

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

УДК 537.311.32+548.4

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЯДРА НА МОРФОЛОГИЮ ТЕТРАПОДОВ t-ZnO

© 2019 г. С. В. Авилов^{1,*}, А. В. Тучин¹, А. Н. Шебанов¹, Э. П. Домашевская¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

* E-mail: sviatoslavavilov@gmail.com

Поступила в редакцию 25.06.2018 г.

После доработки 25.06.2018 г.

Принята к публикации 16.08.2018 г.

На примере нанотетраподов ZnO предложен новый подход к моделированию морфологии иерархических нанокристаллов. В этом подходе двойникование рассматривается как точка симметричной бифуркации морфологии в условиях нестабильного роста. Для выявления процессов преобразования симметрии, происходящих в неравновесных условиях при зарождении ядер тетраподов, рассчитана электронная структура и проведены расчеты элементарных кластеров ZnO различной симметрии методом молекулярной динамики.

DOI: 10.1134/S0023476119020036

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка является нетоксичным широкозонным полупроводником, наноструктуры которого широко применяются в фотокатализе и электронике [1]. Особый интерес в последнее время вызывают иерархические наноструктуры оксида цинка, использование которых позволяет улучшить характеристики фотоэлементов [2, 3], газовых сенсоров [4] и лазеров [5]. Для соединения ZnO характерны фазовые переходы между равновесной структурой вюрцита (B4), структурой сфалерита (B3) и структурой каменной соли (B1), что может служить причиной изменения симметрии при зарождении ядра в неравновесных условиях и двойникования в процессе его дальнейшего роста [6].

В настоящей работе предлагается рассматривать эти процессы как симметричную бифуркацию направления роста нанокристаллов в нестабильных условиях. В качестве примера исследована наноформа тетраподов ZnO (t-ZnO), для которой характерен рост четырех монокристаллов со структурой B4 из общего центра (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Тетрапод t-ZnO синтезируют в неравновесных условиях при горении цинка, а также с использованием других методов, в том числе газотранспортного при повышенных температурах [8–10]. Описаны лишь частные случаи двойникования внутри ядра t-ZnO, исследованные дифракционными, спектроскопическими, электронно-мик-

роскопическими и теоретическими методами [11, 12]. Однако нет объяснения причины высокой репродуцируемости данной морфологии, чистоты получаемого материала, случайного характера отклонения направлений роста лучей тетрапода от симметрии идеального тетраэдра [13]. Предложенные модели роста t-ZnO можно разделить на модели, предполагающие полиморфизм с границей перехода из фазы B3 в фазу B4, и модель чистого двойникования фазы B4. Кластеры в раз-

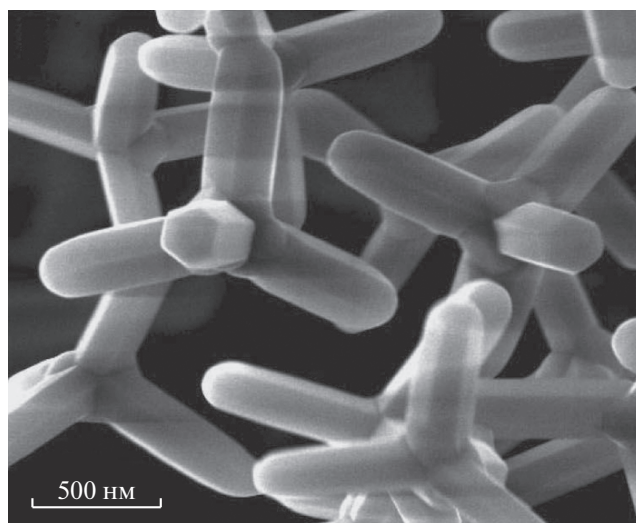


Рис. 1. Изображение нанокристаллов t-ZnO, полученное с помощью растрового электронного микроскопа [7].

Таблица 1. Результаты исследований методом DFT тетраэдрических кластеров ZnO

Тетраэдрический кластер ZnO ₄ , кристаллическая структура	E_{tot} , эВ	Дипольный момент, Д	IP , эВ	EA , эВ	E_{LH} , эВ
<i>B4</i>	–56635.009	4.6440	8.244	7.212	1.031
<i>B4</i> (полная пассивация)	–56749.146	1.8673	1.891	1.659	0.232
<i>B4</i>	–195676.578	0.1390	3.815	1.609	2.206
<i>B4</i> (полная пассивация)	–195712.450	0.0312	6.510	5.467	1.043
<i>B3</i>	–56635.131	5.4133	8.146	6.915	1.231
<i>B3</i> (полная пассивация)	–56746.871	0	2.450	1.918	0.532
<i>B3</i>	–195675.516	0	3.612	1.819	1.794
<i>B3</i> (полная пассивация)	–195712.658	0	6.747	5.141	1.606

Примечание. E_{tot} – полная энергия, IP – потенциал ионизации, EA – сродство к электрону, E_{LH} – зазор между низшей свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями.

личных моделях полиморфизма имеют исходные структуры *B3* [14], *B1* [11, 14], графита [15] или фуллереноподобного сфероида [16]. Для выявления наиболее вероятных путей возникновения ядра тетрапода t-ZnO были проведены расчеты полной энергии и электронной структуры базовых элементарных и кластерных тетраэдров различных полиморфных модификаций ZnO на основе теории функционала плотности (DFT) и метода молекулярной динамики (МД).

Расчеты методом DFT проводили в пакете Gaussian, был использован обменно-корреляционный функционал B3LYP, квантово-химический базис 6-31G. Определяли полную энергию (E_{tot}), перераспределение заряда (Q_{eff}), дипольный момент, потенциал ионизации, сродство к электрону, зазор между низшей свободной и высшей занятой молекулярными орбиталями (E_{LH}), который является аналогом ширины запрещенной зоны для кластерных и молекулярных систем. Результаты исследований приведены в таблице 1.

При тестовых расчетах элементарных тетраэдров и дипирамидальных кластеров Zn₂₆O₂₆, Zn₃₀O₃₀ установлена их нестабильность, поэтому внешние атомы тетраэдрических ячеек ZnO₄ (с атомом Zn в центре) и Zn₄O (с атомом O в центре) структур *B4* или *B3* были пассивированы водородом для учета атомного окружения. Расчеты электронной структуры проведены без предварительной оптимизации геометрии, исходные длины связей и углы между ними взяты из [17, 18].

Из анализа результатов расчетов следует, что кластеры ZnO₄ с частичной и полной пассивацией стабильнее Zn₄O, так как приведенная на атом энергия связи при частичной пассивации на ~1.5 эВ больше. Тетраэдр ZnO₄, соответствующий структуре сфалерита *B3*, стабильнее, чем соответствующий структуре вюрцита *B4*, и энергия перехода между двумя структурами составляет

0.122 эВ. Тетраэдр Zn₄O в структуре *B4* стабильнее *B3* на 1.062 эВ. Однако при полной пассивации тетраэдр ZnO₄ со структурой *B4* стабильнее *B3* на 2.275 эВ, а полная энергия тетраэдра Zn₄O со структурой *B3* меньше соответствующей величины для *B4* на 0.208 эВ. Исходя из полученных результатов можно говорить о высокой вероятности первоначального образования элементарных ячеек ZnO₄ с параметрами, характерными для структуры сфалерита *B3*, которая по мере насыщения связей и роста кластера будет стремиться перейти в структуру вюрцита *B4*, характерную для “ног” тетрапода. Для частично пассивированного тетраэдра это стремление обусловлено также перераспределением заряда, заключающимся в уменьшении эффективного заряда Zn от 0.950 до 0.891e и уменьшении дипольного момента от 5.413 до 4.644 Д, что, в свою очередь, определяет снижение доли ионной составляющей связи Zn–O и в конечном итоге уменьшение зазора между граничными орбиталями от 1.231 до 1.031 эВ. По мере насыщения связей дипольный момент уменьшается до 1.867 Д, зазор E_{LH} – до 0.232 эВ.

Однако реальная температура образования t-ZnO при газотранспортном синтезе составляет величину порядка 900–1000°C, что требует расчетов энергии, учитывающих температуру. Для расчетов методом МД малых кластеров, образующихся при сгорании в газе носителя [19], использован метод Quickstep пакета cp2k и полуэмпирический потенциал PM6, применение которого для структур ZnO обосновано в [20].

Были исследованы более стабильные по данным DFT тетраэдры ZnO₄ в сравнении с Zn₄O. В ходе моделирования наблюдается резкое увеличение кинетической энергии при малейшем отклонении атомов тетраэдра от положения равновесия, что вызывает самопроизвольное возрастание температуры и разрушение системы.

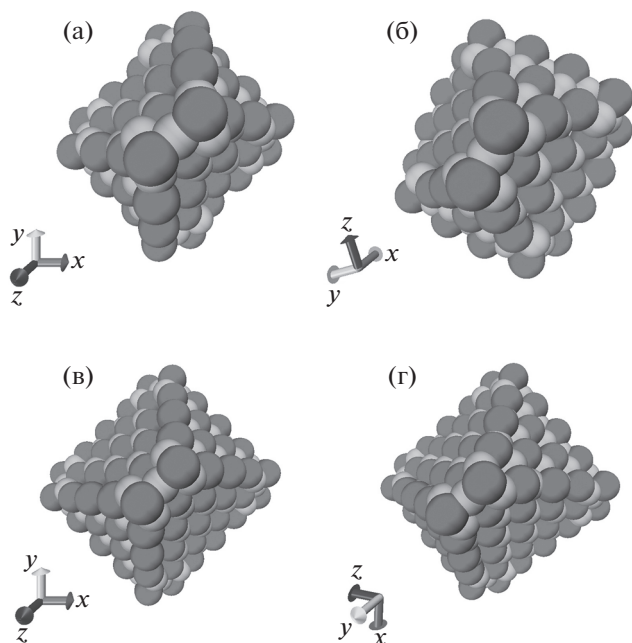


Рис. 2. Оптимизация геометрии в приближении полуэмпирического потенциала PM6 кластеров $\text{Zn}_{85}\text{O}_{80}$ (а, б) и $\text{Zn}_{146}\text{O}_{140}$ (в, г). Показаны разные проекции. Ориентация модели в пространстве определяется по указанным направлениям осей координат. Темные атомы — кислород, светлые атомы — цинк.

Дальнейшие исследования методом МД симметричных октаэдрических, кубических, дипирамидальных, сферических кластеров со структурами сфалерита и кластеров той же формы со структурой вюрцита в диапазоне размеров от 4 до 490 атомов выявили стабильность лишь двух октаэдрических кластеров со структурой сфалерита — $\text{Zn}_{85}\text{O}_{80}$ и $\text{Zn}_{146}\text{O}_{140}$, которые в приближении полуэмпирического потенциала PM6 стабильны до температуры 1000 и 800 К соответственно. Изображения оптимизированных кластеров представлены на рис. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При критическом анализе современных методов моделирования роста наносистем, в том числе ошибок, вносимых методами расчета электронной структуры [20], в отсутствие учета лапласовского давления и других наноразмерных явлений выявляется недостаточная точность численного моделирования поатомной сборки наносистем при высоких температурах, и требуется разработка новых подходов.

Несмотря на хаотичность процессов, происходящих в момент зарождения ядра $t\text{-ZnO}$ в неравновесных условиях, для общей морфологии наночастиц наблюдается сохранение симметричных свойств кристалла. Поэтому к наночастицам,

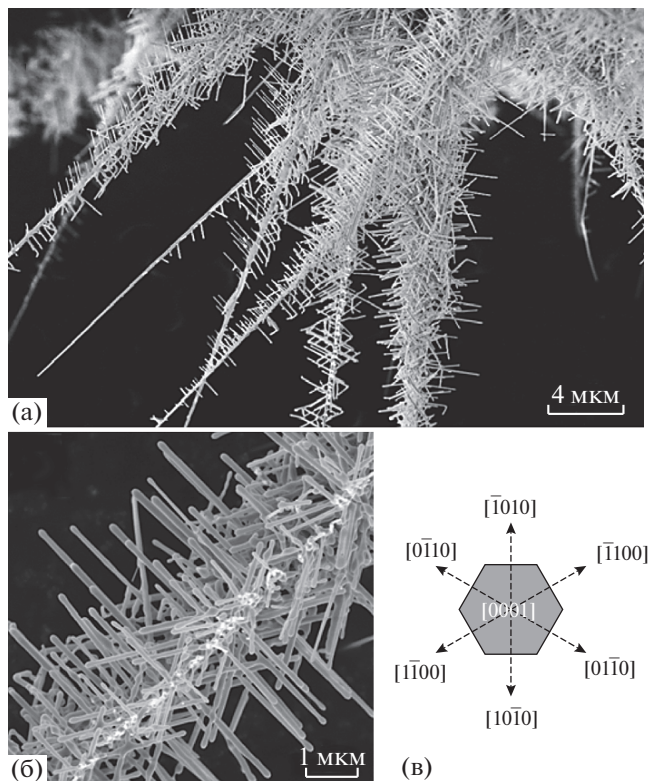


Рис. 3. Иерархические наностержни ZnO при различном увеличении (а, б) и схема вероятных направлений роста стержней второго уровня (в), соответствующих гексагональной симметрии кристалла ZnO [22].

синтезируемым в нестабильных условиях, применимы методы моделирования самоорганизующихся систем. Влияние хаотической составляющей проявляется при единовременных перестроениях и стремительном росте в образующемся зародыше, тогда как упорядоченность проявляется в тетраэдрической симметрии всего тетрапода. Таким образом, элементы симметрии кристалла остаются инвариантными на атомном (зародыш тетрапода с тетраэдрической кристаллической структурой $B3$) и наномасштабном уровнях (тетраэдрическая морфология тетраподной наночастицы).

Наиболее универсальным способом моделирования и параметризации иерархических систем по симметрии является фрактальная геометрия, для которой в настоящее время разрабатываются пути внедрения в классификацию агрегации коллоидных наночастиц [21, 22]. С помощью указанных методов предлагается классифицировать и моделировать ветвящиеся наностержни (рис. 3), в которых симметрия присоединения кристаллов будет определяться индексами плоскостей двойникования.

При проведении расчетов методом МД были использованы вычислительные ресурсы Суперкомпьютерного центра Воронежского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Özgür Ü., Alivov Y.I., Kiu C. *et al.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. № 4. P. 041301.
2. Xia Y., Wang J., Chen R. *et al.* // Crystals. 2016. V. 6. № 11. P. 148.
3. Ko S.H., Lee D., Kang H.W. *et al.* // Nano Lett. 2011. V. 11. № 2. P. 666.
4. Alenezi M.R., Henley S.J., Emerson N.G., Silva S.R.P. // Nanoscale. 2013. V. 6. № 1. P. 235.
5. Zalamai V.V., Ursaki V.V., Tiginyanu I.M. *et al.* // Appl. Phys. B. 2009. V. 99. № 1–2. P. 215.
6. Newton M.C., Warburton P.A. // Mater. Today. 2007. V. 10. № 5. P. 50.
7. Wang Z.L. // J. Phys. Condens. Matter. 2004. V. 16. № 25. P. R829.
8. Liu Y., Chen Z., Kang Z. *et al.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 25. P. 9214.
9. Домашевская Э.П., Рябцев С.В., Мин Ч. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18. № 4. С. 513.
10. Hongsith N., Chairuangsi T., Phaechamud T., Choopun S. // Solid State Commun. 2009. V. 149. № 29–30. P. 1184.
11. Nishio K., Isshiki T., Kitano M., Shiojiri M. // Philos. Mag. A. 1997. V. 76. № 4. P. 889.
12. Modi G. // Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 2015. V. 6. № 3. P. 033002.
13. Fuller M.L. // J. Appl. Phys. 1944. V. 15. № 2. P. 164.
14. Ding Y., Wang Z.L., Sun T., Qiu J. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. № 15. P. 153510.
15. Zhang L., Huang H. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. № 2. P. 023115.
16. Ronning C., Shang N.G., Gerhards I. *et al.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. № 3. P. 034307.
17. Trenque I., Mornet S., Villesuzanne A., Gaudon M. // Solid State Sci. 2013. V. 21. P. 81.
18. Maouche D., Saoud F.S., Louail L. // Mater. Chem. Phys. 2007. V. 106. № 1. P. 11.
19. Bae D., Lee G.-H. // Jpn. J. Appl. Phys. 2012. V. 51. P. 06FG01.
20. Jagiello K., Chomicz B., Avramopoulos A. *et al.* // Struct. Chem. 2017. V. 28. P. 635.
21. Avilov S., Lamon L., Hristozov D., Marcomini A. // Environ. Int. 2017. V. 8. P. 38.
22. Avilov S.V., Zhukalin D.A., Bitutskaya L.A., Domashevskaya E.P. Proc. Int. Conf. "Recent Advances in Mathematics, Statistics and Economics". Venice, Italy, 2014. V. 1. P. 128.