECULAR DYNAMICS INVESTIGATION OF THE FORMATION PROCESSES OF Zn–ZnO CORE-SHELL NANOSTRUCTURES

S. S. Savka¹, Yu. I. Venhryn¹, A. S. Serednytski¹, D. I. Popovych^{1,2}

¹*Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics NAS of Ukraine, 3b, Naukova St., Lviv, UA-79060, Ukraine,*

²*National University "Lvivska Polytechnika", 12, Bandera St., Lviv, UA-79013, Ukraine*

We carried out molecular dynamics (MD) simulations of the oxidation of zinc nanoclusters to investigate the process of the formation of Zn–ZnO “core-shell” nanoclusters. In the present work it has been shown that the structure, shape and oxide layer thickness of the obtained particles directly depend on the initial oxygen density and initial temperature of the system. A molecular dynamics simulation with three initial temperatures, three different initial oxygen concentrations in the system and two initial sizes of Zn nanoclusters was performed. Depending on this, you can get differences in the structure, the thickness of the oxide layer and the form of Zn–ZnO “core-shell” nanoparticles. With an increase in the initial oxygen density, the oxide layer thickness of the obtained nanoparticles increases to a certain limit. During the analysis, it was discovered that at 300 K temperature, nanoclusters retain the structure of the nucleus, but the shell structure was almost always amorphous, and at 600 K the cluster structure was mostly amorphous, there was no separation between the core and the shell. The percentage of the amorphous structure was growing with the growth of the gas concentration, due to the growth of the oxide shell. The results are in good agreement with experimental results and earlier molecular dynamics simulations.