Національна академія наук України
Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

САВКА Степан Степанович

УДК 535.37, 538.915, 538.958, 621.315.592

РІСТ, СТРУКТУРА ТА ГАЗОСЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОПОРОШКОВИХ МЕТАЛООКСИДІВ

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.
_____Савка С.С.

Науковий керівник
Попович Дмитро Іванович
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник

Львів 2019

АНОТАЦІЯ

Савка С.С. *Ріст, структура та газосенсорні властивості нанопорошкових металооксидів.* – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні. – Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України, Львів, 2019. – ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника", Івано-Франківськ, 2019.

Робота присвячена комплексному теоретико-експериментальному дослідженню структурних, фотолюмінесцентних та газосенсорних властивостей нанопорошкових металооксидів.

У першому розділі наведені та проаналізовані основні літературні дані по дослідженнях структури та властивостей нанопорошкових металооксидів *ZnO*, SnO_2, TiO_2. Проаналізовано основні концепції фізико-математичного моделювання процесів формування структури та морфології росту методом молекулярної динаміки. Проведено аналіз робіт, присвячених аналізу структурних та морфологічних властивостей під час імпульсного лазерного формування нанопорошкових металооксидів, їх оптичних та сенсорних властивостей.

Другий розділ присвячений опису методики математичного моделювання методом молекулярної динаміки фізичних процесів формування нанокластерів з лазерної плазми в хімічно-активному середовищі, процесів окислення нанокластерів *Zn* в кисневому середовищі і утворення структур типу "ядро-оболонка". Наданий та розписаний математичний апарат потенціалу міжатомних взаємодій *ReaxFF*. Міжатомний потенціал *ReaxFF* описує реактивні взаємодії через формалізм порядку зв'язків, де порядок зв'язків емпірично обчислюється з міжатомних відстаней. Електронні взаємодії, що керують хімічним зв'язком,

трактуються неявно, що дозволяє методу імітувати хімію реакцій без явного врахування квантової механіки.

Описані методи дослідження фотолюмінесцентних та газосенсорних (адсорбційна здатність, швидкодія, чутливість, селективність) властивостей нанопорошкових металооксидних матеріалів. Описані лабораторні технологічні схеми установок для імпульсного лазерного формування, легування та відпалу нанопорошків, що змонтовані на базі високовакуумних установок ВУП-5 і ВУП-5М з використанням оптичного квантового генератора ЛТИ-205-1: YAG:Nd - лазера (довжина хвилі випромінювання $\boldsymbol{\lambda}$=1,06 мкм, тривалість імпульсу $\boldsymbol{\tau}=10^{-3}$-$10^{-8}$ с, густина енергії $\mathbf{q}=10^{5}\div10^{8}$ Вт/см², частота повторення імпульсів **n**=14, 28, 56 Гц, діаметр пучка **d**=5 мм, енергія імпульсу $\mathbf{E_i}$=0,005-0,35 Дж).

Процеси збудження і реєстрації фотолюмінесценції нанопорошкових металооксидів в газових середовищах здійснювалися на змонтованій комп'ютеризованій установці з використанням подвійного монохроматора ДМР-4, збудження люмінесценції проводилося з допомогою УФ-джерел світла (лампи ДКсЭл-1000, УФ-світлодіодів ($\boldsymbol{\lambda_{max}}$=335, 365 або 375 нм)).

У третьому розділі дисертації наведено результати математичного моделювання процесів конденсації, коалесценції та коагуляції нанокластерів *ZnO* в умовах хімічно-активного середовища з лазерної ерозійної плазми, а також окислення нанокластерів *Zn* в кисневому середовищі і утворення структур типу "ядро-оболонка" за допомогою методу молекулярної динаміки. Встановлені залежності розмірів, форми, структури, кількості отриманих наночастинок від швидкості охолодження системи та початкової конфігурації системи (тиску газу). У межах методу молекулярної динаміки встановленні оптимальні початкові умови ($T_{кінц}$=300 K, U=0,0003 пс$^{-1}$) для утворення стабільних нанокластерів *ZnO*. Виявлені закономірності процесів окислення нанокластерів *Zn* в кисневому середовищі і утворення структур типу "ядро-оболонка" методом молекулярної динаміки. Встановлено залежності структури та форми отриманих нанокластерів

від початкових температур системи, концентрації газу та розмірів нанокластерів *Zn*. А, також, було проаналізовано товщину та щільність оксидного шару нанокластерів *Zn-ZnO* в залежності від початкових температур системи, концентрації газу та розмірів нанокластерів *Zn*. Виявлені закономірності залежності товщини та щільності оксидного шару сформованих наноструктур типу "ядро-оболонка" *Zn-ZnO* від початкових температур системи, концентрації газу та розмірів нанокластерів *Zn*. Для отримання структурованих наночастинок температура системи повинна наближатися до кімнатної, а для кластерів менших за 4 нм не спостерігається розділення між ядром і оболонкою.

У четвертому розділі проведено моделювання методом молекулярної динаміки процесів адсорбції газу O_2 на нанокластерах *ZnO*. Встановлено, що весь процес адсорбції можна розділити на два етапи, перший етап характеризується швидким ростом кількості адсорбованих молекул, другий - зростанням флуктуацій в зміні адсорбованих молекул на поверхні з часом. При цьому, більшому тиску газу в системі відповідає більша кількості молекул O_2, що дифундують в об'єм нанокластера *ZnO*, а кристалічна структура поверхні нанокластера *ZnO* стає аморфною.

Також, проведені експериментальні дослідження фотолюмінесцентних та газосенсорних властивостей нанопорошкових металооксидів. Встановлені особливості фотолюмінесцентних властивостей нанопорошкових *ZnO*, легованих благородними металами, в різних газових середовищах для використання в газовій сенсориці та виявлені фізико-хімічні закономірності процесів адсорбції на поверхні нанопорошкового *ZnO*. Вивчені каталітичні процеси на поверхні наночастинок *ZnO*, легованих домішками благородних металів (*Ag*, *Au*, *Pt*), та визначено чутливість нанопорошку до адсорбованих газів. Встановлено тенденцію до зменшення адсорбційної здатності нанопорошків *ZnO* зі зменшенням розмірів наногранул до 40-60 нм. При цьому, характер газосенсорного сигналу нанопорошкових металооксидів визначався станом

власнодефектних та домішкових структур. Встановлені особливості фотолюмінесцентних властивостей нанопорошкових металооксидів *ZnO*, TiO_2, SnO_2, в т.ч. лазерно-модифікованих та поверхнево-легованих домішками *Ni*, *Cu*, *Sn* в газах O_2, N_2, H_2, *CO*, CO_2. Виявлено характер і особливості газосенсорних властивостей нанопорошкових металооксидів в газах (адсорбційна здатність, швидкодія, чутливість, селективність) та вибрано конструкцію і оптимальні матеріали для побудови реєструючої багатокомпонентної матриці.

Ключові слова: метод молекулярної динаміки, ReaxFF, оксид цинку, нанопорошки, наноструктури типу “ядро-оболонка”, металооксиди, фотолюмінесценція, адсорбція, газосенсорна система.

ABSTRACT

Savka S.S. Growth, structure and gas-sensing properties of metal oxide nanopowders. – Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.

Thesis for the Candidate Degree in Physics and Mathematics, specialty 01.04.18 – physics and chemistry of surface. – Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics NASU, Lviv, 2019. – Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2019.

The work is dedicated to the complex theoretical and experimental study of structural, photoluminescent and gas-sensing properties of ZnO, SnO_2, TiO_2 nanopowder metal oxides.

The first section presents and analyzes the main literature data on studies of the structure and properties of ZnO, SnO_2, TiO_2 nanopowder metal oxides. The basic concepts of physico-mathematical modeling of the processes of formation of structure and morphology of growth by the method of molecular dynamics are analyzed. The analysis of structural and morphological properties during the pulsed laser formation of nanopowder metal oxides, their optical and sensory properties has been carried out.

The second section is dedicated to the description of the method of mathematical modeling by the method of molecular dynamics of the physical processes of formation of nanoclusters from laser plasma in a chemically active environment, the processes of oxidation of *Zn* nanoclusters in oxygen environment and the formation of «core-shell» nanostructures. The mathematical apparatus of the *ReaxFF* interatomic potential is provided and written. The *ReaxFF* interatomic potential describes the reactive interactions through the formalism of the bond order, where the bond order is empirically calculated from interatomic distances. Electronic interactions that control chemical communication are implicitly interpreted, allowing the method to simulate the chemistry of reactions without explicitly considering quantum mechanics.

Methods of investigation of photoluminescent and gas sensory (adsorption, speed, sensitivity, selectivity) properties of nanopowder metal oxide materials are

described. Laboratory diagrams of installations for pulsed laser forming, doping and annealing of nanopowders mounted on the basis of high-vacuum installations VUP-5 and VUP-5M using an optical quantum generator LTI-205-1: YAG: Nd - laser (wavelength of radiation $\boldsymbol{\lambda}$ = 1.06 μm, pulse duration $\boldsymbol{\tau} = 10^{-3}$-10-8 s, energy density **q** = $10^5 \div 10^8$ W/cm², pulse repetition rate **n** = 14, 28, 56 Hz, beam diameter **d** = 5 mm, pulse energy $\mathbf{E_i}$ = 0.005-0.35 J).

The processes of excitation and registration of photoluminescence of nanopowder metal oxides in gaseous media were carried out on a mounted computerized installation using a dual monochromator DMR-4, the excitation of luminescence was carried out using UV light sources (lamps DKsel-1000, UV-diodes ($\boldsymbol{\lambda_{max}}$ = 335, 365, 375 nm)).

The third section of the dissertation presents the results of mathematical modeling of the processes of condensation, coalescence, and coagulation of *ZnO* nanoclusters under the conditions of a chemical-active environment from laser erosion plasma, as well as the oxidation of *Zn* nanoclusters in an oxygen environment and the formation of «core-shell» nanostructures. Dependences of the size, shape, structure, number of nanoparticles obtained on the cooling rate of the system and the initial configuration of the system (gas pressure) were established. Optimal initial conditions (T_{end} = 300 K, U = 0.0003 ps^{-1}) for the formation of stable *ZnO* nanoclusters have been established within the molecular dynamics method. The regularities of the oxidation processes of Zn nanoclusters in oxygen environment and the formation of nucleus-shell structures by molecular dynamics have been revealed. The dependences of the structure and shape of the obtained nanoclusters on the initial temperatures of the system, the gas concentration and the sizes of the *Zn* nanoclusters have been established. And, the thickness and density of the oxide layer of *Zn-ZnO* nanoclusters were also analyzed, depending on the initial temperatures of the system, the gas concentration, and the size of the *Zn* nanoclusters. The regularities of the thickness and density of the oxide layer of the formed *Zn-ZnO* core-shell nanostructures on the initial temperatures of the

system, the gas concentration and the sizes of *Zn* nanoclusters have been revealed. To obtain structured nanoparticles, the temperature of the system must approach room temperature, and for clusters smaller than 4 nm, no separation is observed between the nucleus and the shell.

In the fourth section, molecular dynamics modeling of O_2 gas adsorption processes on *ZnO* nanoclusters is performed. It is established that the whole process of adsorption can be divided into two stages, the first stage is characterized by a rapid increase in the number of adsorbed molecules, the second - an increase in fluctuations in the change of adsorbed molecules on the surface with time. However, the higher the gas pressure in the system, the more O_2 molecules diffusing into the bulk of the *ZnO* nanocluster, and the crystalline surface structure of the *ZnO* nanocluster becomes amorphous.

Experimental studies of the photoluminescent and gas-sensing properties of nanopowder metal oxides have also been carried out. The peculiarities of photoluminescent properties of nanopowder *ZnO* doped with noble metals in different gas environments for use in gas sensors were determined and the physicochemical regularities of adsorption processes on the surface of nanopowder *ZnO* were revealed. The catalytic processes on the surface of *ZnO* nanoparticles doped with precious metal impurities (Ag, Au, Pt) were studied, and the sensitivity of the nanopowder to the adsorbed gases was determined. The tendency to decrease the adsorption capacity of *ZnO* nanopowders with decreasing size of nanogranules to 40-60 nm was established. In this case, the nature of the gas-sensing signal of nanopowder metal oxides was determined by the state of self-defective and impurity structures. The peculiarities of photoluminescent properties of nanopowder *ZnO*, TiO_2, SnO_2 nanopowder, incl. laser-modified and surface-doped *Ni*, *Cu*, *Sn* impurities in gases O_2, N_2, H_2, *CO*, CO_2. The nature and features of the gas-sensing properties of nanopowder metal oxides in gases (adsorption capacity, speed, sensitivity, selectivity) are revealed, and the design and

optimal materials for the construction of a recording multicomponent matrix are selected.

Keywords: molecular dynamics method, ReaxFF, zinc oxide, nanopowders, core-shell nanostructures, metal oxides, photoluminescence, adsorption, gas-sensing system.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **S.S. Savka,** D.I. Popovych, A.S. Serednytski Molecular Dynamics Simulations of the Formation Processes of Zinc Oxide Nanoclusters in Oxygen Environment // Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. NANO 2016. Springer Proceedings in Physics. -2016. -195. -P.145-156.
2. Bovhyra R.V., Zhyrovetsky V.M., Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S. Development and Creating of Gas-Sensor System Based on Low Diensional Metal Oxides // Science and Innovation. -2016 -12. №6. -P.59-65.
3. Бовгира Р.В., Жировецький В.М., Попович Д.І., **Савка С.С.,** Середницький А.С. Спосіб розпізнавання газів // Патент України № 112955, -2017.
4. Zhyrovetsky V.M., Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S. Nanopowder Metal Oxide for Photoluminescent Gas Sensing // Nanoscale Research Letters. -2017 -12. -P.132(5).
5. Bobitski Ya.V., Bovhyra R.V., Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S., Shevchuk V.N., Venhryn Yu.I. The Influence of Surface Doping on Adsorption Ability of Nanopowder Metal Oxides for Gas Sensors // Journal of Nano- and Electronic Physics. -2017. -9. №5. -P.05008(5pp).
6. Bovhyra R.V., Mudry S.I., Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S., Venhryn Yu. I. Photoluminescent properties of complex metal oxide nanopowders for gas sensing // Applied Nanoscience. -2018.
7. **Savka S.S.,** Venhryn Yu. I., Serednytski A.S., Popovych D.I. Molecular Dynamics Simulations of the Formation Processes and Luminescence Properties of Zn-ZnO Core-Shell Nanostructures // Jouranl of Nano- and Electronic Physics 10(3), 03008(5).
8. **Савка С.С.,** Венгрин Ю. І., Середницький А.С., Попович Д.І. Моделювання методом молекулярної динаміки процесів формування наноструктур Zn-ZnO типу «ядро-оболонка» // Журнал Фізичних Досліджень - 2019 - 23. № 2. - 2603(6).

9. Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S. Gas Sensing Properties of Metal Oxide Nanopowders // XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 11-16 May, 2015). - Book of abstracts. Ivano-Frankivsk: Vasyl Sterfanyk Precarpathian National Universuty. -2015. -P.200.
10. Попович Д.І., **Савка С.С.,** Середницький А.С. Моделювання процесів формування наночастинок оксиду цинку методом молекулярної динаміки // V Наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» (Київ, Україна, 1-2 грудня, 2016). -2016. -P.104.
11. Zhyrovetsky V.M., Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S. Nanopowder Metal Oxide for Luminescent Gas Sensing // 4th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2016) (Lviv, Ukraine, 24 - 27 August, 2016). -Abstract Book. -Lviv: Eurosvit. -2016. -P.617.
12. **Savka S.S.,** Popovych D.I., Serednytski A.S. Molecular dynamics study of the condensation of zinc oxide from the gas phase // 4th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2016) (Lviv, Ukraine, 24 - 27 August, 2016). -Abstract Book. -Lviv: Eurosvit. -2016. -P.562.
13. Попович Д.І., Середницький А.С., Бовгира Р.В., **Савка С.С.,** Венгрин Ю.І. Газосенсорна система // Перспективи розвитку озброєння та військової техніки Сухопутних військ. -Національна академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного. -2017. -P.283-284.
14. Ostafiychuk B.K., Bovgyra R.V., Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S., Venhryn Y.I. Obtaining, Structure and Physicochemical Properties of Nanopowder Metal Oxides for Gas Sensors // XVI International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems. -Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. -2017. -P.240.
15. Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S., Venhryn Y.I. Photoluminescent Properties of the Complex Metal Oxide Nanopowders // E-MRS 2017 Spring

Meeting. Symposium N : Semiconductor nanostructures towards electronic and opto-electronic device. - E-MRS. -2017.

16. **Savka S.S.,** Popovych D.I., Serednytski A.S. Molecular dynamics simulations of the oxidation of zinc nanoclusters // 5th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2017) (Chernivtsi, Ukraine, 23 - 26 August, 2017). -Abstract Book. -Kiev: Burlaka. -2017. -P.515.
17. Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S., Venhryn Y.I. Photoluminescent properties of complex metal oxide nanopowders for gas sensing // 5th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2017) (Chernivtsi, Ukraine, 23 - 26 August, 2017). -Abstract Book. -Kiev: Burlaka. -2017. -P.341.
18. Venhryn Y.I., Bovgyra R.V., **Savka S.S.,** Serednytski A.S., Popovych D.I. Photoluminescent properties of doped ZnO nanopowders for gas sensors // 6th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2018) (Kyiv, Ukraine, 27 - 30 August, 2018). -Abstract Book. -Kiev: Burlaka. -2018. -P.522.
19. Venhryn Y.I., **Savka S.S.,** Bovgyra R.V., Zhyrovetsky V.M., Serednytski A.S., Popovych D.I. Obtaining, Structure and Gas Sensors Properties of Nanopowder Metal Oxides // XVII International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems. -Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. -2019. -P.28.

ЗМІСТ

стор.

ВСТУП 15

РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА ТА ГАЗОСЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОПОРОШКОВИХ МЕТАЛООКСИДІВ 22

1.1. Структура та властивості металооксидів 22

1.2. Комп'ютерне моделювання наносистем та наноструктур методом молекулярної динаміки 26

1.3. Механізми формування наночастинок при лазерній абляції 30

1.4. Особливості фотолюмінесцентних властивостей ZnO 34

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ 44

2.1. Методика вивчення процесів формування наночастинок за допомогою методу молекулярної динаміки 44

2.2. Потенціал міжатомної взаємодії ReaxFF 54

2.3. Методика імпульсної лазерної абляції для одержання нанопорошкових матеріалів 64

2.4. Методика лазерного легування та модифікації властивостей нанопорошкових матеріалів 66

2.5. Методика вивчення фотолюмінесцентних властивостей низькорозмірних структур 69

РОЗДІЛ 3. МОДЕЛЮВАННЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА МОРФОЛОГІЇ РОСТУ НАНОПОРОШКОВИХ МЕТАЛООКСИДІВ ТА СТРУКТУР ТИПУ «ЯДРО-ОБОЛОНКА» 74

3.1. Математичне моделювання процесів формування нанокластерів ZnO з лазерної плазми 75

3.2. Математичне моделювання процесів окислення кластерів Zn та формування структури типу «ядро-оболонка» 85

РОЗДІЛ 4. ГАЗОСЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОПОРОШКОВИХ МЕТАЛООКСИДІВ В ГАЗАХ 95

4.1. Моделювання процесів адсорбції на поверхні нанокластерів ZnO методом молекулярної динаміки 95

4.2. Структура та фотолюмінесцентні властивості нанопорошкових металооксидів в газах 99

4.3. Вплив поверхневого легування на газочутливість нанопорошкових металооксидів 118

4.4. Основні засади і фізико-хімічні основи створення сенсорів на основі нанопорошкових матеріалів 125

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ 132

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 134

ДОДАТКИ 148

ВСТУП

Актуальність теми. Розвиток мікро-, оптоелектроніки та сенсорної техніки вимагає постійного вдосконалення фізико-технологічних умов одержання матеріалів та пошуку оригінальних структур для побудови нових приладів на їх основі. Однак, з кожним роком все більше виникає необхідність мініатюризації електронних пристроїв, перехід від мікро- до нанотехніки. Тому, на даний час спостерігається інтенсивний розвиток нанотехнологій та дослідження наноматеріалів і структур на їх основі, як з фундаментальної точки зору, так і для подальшого використання даних матеріалів в сучасній техніці. Вивчення окремих наночастинок є областю інтенсивних досліджень у фізиці, хімії та техніці.

Як відомо, властивості наночастинок визначаються їхньою структурою, яка, в свою чергу, є результатом процесу росту наночастинок. В залежності від технологічних особливостей синтезу процеси утворення частинок можуть істотно відрізнятися. Експериментальне дослідження механізмів формування наночастинок є технічно складною і трудомісткою задачею через швидкоплинність процесів та малі розміри даних об’єктів. В умовах експериментального газофазного синтезу є дещо складним детальне вивчення впливу основних параметрів синтезу на структурні, морфологічні та фізико-хімічні 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 детально досліджувати процеси росту і синтезу наночастинок при конденсації з газової фази. Математичне моделювання поверхневих явищ в кристалічних твердих тілах та процеси їх взаємодії з атомами і молекулами зовнішнього середовища займають важливе місце в сучасному матеріалознавстві. А тому, в даній роботі з використанням методу молекулярної динаміки детально розглянуті процеси формування

наночастинок оксиду цинку при конденсації з лазерної плазми в кисневому середовищі. Разом з тим, лише добре узгодження результатів математичного моделювання з експериментальним даними, одержаними в роботі, може забезпечити глибоке розуміння фізичних явищ і процесів у досліджуваних матеріалах. Такими матеріалами і системами у роботі вибрані нанопорошкові металооксиди на основі ZnO, TiO_2, SnO_2 з модифікованими структурами, в тому числі, наноструктури типу «ядро-оболонка», що мають великі переваги використання, зокрема, для побудови газосенсорних систем нового покоління.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна робота виконувалася у наукових лабораторіях відділу фізико-математичного моделювання низьковимірних систем Інституту прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С.Підстригача НАН України і є складовою частиною держбюджетних тем та наукових проектів: «Математичне моделювання та експериментальні дослідження процесів формування низькорозмірних твердотільних функціональних матеріалів з допомогою інтенсивних лазерних та іонних потоків» (2015-2017 р.р., № держреєстрації 0115U003057), науково-технічних проектів: «Розробка та створення газосенсорної системи на основі низьковимірних металооксидів» (2015, № держреєстрації 0115U002937), «Створення газового сенсора на основі матричних (4х4) нанопорошкових комірок з алгоритмом аналізу їх свічення для реєстрації сумішей газів» (2018 р. № держреєстрації 0118U001932) та комплексної цільової програми НАН України «Грід-інфраструктура і грід-технології для наукових і науково-прикладних застосувань» (2017, 2018 р.р.).

Об'єкт дослідження: фізичні процеси формування з лазерної плазми в хімічно-активному середовищі низьковимірних структур та їх газосенсорні властивості.

Предмет дослідження: структурні, морфологічні, фотолюмінесценті та газосенсорні характеристики нанопорошкових металооксидів з модифікованою структурою.

Мета і задачі дослідження: встановлення закономірностей процесів формування морфології росту, структури нанопорошкових металооксидів та вивчення їх оптичних та газосенсорних властивостей з метою побудови газосенсорної системи нового покоління.

Відповідно до поставленої мети, сформульовані наступні завдання дослідження:

- вивчення процесів формування морфології росту і структури нанокластерів ZnO методом молекулярної динаміки;
- моделювання процесів коалесценції і коагуляції нанокластерів з лазерної плазми в умовах хімічно-активного середовища;
- моделювання процесів окислення нанокластерів Zn в кисневому середовищі і формування наноструктур типу «ядро-оболонка»;
- встановлення закономірностей формування кристалічної структури і фотолюмінесцентних властивостей наноструктур на основі ZnO, одержаних з допомогою лазера;
- процеси зміни поверхневого електронного стану нанопорошкових металооксидів при адсорбції газів;
- встановлення характеру газосенсорних властивостей нанопорошкових металооксидів (адсорбційна здатність, швидкодія, чутливість, селективність);
- визначення фізико-технологічних засад побудови багатоелементної матричної системи для створення газового сенсора нового покоління.

Методи дослідження. Для розв’язання поставлених задач було використано комплекс теоретико-експериментальних методів досліджень: математичне моделювання методом молекулярної динаміки процесів формування

нанокластерів та структур на їх основі з лазерної плазми, Х-променева малокутова дифрактометрія, растрова та просвічувальна електронна мікроскопії, енерго-дисперсійний аналіз, комплекс оптичного люмінесцентного спектрального аналізу, математична обробка та аналіз теоретико-експериментальних даних.

Наукова новизна одержаних результатів. Робота носить оригінальний і цілісний характер, оскільки передбачає математичне моделювання методом молекулярної динаміки процесів формування нанопорошкових металооксидів і структур на їх основі та комплекс експериментальних методів дослідження їх структури і газосенсорних властивостей, що вперше дозволило отримати цілісні результати по встановленню закономірностей та механізму формування нанопорошкових матеріалів в умовах хімічно-активного середовища з лазерної ерозійної плазми, дослідити їх газосенсорні властивості та спрогнозувати розробку унікальної газосенсорної системи розпізнавання газів. У роботі, зокрема, вперше отримано такі наукові результати:

- виявлені закономірності формування нанокластерів ZnO в хімічно-активному середовищі з лазерної плазми та встановлені залежності розмірів, форми та структури отриманих наночастинок від швидкості охолодження системи та концентрації атомів у ній. У межах методу молекулярної динаміки встановленні оптимальні умови формування для утворення стабільних структурованих нанокластерів ZnO;
- методом молекулярної динаміки встановлені фізико-технологічні закономірності процесів окислення нанокластерів Zn в кисневому середовищі і утворення наноструктур типу «ядро-оболонка». Виявлено, що при збільшенні початкової концентрації кисню в середовищі товщина оксидного шару росте до певної межі;
- виявлені закономірності зміни товщини та щільності оксидного шару структур типу «ядро-оболонка» Zn-ZnO від початкової температури

системи, концентрації газу та розмірів нанокластерів Zn, де отримання структурованих наночастинок має місце за температури системи, наближеної до кімнатної. Встановлено, що для малих кластерів (d<4 нм) розділення між ядром і оболонкою практично не спостерігається;

- встановлені закономірності формування газосенсорних властивостей наночастинок ZnO, легованих домішками благородних металів (Au, Ag, Pt), та виявлено високу чутливість сформованого нанопорошку до газів. Встановлено тенденцію до зниження адсорбційної здатності нанопорошків ZnO зі зменшенням розмірів наногранул до 40-60 нм;
- виявлені особливості фотолюмінесцентних властивостей нанопорошкових металооксидів на основі ZnO, TiO_2, SnO_2, в т.ч. лазерно-модифікованих та поверхнево-легованих домішками Ni, Cu, Sn в газах O_2, N_2, H_2, CO, CO_2. Встановлені закономірності газосенсорних властивостей нанопорошкових металооксидів (адсорбційна здатність, швидкодія, чутливість, селективність) від роду газів;
- встановленні закономірності люмінесцентних властивостей складних нанопорошків ZnO/TiO_2, ZnO/SnO_2, Zn_2SiO_4:Mn і Zn_2SiO_4:Ti в різних газових середовищах, де зміна газового середовища призводить до досить значних змін інтенсивностей спектрів фотолюмінесценції та їх деформацій;
- встановлені фізико-технологічні особливості і засади функціонування багатоелементної матричної системи для побудови газового сенсора нового покоління.

Практичне значення одержаних результатів. Результати проведених досліджень можуть бути покладені в основу розробки нових прогресивних методів створення нанопорошкових матеріалів і структур на їх основі з використанням лазерної реактивної технології для цілей нано- оптоелектроніки та газової сенсорики. Встановлено характер і закономірності газового середовища на газосенсорні властивості нанопорошкових матеріалів, що

дозволило вибрати функціонально важливі елементи для газосенсорної системи нового покоління та побудувати діючий лабораторний макет такої системи. Новизна розробки захищена патентом України на корисну модель.

Особистий внесок здобувача. У роботах [1, 7, 8, 10, 12, 16] дисертантом особисто проведені методом молекулярної динаміки усі комп'ютерні розрахунки процесів формування морфології росту, структури нанокластерів ZnO, окислення нанокластерів Zn в кисневому середовищі і утворення наноструктур типу «ядро-оболонка» і прийнято участь в обговоренні одержаних результатів та їхньої інтерпретації. У роботах [2-6, 9, 11, 13-15, 17-19] авторові належать: участь в обговоренні та інтерпретації закономірностей формування газосенсорних властивостей (адсорбційна здатність, швидкодія, чутливість, селективність) та закономірностей і характеру фотолюмінесцентного свічення нанопорошкових матеріалів, в тому числі, при їхньому поверхневому легуванні, підбір та аналіз особливостей функціонування матричних елементів газосенсорної системи. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися особисто автором на наукових конференціях та семінарах.

Постановка задач, аналіз результатів дослідження, написання статей, тез доповідей на конференціях, формулювання висновків та положень, що складають суть дисертації, сформульовані дисертантом спільно з науковим керівником зав. відділом, д. ф.-м. н., с. н. с. Поповичем Д.І..

Апробація результатів дисертації. Наведені в даній роботі результати досліджень доповідались та обговорювались на: XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 11-16 May, 2015), V науковій конференції «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» (Київ, Україна, 1-2 грудня, 2016), 4th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2016) (Lviv, Ukraine, 24 - 27 August, 2016), 4th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2016) (Lviv, Ukraine, 24 -

27 August, 2016), науковій конференції «Перспективи розвитку озброєння та військової техніки Сухопутних військ» (Львів, Україна, 2017), XVI International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2017), E-MRS 2017 Spring Meeting. Symposium N : Semiconductor nanostructures towards electronic and opto-electronic device (2017), конференції молодих вчених «Підстригачівські читання» (Львів, Україна, 2017), 5th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2017) (Chernivtsi, Ukraine, 23 - 26 August, 2017), 6th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2018) (Kyiv, Ukraine, 27 - 30 August, 2018), XVII International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20-25 May, 2019), 7th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2019) (Lviv, Ukraine, 27 - 30 August, 2019), конференціях молодих вчених Інституту прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України і наукових семінарах відділу фізико-математичного моделювання низьковимірних систем.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи викладені у 19 наукових публікаціях, серед яких 7 наукових статей, з них 6 опублікованих у профільних реферованих журналах, що індексуються міжнародними наукометричними базами SCOPUS та/або WoS [1, 4-8], 1 патент України на корисну модель та 11 матерів і тез наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Рукопис роботи викладений на 151 сторінці друкованого тексту, містить 67 малюнків, 3 таблиці і 127 бібліографічних джерел.

РОЗДІЛ 1
СТРУКТУРА ТА ГАЗОСЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОПОРОШКОВИХ МЕТАЛООКСИДІВ

1.1. Структура та властивості металооксидів

Серед усіх металооксидних наноматеріалів, які зараз широко використовуються, особливе місце займає оксид цинку (*ZnO*). Він є досить цікавим матеріалом з широким діапазоном технічних застосувань, оксид цинку проявляє напівпровідникові та п'єзоелектричні властивості, і як наслідок, він широко використовується в механічних та п'єзоелектричних датчиках. *ZnO* є прямозонним напівпровідником з шириною забороненої зони (E_g=3,37 еВ), тому він підходить для застосувань в оптоелектронних пристроях з короткими довжинами хвиль, такі як, УФ-світлодіоди і прозорі польові транзистори. Висока енергія зв'язку екситонів (60 меВ) в кристалічному *ZnO* може забезпечувати ефективне випромінювання при кімнатній температурі [20]. Ультрафіолетова (УФ) люмінесценція при кімнатній температурі спостерігається в наночастинках і тонких плівках [21]. Як зазначалось вище *ZnO* є широкозонний напівпровідник, тому він має велику кількість застосувань, такі як, варистори і поверхневі акустичні пристрої, УФ-світлодіоди і прозорі польові транзистори. Тим не менше, всі ці застосування напряму залежать від домішок і дефектів в структурі. Особлива увага приділяється міжвузловим дефектам *Zn*, вакансіям *Zn*, вакансіям *O*, і також комплексам кожного з них. Основні експериментальні методи, які дають змогу вивчати та аналізувати дефекти, — це температурно-залежний ефект Холла і вимірювання низькотемпературної фотолюмінесценції. Порошковий оксиду цинку — перспективний матеріал для активного середовища лазерів на порошках. На основі оксиду цинку був створений світлодіод голубого кольору. Низькорозмірні елементи та структури на основі оксиду цинку можуть знайти використання для газових та медико-біологічних сенсорів [22].

Оксид цинку *ZnO* кристалізується в структурі типу вюрцит зі сталими ґратки a=3,24992 Å і c=5,20658 Å, яка зображена на рис. 1.1.1 [23]. Ця структура має гексагональну решітку і належить до просторової групи *P6₃mc*, і характеризується двома суміжними підграткми Zn^{2+}, O^{2-}, таким чином, що кожен іон цинку оточений тетрагоналом іонів *O* і навпаки [24]. Елементарна комірка складається із двох молекул *ZnO*. Атоми кисню формують щільну гексагональну упаковку, а атоми цинку розміщені в центрах тетраедрів, утворених атомами кисню (рис. 1.1.1). В центрі гексагональної ґратки атоми цинку займають тільки половину тетраедричних позицій, а всі октаедричні щілини залишаються вільними, для розміщення міжвузлових атомів цинку. Структура *ZnO* характеризується відсутністю центрів симетрії. Кристали *ZnO* мають полярну вісь, що паралельна напрямку [0001]. Колір *ZnO* змінюється від білого до жовто-оранжевого в залежності від стехіометрії та температури.

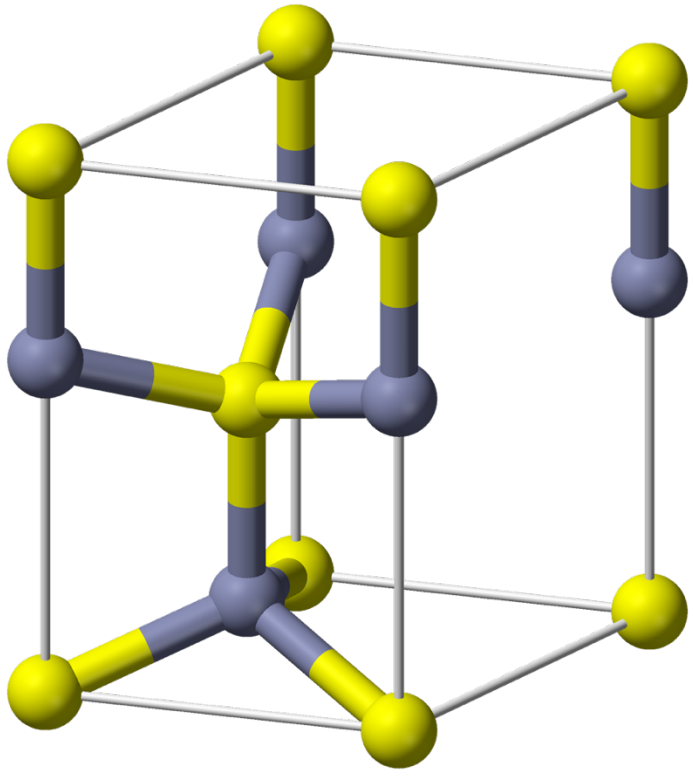


Рис. 1.1.1. *Кристалічна структура окису цинку.*

Йонно-ковалентний хімічний зв'язок в *ZnO* з процентом йонності зв'язку 63. Питома електропровідність в залежності від методу одержання *ZnO* змінюється в межах $\sigma=10^{-17}$ Ом$^{-1}$см$^{-1}$ [25] і визначається ступенем відхилення від стехіометрії і стану поверхні. Надстехіометричні міжвузлові атоми *Zn* в кристалах *ZnO* формують концентрацію електронів на рівні 10^{15}-10^{17} см$^{-3}$. Окис цинку є діамагнітний із-за наявності спінів зв'язуючих електронів та відповідного сумарного спіну.

Діоксид олова SnO_2 є класичним матеріалом, який активно досі досліджується. Однак, ряд наукових проблем залишається не вирішеними із-за цілого спектру унікальних властивостей цього матеріалу. Діоксид олова кристалізується в структурі типу рутилової фази зі сталими ґратки a=0,4718 Å і c=0,3161 Å, яка зображена на рис. 1.1.2 [26]. Ця структура має тетрагональну сингонію і належить до просторової групи $P4_2/mnm$.

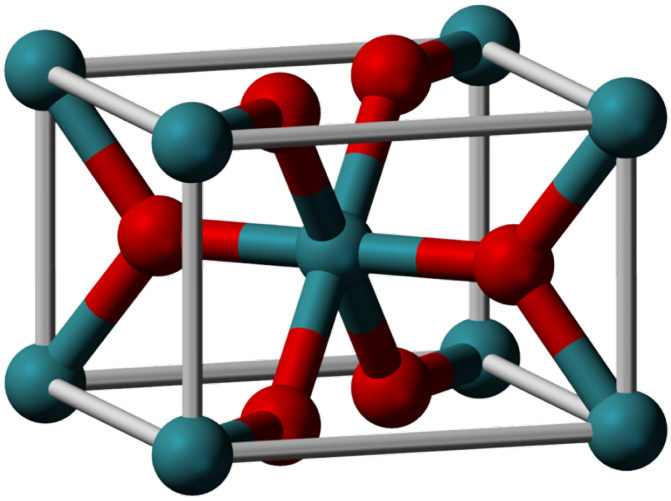


Рис. 1.1.2. *Кристалічна структура діоксиду олова.*

Елементарна комірка містить дві молекули, де атоми олова розташовані в положеннях (0,0,0) та (1/2, 1/2, 1/2), а 6 атомів кисню в положеннях ± (u, u, 0) та ± (1/2 + u, 1/2 − u, 1/2), де атоми олова оточені атомами кисню у вигляді викривленого октаедра (рис. 1.1.2) [27]. Отже, структурним елементом в атомній будові діоксиду олова є поліедр SnO_6, де має місце формування щільної гексагональнальної

упаковки іонів кисню, і тільки половина октаедричних пустот зайнята катіонами. Октаедри SnO_6 в оксидному матеріалі об'єднуються у ланцюжки, що витягнуті вздовж кристалографічного напрямку *c*. Кожний октаедр SnO_6 має по два спільні ребра із сусідніми октаедрами [28].

Діоксид олова - прямозонний напівпровідник n-типу с шириною забороненої зони E_g = 3,6 еВ в об'ємних кристалах [29]. При цьому його електропровідність виявляє надзвичайну чутливість до стану поверхні саме у тій області температур (300—800 К), при якій адсорбовані на поверхні молекули активно вступають у хімічні реакції. SnO_2 характеризується високою адсорбційною та реакційною здатністьоми. Це зумовлено добре розвиненою власнодефектною структурою як поверхневих та об'ємних кисневих вакансій, разом з активованим хемосорбованим киснем [30]. Питомий опір складає $3{,}4 \cdot 10^3$ Ом/см, концентрація носіїв заряду $3{,}5 \cdot 10^{14}$ см$^{-3}$, а рухливість електронів дорівнює 7 см^2/В·с.

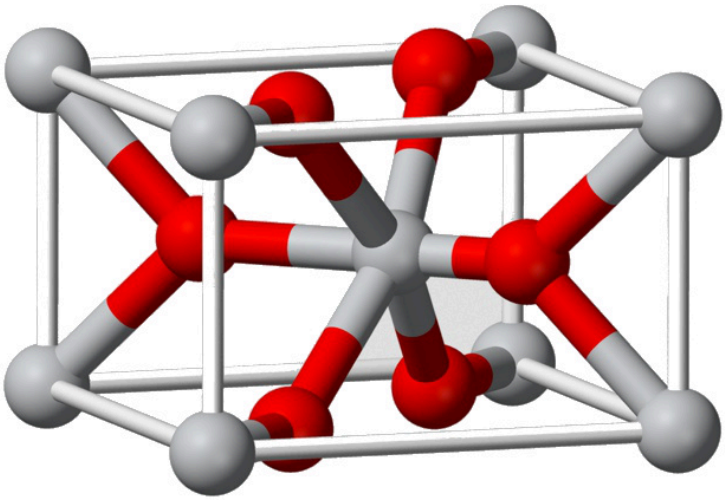


Рис. 1.1.3. *Кристалічна структура діоксиду титану.*

Діоксид титану TiO_2 належить до класу оксидів перехідних металів і має кілька модифікацій [31, 32]. Основою кристалічної структури цих поліморфних модифікацій є октаедри TiO_6 (рис. 1.1.3). Октаедри розташовані таким чином, що можуть мати спільні вершини або ребра. Діоксид титану зі структурою брукіта

належить до ромбічної кристалічної системі. В структурі брукіта кожен октаедр має спільні ребра з двома сусідніми, при цьому вони мають меншу довжину в порівнянні з іншими. Елементарна комірка складається з 8 одиниць TiO_2 і формується октаедрів TiO_6 (рис. 1.1.3).

TiO_2 відноситься до напівпровідників з широкою шириною забороненої зони E_g = 3,0 – 3,3 еВ в залежності від структури. Відомо, що спектр поглинання TiO_2 обмежений ультрафіолетової областю. Отже, чистий TiO_2 проявляє фотокаталітичну активність тільки при збуджені ультрафіолетовим світлом (>400 нм). Валентна зона TiO_2 утворена зовнішніми p-електронами кисню, а дно зони провідності переважно утворено збудженими іонами титану. Особливе значення для електронних властивостей діоксиду титану є наявність частково відновленого титану (Ti^{3+}), рівень якого розташований ~ 0,2-0,8 еВ нижче зони провідності [33] і виступає в якості донорів.

1.2 Комп'ютерне моделювання наносистем та наноструктур методом молекулярної динаміки

В умовах експериментально-промислових лазерних технологій синтезу наночактинок є дещо складним детальне вивчення впливу основних параметрів (щільності розподілу атомів в газовому середовищі, температури, швидкості охолодження і т.д.) на фізико-хімічні та структурні властивості, а також зовнішню форму одержуваних часток. Однак, використання методів комп'ютерного моделювання дозволяє з великим відсотком вірогідності детально дослідити процеси синтезу нанодисперсійних частинок при конденсації з газової фази.

В роботах [34-38] були проведені роботи по моделюванню процесів формування наночастинок за газової фази. Були вивчені базові механізми формування нанокластерів та їх властивості в залежності від початкових умов моделювання. Авторами роботи [34] були продемонстровані результати моделювання процесів конденсації гарячих крапель Ni з газової фази, які в

подальшому кристалізуються та агломеруються (рис. 1.2.1). Показано, що агломерація кристалізованих частинок є домінуючим механізмом росту і що форми кінцевих частинок схожі на форми експериментально вирощених наночастинок *Ni*. Також, продемонстровані результати еволюції структури та морфологія росту агломерованих наночастинок при спіканні при 600 К і 900 К. В обох цих випадках початковий невпорядкований вигляд між агломерованими наночастинками зникає, форми отриманих частинок значно відрізняються через різну швидкість дифузії поверхні (рис. 1.2.2).

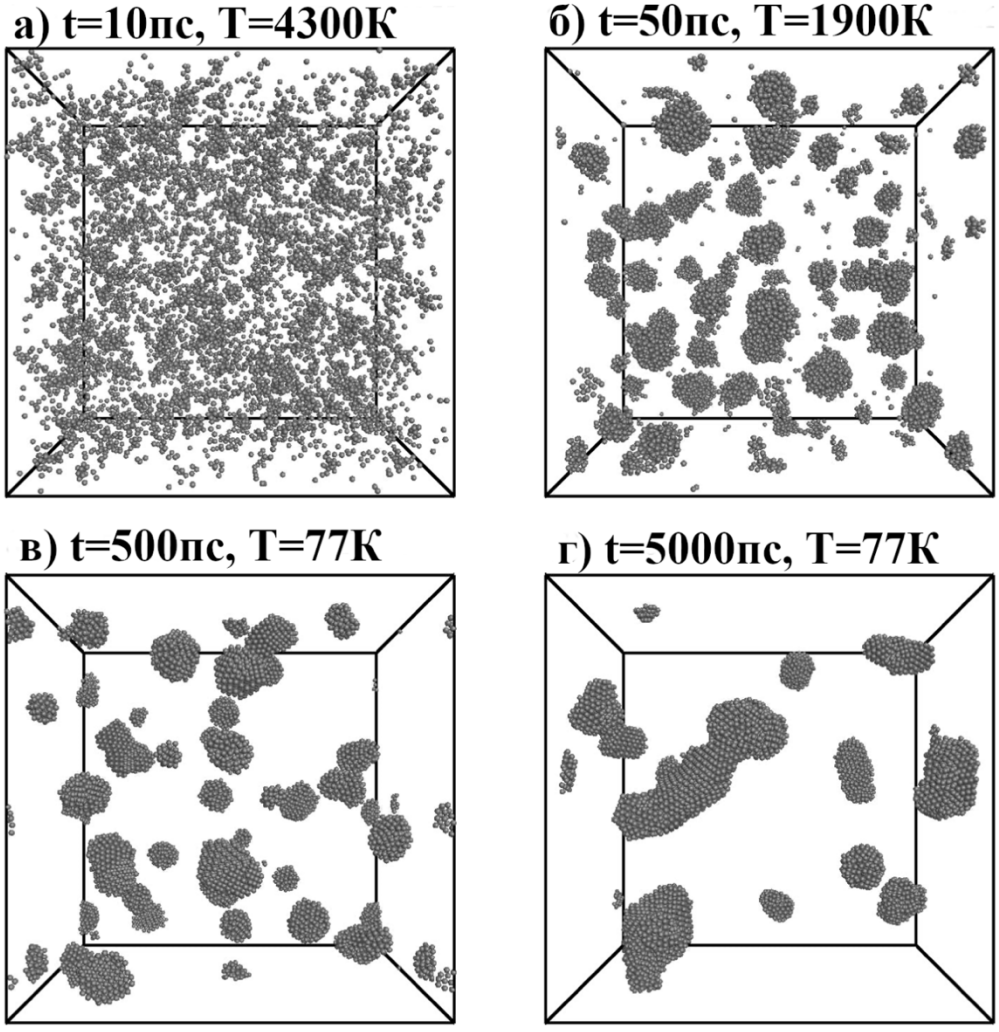


Рис. 1.2.1. *Зображення еволюції системи з часом [34].*

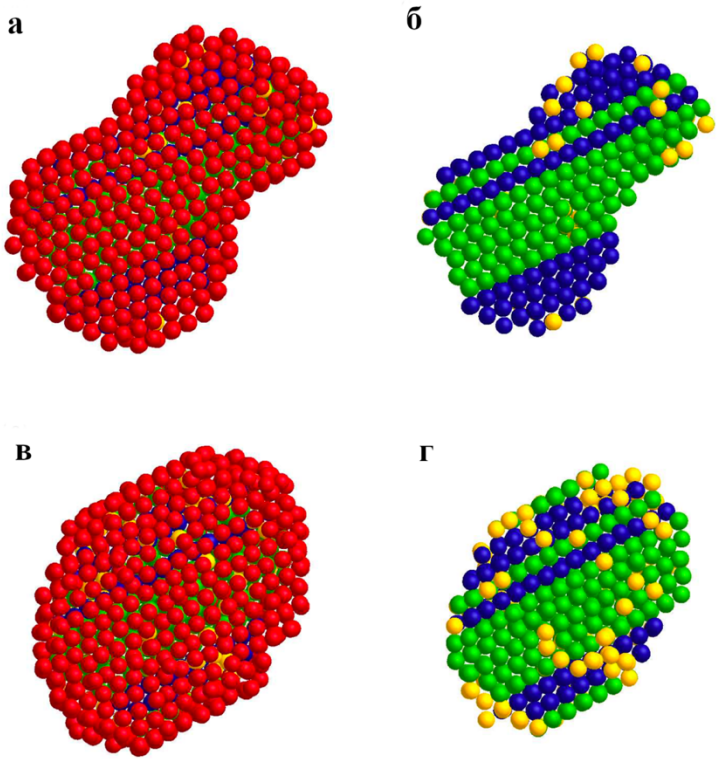


Рис. 1.2.2. *Зображення еволюції наночастинок Ni при спіканні а),б) 600 К, в),г) 900 К [34].*

В роботі [35] автори представили результати моделювання еволюції нанокластерів в лазерному абляційному потоці, представленому фоновим газом з різними початковими умовами: концентрація, температура. Результати показують, що висока концентрація частинок, спричинює високу швидкість зіткнень, що впливає на конденсацію та випаровування частинок та утворення кластерів (рис. 1.2.3). При цьому, розрахунки демонструють, що на еволюцію великих кластерів в лазерному абляційному потоці впливають зіткнення та розташування в більш холоднішій та менш щільнішій частині шлейфу (ближче до мішені).

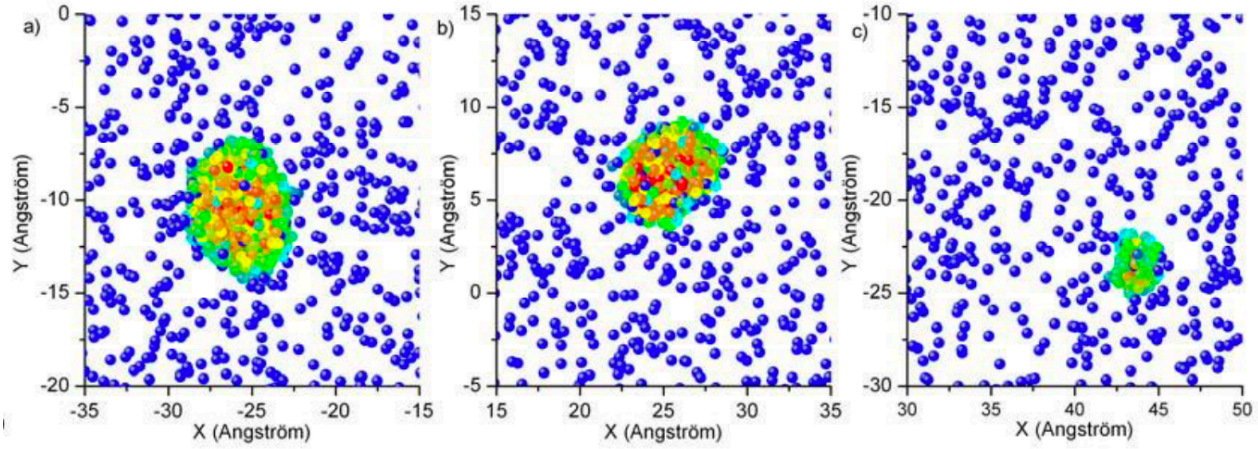


Рис. 1.2.3. *Зображення систем при різних початкових умовах [35].*

Авторами [36] проведено моделювання методом молекулярної динаміки процесів зародження і росту кластерів міді в аргоновому середовищі при різних температурах та концентраціях в системі. Отримана картина процесів, що відбуваються при зародженні і рості нанокластерів з перенасичиного металевого пару. Наведено залежності часу утворення критичного зародка і швидкості подальшого зростання кластерів від концентрації мономерів і температури. Були перевірені основи класичної теорії нуклеації і вироблені рекомендації щодо використання результатів молекулярно-динамічного моделювання для використання в методах динаміки суцільного середовища.

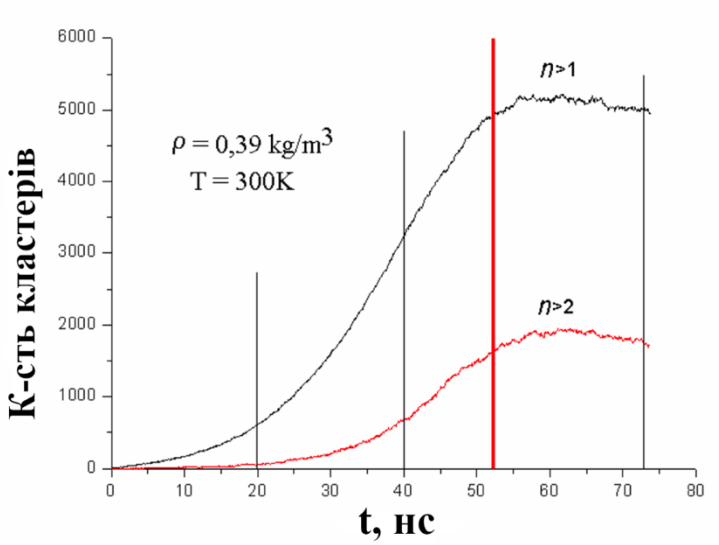


Рис. 1.2.4. *Зображення систем при різних початкових умовах [36].*

1.3. Механізми формування наночастинок при лазерній абляції

Імпульсне лазерне випромінювання нано- [39-41], піко- [42, 43], фемто- [44, 45] і мікросекундної [46] тривалості широко використовується для синтезу металевих наночастинок [47, 48], зокрема, срібла [49-53], золота [54-56], платини [57], міді [58] а також для модифікації їх параметрів [59, 60]. Даний набір методів характеризується хімічною чистотою, простотою і технологічністю, та дозволяє керувати формою і розмірами наночастинок, оскільки ці параметри визначаються як властивостями середовища, в якій відбувається синтез, так і параметрами лазера (довжиною хвилі, частотою проходження імпульсів, їх кількістю і тривалістю).

Вважається, що одним з найбільш поширених методів синтезу наночастинок за допомогою лазерного випромінювання, заснований на опроміненні лазером металевої мішені, розташованої в рідини [39, 61], вакуумі [47] або газі [62]. У випадку досягнення досягнення порогового значення щільності потужності відбувається лазерна абляція (видалення речовини з поверхні матеріалу лазерним випромінюванням). На практиці для цієї мети часто використовуються короткі імпульси високої інтенсивності, при цьому говорять про імпульсну лазерну абляцію [41].

Відомий ряд лазерних способів одержання нанопорошків [63] в тому числі з допомогою CO_2 – лазера при випаровуванні мішеней металооксидів [64]. Однак, у згаданому методі відсутній прецизійний контроль як тиску, так і складу активного газу, що не дає змоги формувати при цьому складні нанопорошкові матеріали та бар’єрні структури на їхній основі при випаровуванні металічних мішеней. При цьому, для випаровування переважно прозорих мішеней оксидів металів необхідно використовувати CO_2 - чи ексимерні лазери, що обмежує використання для цього доступних традиційних і дешевих твердотільних потужних лазерів, які працюють у видимій чи ближній інфрачервоній областях спектру.

Формування наночастинок при імпульсній лазерній абляції тісно пов’язане з еволюцією плазмового факела, який утворився. При цьому, можна виділити три

основні етапи цього процесу: генерація, трансформація і конденсація (рис. 1.3.1) [40]. Специфіка їх протікання залежить від тривалості лазерних імпульсів. Для визначеності розглянемо далі процес абляції в газоподібному середовищі, а потім виділимо деякі особливості протікання цього процесу в рідинах.

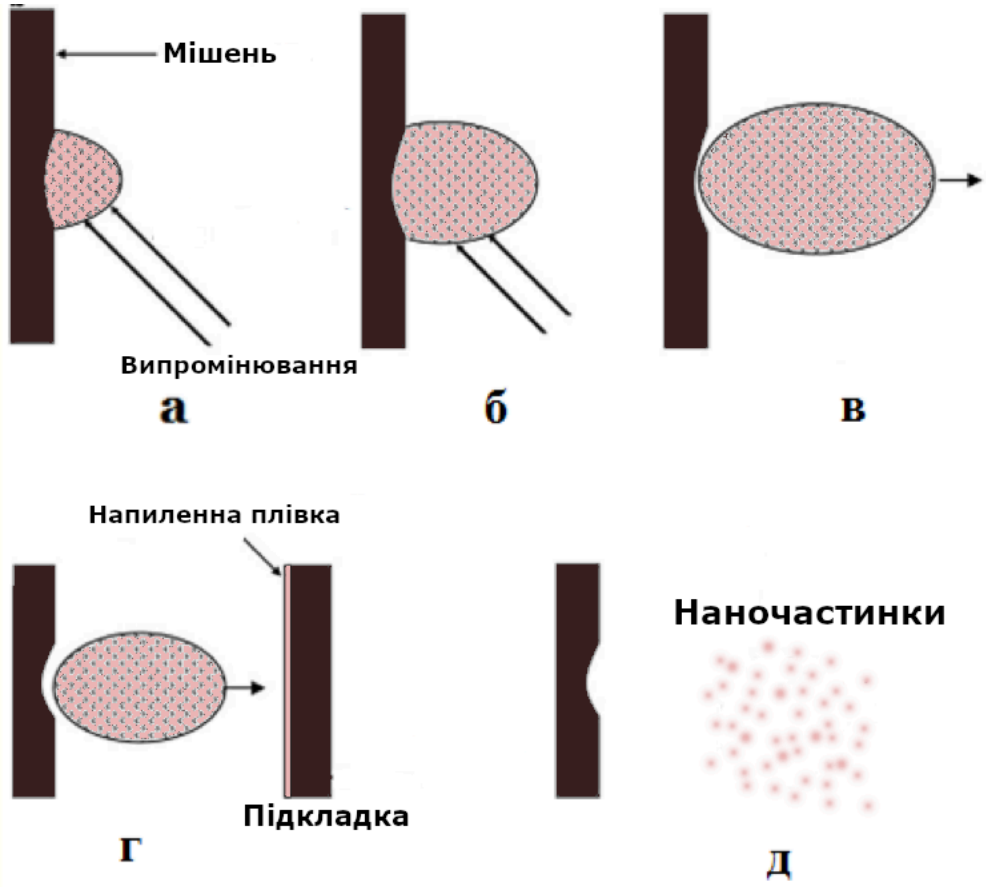


Рис. 1.3.1. *Етапи генерації (а), трансформації (б, в) і конденсації (г, д) плазмового факела при лазерної абляції твердої мішені в газі [40].*

У випадку сильного поглинання мішенню лазерних імпульсів наносекундной і більшої тривалості, при абляції домінують теплові механізми, до яких відносяться випаровування речовини та термоіндуковане виривання крапель розплаву з поверхні зразка [40, 41]. З фізичної точки зору, домінування термічних процесів на етапі генерації пояснюється взаємодією фотонів і з коливними, та з електронними модами матеріалу. У випадку поглинання переднього фронту імпульсу відбувається швидке зростання температури в області поглинання, що приводить до її

поверхневого кипіння і випаровування [40]. Компоненти, які вирвались з поверхні утворюють паровий факел (vapor plume), який поступово розширюється і взаємодіє із середовищем, при цьому відбувається відштовхування газу від мішені і його просторове обмеження за рахунок зовнішнього тиску, та, при цьому, продовжується нагрів компонентів шлейфу лазерним випромінюванням. У випадку, коли поглинання енергії матеріалом, який випарувався, відбувається з того ж імпульсу, який викликав випаровування, говорять про внутріімпульсне поглинання [40].

Коли температура парового факелу досягає критичної, відбувається його іонізація і перетворення в плазмовий факел (plasma plume) (рис. 1.3.1 а). Плазмовий факел складається в основному з іонізованих компонентів мішені і вільних електронів, а також невеликої кількості нейтральних атомів, при цьому, речовина між факелом і мішенню знаходиться в рідкому або газоподібному стані [40].

Так як факел утворюється за пікосекундний проміжку часу, на етапі його трансформації вплив наносекундних і довших імпульсів не припиняється (рис. 1.3.1 б) [40, 41]. З одного боку, триває поглинання енергії поверхнею мішені, що обумовлює подальше викид її компонентів, що веде до розширення факела, з іншого боку, відбувається нагрів плазми лазерним випромінюванням за рахунок фотон-електронної взаємодії з подальшою передачею енергії іонів при зіткненнях. В результаті спостерігається одночасне зростання концентрації компонентів факела, його об’єму та температури, що приводить до виштовхування факела від поверхні за рахунок реактивного тиску віддачі [40, 65] (рис. 1.3.1 в), при цьому, винос матеріалу з поверхні мішені призводить до утворення кратера.

Показано, що інтенсивна термічна дифузія в плазмі може викликати відновлення іонів в системі [40]. На останньому етапі еволюції відбувається охолодження факела і конденсація його компонентів, яка може супроводжуватися утворенням молекул і агрегації наночастинок з нейтральних атомів. У більшості випадків частинки, які утворюються в процесі абляції осідають на підкладку для формування тонкої плівки (рис. 1.3.1 г) або подальшого збору (рис. 1.3.1 д).

Лазерна абляція металевих мішеней короткими піко- або фемтосекундними імпульсами має кілька суттєвих відмінностей [40], перше з яких пов’язане з фізичними механізмами нагріву зразка. Короткі лазерні імпульси, що володіють високою потужністю, викликають швидке збільшення енергії електронів в результаті лавинної фотоіонізації [40] і зворотного гальмівного поглинання. В результаті цих процесів зростає температура електронного газу, який через кілька пікосекунд досягає температурної рівноваги за рахунок передачі теплової енергії ґратці при електрон-фононній взаємодії [66]. Показано, що передача ґратці енергії від великої кількості електронів за короткий проміжок часу веде до швидкого і сильного нагрівання матеріалу і його переходу в газоподібний стан, минаючи рідку фазу [40]. При цьому об’єм області, яка нагрівається, визначається глибиною поглинання, а не дифузії, в наслідок малої тривалості впливу випромінювання. Друга відмінність полягає в тому, що поглинання енергії відбувається при сталому об’ємі, так як тривалість імпульсу значно менше часу механічної релаксації. Встановлено, що дана обставина викликає локальне збільшення тиску і служить причиною подальшого швидкого розширення, що супроводжується викидом частинок матеріалу. Третя відмінність полягає в зниженні часу життя факела, оскільки він закінчує формуватися після проходження імпульсу, відповідно, не відбувається додаткового нагріву плазми за рахунок внутріімпульсного поглинання [40, 41].

Абляція в рідкому середовищі теж має ряд особливостей. У процесі розширення факела навколо нього утворюються порожнечі - кавітаційні бульбашки [67]. Рідина сильніше перешкоджає розширенню факела, так як дає більш високий тиск, ніж газоподібне середовище. Це призводить до зростання тиску в факелі, збільшуючи ймовірність агрегації наночастинок. Розширення кавітаційних бульбашок відбувається до тих пір, поки їх внутрішній тиск перевищує тиск рідини, після чого вони зливаються, викликаючи, при цьому, ударну хвилю. Також, може відбуватися утворення наночастинок завдяки вириванню крапель розплавленого

металу з кратера реактивним тиском віддачі [68], при цьому дія ударної хвилі призводить до перерозподілу речовини в кратері. Автори зазначають, що при високій щільності енергії разом з ефективністю абляції росте і ймовірність утворення частинок більших розмірів [49]. Також, автори [51] відзначають, що при абляції в рідинах утворенні наночастинки з більш високою ймовірністю знаходяться між джерелом випромінювання і мішенню, в порівнянні з абляцією у вакуумі або в газі. Це веде, з одного боку, до більшої інтенсивності міжімпульсних поглинань, що викликає їх часткову деструкцію і збільшення дисперсії розмірів, а з іншого до зниження ефективної дози випромінювання, поглинається мішенню [41, 51].

1.4. Особливості фотолюмінесцентних властивостей ZnO

Люмінесценція - це спонтанне випромінювання, що представляє собою надлишок над температурним випромінюванням і характеризується тривалістю, яка істотно перевищує тривалість світлових коливань [69]. Виникнення у неорганічних речовин люмінесцентних властивостей пов’язано з утворенням в кристалічній ґратці структурних і домішкових дефектів. Перші з’являються в результаті термічного розупорядкування основи люмінофора і представляють собою вакансії і атоми або іони, розташовані в міжвузлях кристалічної ґратки. В свою чергу домішкові дефекти з’являються за рахунок впровадження в кристалічну ґратку іонів або атомів сторонніх елементів. Люмінесценція, викликана такими порушеннями, отримала назву «активована», а активують домішки - активатори. Структуру центру свічення та його властивості визначає різниця між валентними станами активатора, який входить в ґратку, його розмищення в ній (заміщення іона у вузлі, міжвузольне розміщення), найближче оточення активатора і наявність домішок, що впроваджуються з активатором.

Відомо, що світлова енергія може поглинатися як безпосередньо люмінесцентними центрами (активаторного або домішкові поглинання), так і основною речовиною люмінофора (власне поглинання). У першому випадку

поглинання супроводжується або переходом електронів всередині електронної оболонки активатора на більш високі енергетичні рівні, або повним відривом електрона від активатора і переходом активатора в іонізований стан (утворюється дірка). В другому випадку, при поглинанні енергії ґраткою основної речовини утворюються дірки та електрони. При цьому, дірки можуть мігрувати по кристалу і локалізуватися в центрах люмінесценції. Відповідно, випромінювання відбувається в результаті переходу електронів на більш нижчі енергетичні рівні або при рекомбінації електрона з іонізованим центром, тобто діркою. Активаторами в таких люмінофорах зазвичай є іони перехідних і рідкоземельних елементів. Кристалічна ґратка кристалу в цьому випадку, як правило, слабо впливає на електронні переходи всередині центру, тому спектри збудження і люмінесценції в основному визначаються природою активатора.

Відомо, що в кристалах процеси збудження і свічення можуть виникати не тільки через окремі центри світіння (іони або атоми домішки, а також інші точкові дефекти та їх комплекси), але і через кристал в цілому [70]. У цьому випадку механізм люмінесценції зручно розглядати з допомогою зонної енергетичної моделі твердого тіла. Як відомо [71], в кристалічній ґратці твердого тіла внаслідок взаємодії, електронні рівні атомів розщеплюються на велику кількість рівнів, розташованих близько один від одного, що фактично вони зливаються в енергетичні зони.

На рис. 1.4.1 наведені схеми електронних переходів в кристалах. Верхня зона можливих енергій електронів є найнижчою із множини зон, які при звичайних температурах є вільними (зона провідності), а нижня – найближча з заповнених електронами зон енергії (валентна зона). Перехід 1 відповідає поглинанню енергії (електрон переходить в зону провідності), при цьому в зоні провідності з’являється дірка. Перехід 2 відповідає іонізації домішки, що має локальний рівень в забороненій зоні. Зворотні переходи (рекомбінація електрона і дірки)

супроводжуються виділенням енергії у вигляді світла і тепла. Переходи (4 - 9) також можуть відбуватися через рівні домішки або безпосередньо із зони в зону.

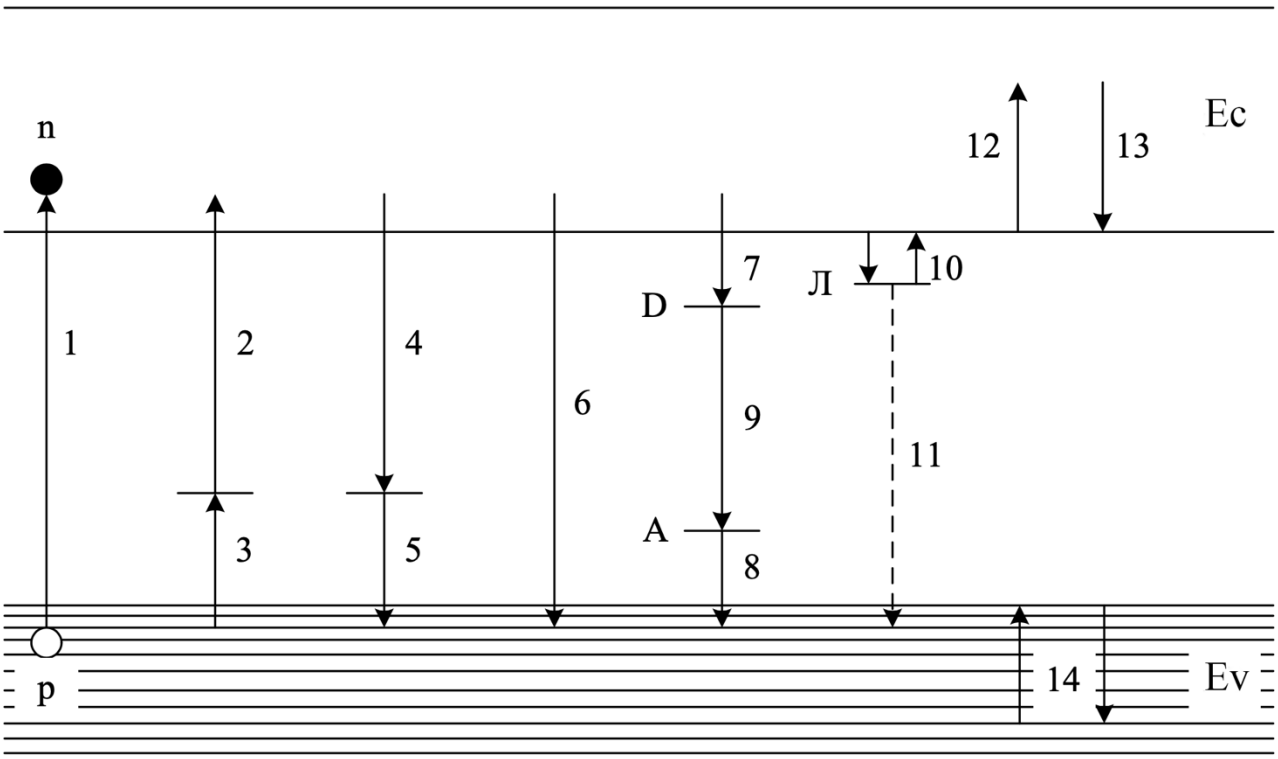


Рис. 1.4.1. *Схема електронних переходів [70].*

Багато кристалофосфорів є компенсованими напівпровідниками, тобто мають майже в рівних кількостях як донорні, так і акцепторні домішки. Частина електронів, донорного походження (D), розміщується тут на рівнях акцепторів (A). Оскільки, в цьому випадку, донори і акцептори є зарядженими, вони можуть об’єднуватися під час синтезу люмінофора в донорно-акцепторні пари, і переходи, що супроводжуються випромінюванням, можуть відбуватися всередині таких пар. Ефективній рекомбінації через донорно-акцепторні пари сприяє те, що електрони з зони провідності з більшою ймовірністю захоплюються позитивно зарядженими донорами, а дірки з валентної зони - негативно зарядженими акцепторами (переходи 7 - 9 на рис. 1.4.1). Слід зазначити, що захоплення дірки акцепторним рівнем (перехід 8), також як і перехід електрона (7) на донорний рівень, позначається

вертикальною стрілкою, спрямованої вниз, оскільки він рівний переходу електрона з акцепторного рівня в валентну зону.

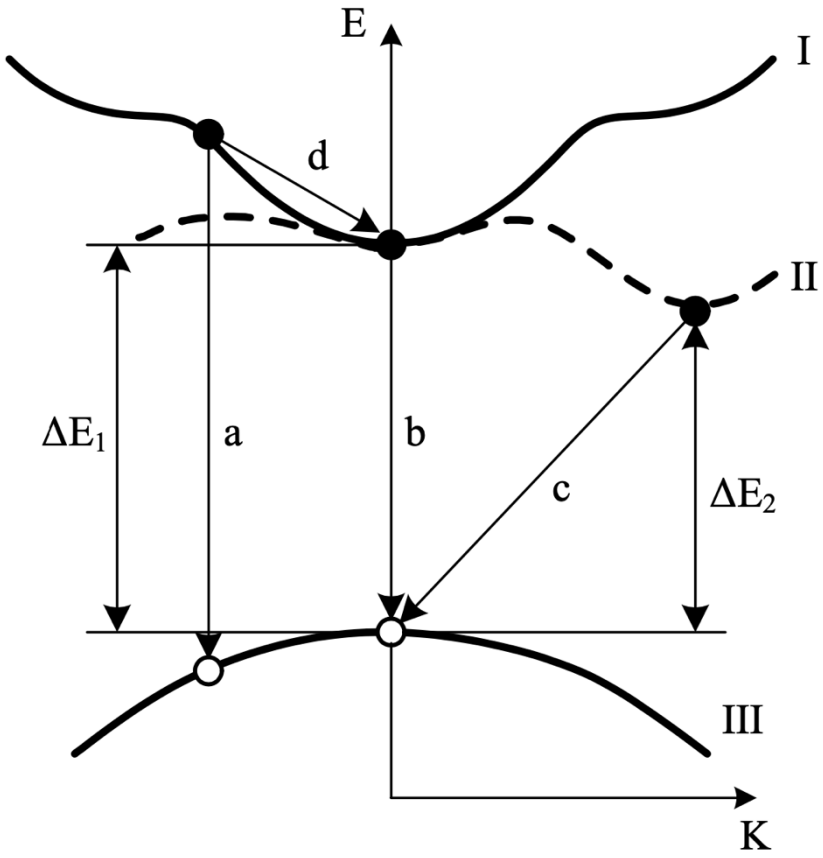


Рис. 1.4.2. *Прямі (a, b) і непрямі (c, d) переходи електронів: E - енергія; K - квазіімпульс (хвильової вектор) електрона; I, II - зони провідності; III - валентна зона [70].*

У ряді випадків необхідно знати не тільки зміну енергії електронів E, але й зміну їх квазіімпульсів K. На рис. 1.4.2 зображена залежність E(K) для електронів в зоні провідності (I, II) і дірок у валентній зоні (III). Суцільна лінія (I) відповідає «прямозонному» матеріалу, у якого основний мінімум в зоні провідності розташовується при тому ж значенні K, що і максимум в валентної зоні. Штрихова лінія II відповідає «непрямозонному» матеріалу.

Міжзонні переходи *a, b, c* відповідають переходам типу 6 на рис. 1.4.1. Прямі переходи *a* й *b* відбуваються без зміни імпульсу електрона і супроводжуються

випромінюванням квантів світла (імпульс фотона настільки малий, що відповідною зміною імпульсу електрона можна знехтувати). Непрямий випромінювальний перехід *c* відбувається зі зміною імпульсу, при цьому закон збереження імпульсу вимагає участі в процесі ще однієї частки (фонона). Внутрізонний перехід *d* є непрямим, відповідає переходу 13 на рис. 1.4.1 і також може супроводжуватися випромінюванням. Очевидно, що має місце і зворотний перехід (перехід 12), який також буде непрямим. Такого ж типу переходи можливі і в валентній зоні (переходи 14) [70].

Відомо, що у непрямозонних напівпровідників ефективна випромінювальна рекомбінація може спостерігатися тільки за участю домішкових центрів (центрів свічення), які сприймають різницю імпульсів переходу до і після переходу. Введення різних домішок дозволяє отримати випромінювання у видимій області спектра з різною енергією квантів.

Типовий процес рекомбінації за участю домішки відбувається наступним чином. Після міжзонного збудження (перехід 1 на рис. 1.4.1) дірка заповнюється електроном, який перебував на рівні центру свічення (перехід 5), далі на вільний рівень домішки падає електрон із зони провідності (перехід 4). Для того, щоб процес рекомбінації був термічно стійким, рівні центрів свічення повинні бути досить віддалені від країв зон.

Встановлення походження люмінесцентних переходів завжди є однією з головних цілей при дослідженні властивостей люмінесцентних матеріалів. Дослідженню власної та домішкової люмінесценції *ZnO* присвячена велика кількість наукових робіт, однак, якщо автори сходяться в єдиній думці щодо виникнення люмінесценції в *ZnO* легованому домішковими атомами, то точне походження люмінесценції за рахунок власних дефектів *ZnO* залишається спірним питанням [72, 73].

Спектр низькотемпературної фотолюмінесценції *ZnO* містить в собі різкі інтенсивні екситоні смуги в ультрафіолетовій області та одну або кілька широких

смуг у видимій області (рис. 1.4.3). Незважаючи на численні публікації про червону, помаранчеву, жовту та зелену смугах люмінесценції, їх походження в даний час залишається дискусійним. Ці смуги відносять до різних власних дефектів, таких як кисневі вакансії V_O, вакансії цинку V_{Zn} і міжвузольні атоми кисню O_i [73].

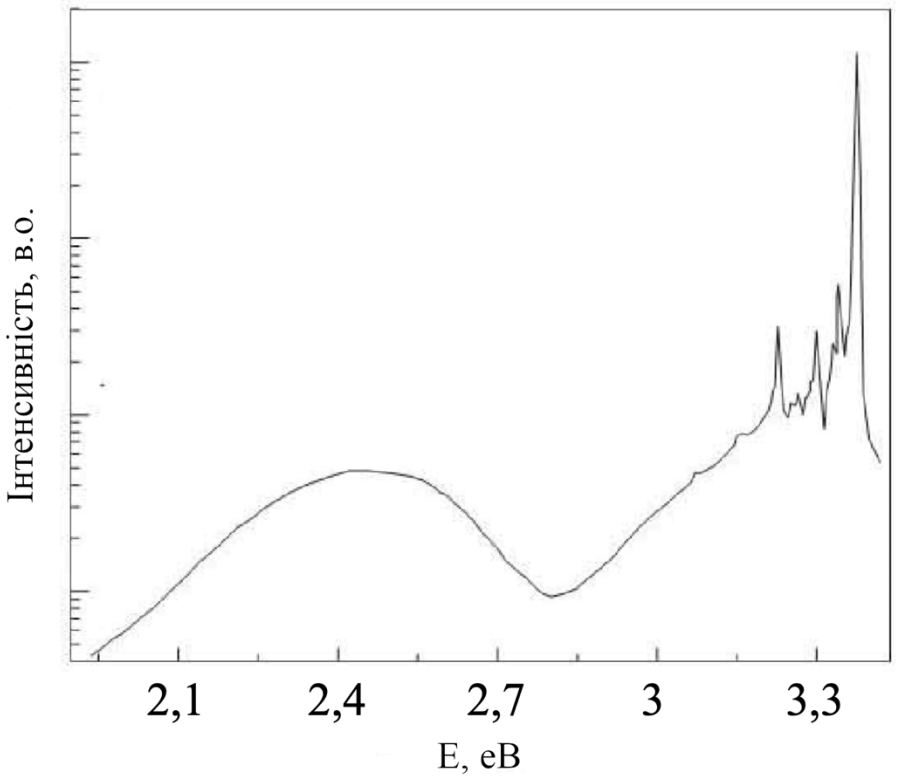


Рис. 1.4.3. *Спектр фотолюмінесценції нелегованого ZnO (He-Cd лазер з λ = 325 нм при температурі 5 K) [74].*

Досить велика кількість робіт присвячена дослідженню ЗЛ оксиду цинку, яка розташовується в області спектра, пов'язаної з власними дефектами і має максимум близько 2,5 еВ. В роботі [75] було показано, що аналогічні по ширині і положенню смуги ЗЛ можуть мати різне походження. Встановлено, що ЗЛ з характерною структурою, з найбільшою вірогідністю, пов'язана з домішковими мідними центрами [74], в той час як безструктурна ЗЛ майже з такою ж шириною і положенням може бути пов'язана з власними точковими дефектами. Деякі автори

[76, 77] вважають, що за ЗЛ відповідальні кисневі вакансії V_O, інші [78, 79] вважають, що за неї відповідають вакансії цинку V_{Zn}.

В роботі [80] було проведено аналіз експериментальних даних по фотолюмінесценції та релаксаційної спектроскопії глибоких рівнів *ZnO*. Авторами виявили, що взаємозв'язок між ЗЛ і донорними рівнями, розташованими на 530 МеВ нижче дна зони провідності, які відповідають переходам між вакансіями кисню $V_O^{\times} \rightarrow V_O^{\bullet\bullet}$. В роботі [81] було показано, що при легуванні оксиду цинку донорними домішками *Al* і *N* спостерігається зниження інтенсивності ЗЛ, пов'язане зі зменшенням концентрації кисневих вакансій.

Проте, результати ряду робіт ставлять під сумнів припущення про те, що ЗЛ пов'язана з вакансіями кисню. В роботі [82] зразки монокристалічного *ZnO*, вирощені методом хімічних газотранспортних реакцій, піддавалися бомбардуванню високоенергетичними електронами (~ 1,5 МеВ) для штучного створення кисневих і цинкових вакансій. Однак результати досліджень спектральних характеристик поглинання, фотолюмінесценції та електронного парамагнітного резонансу не показали ніякої кореляції між виникненням смуги ЗЛ і наявністю кисневих вакансій. Подібні результати були отримані в роботі [83], де методом оптично парамагнітного резонансу було виявлено, що утворення кисневих вакансій та інших дефектів сприяє зниженню інтенсивності ЗЛ і підвищенню інтенсивності люмінесцентної в області від 600 до 700 нм.

У роботах [84, 85] було висунуто припущення про те, що за ЗЛ можуть бути відповідальні вакансії цинку V_{Zn}. Це припущення підтверджується теоретичними розрахунками [86], в яких авторами було показано, що енергетичний рівень, який відповідає за вакансії цинку, розташовується на 0,9 еВ вище стелі валентної зони. Отже, перехід між зоною провідності і акцепторним рівнем V_{Zn} супроводжується випромінюванням квантів світла з енергією 2,5 еВ, що добре узгоджується з положенням смуги ЗЛ. Крім того, вакансія цинку є найбільш імовірним кандидатом на роль джерела ЗЛ, так як є акцептором, а акцепторні дефекти виникають в

матеріалах n-типу з більшою ймовірністю [87], при цьому більшість отриманих зразків *ZnO* мають провідність n-типу. Ще одним аргументом на користь цинкових вакансій є результати робіт [88]. Автори спостерігали значне зниження інтенсивності ЗЛ після обробки зразків *ZnO* водневої плазмою. Це пояснюється тим, що вакансії цинку, що діють як акцептори, пасивуються атомами водню, в результаті чого утворюються сильні хімічні зв'язки *O-H* [88] і відбувається зниження концентрації V_{Zn}.

Авторами роботи [89] було проведено порівняльний аналіз стаціонарних і динамічних люмінесцентних спектральних характеристик ряду об'ємних і тонкоплівкових зразків, виміряних в широкому діапазоні температур та інтенсивностей збуджуючого випромінювання. В результаті було класифіковано близько десяти люмінесцентних смуг (рис. 1.1.4), основні характеристики яких представлені в таблиці 1.1.4, де E_A - енергія активації, T_{cr} - критична температура, вище якої відбувається гасіння люмінесцентної смуги.

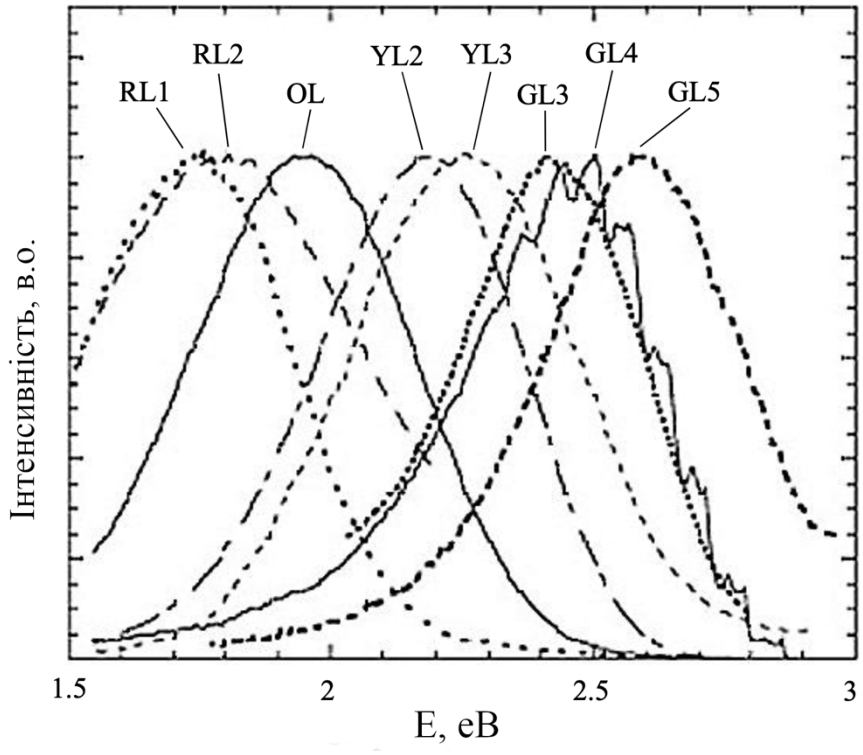


Рис. 1.4.4. *Смуги люмінесценції, що спостерігаються в ZnO при 10 К [89].*

Незважаючи на великий обсяг виконаної роботи, авторам вдалося ідентифікувати лише дві люмінесцентні смуги: *OL* з максимумом 1,95 еВ при 10 К, яка була віднесена до переходів між дрібними донорами і глибокими акцепторами, розташованими на 0,5-0,6 еВ вище стелі валентної зони [90]) і смуга *GL4*, що має характеристичну структуру і пов'язана з мідними центрами.

Таблиця 1.4.1.

Основні характеристики видимих люмінесцентних смуг в ZnO [89].

Смуга люмінесценції	**Положення максимума (еВ)**		**E_A (меВ)**	**T_{cr} (К)**
	10 К	**300 К**		
RL1	1,75	1,75	15	30
RL2	1,8	1,9	150	200
OL	1,95	2,12	500	240
YL1	2,15	-	450	240
YL2	2,19	2,2	85	100
YL3	2,25	-	500	200
GL1	-	2,3	500	260
GL2	2,38	-	35	40
GL3	2,42	2,44	400	260
GL4(Cu)	2,47	2,47	80	50
GL5	2,6	-	120	100

За результатами проведених робіт по аналізу літературних даних розглянуті особливості структурних, морфологічних та фотолюмінесцентних властивостей нанопорошкових металооксидів *ZnO*, SnO_2, TiO_2. Наведено, що окислений цинк володіє різноманітними оригінальними фізичними і хімічними властивостями. Він є перспективний матеріал в якості робочого середовища для порошкових лазерів, в

тому числі на основі оксиду цинку був створений світлодіод блакитного кольору, також, низькорозмірні системи та структури на основі оксиду цинку можуть застосовуватися, як чутливі газові та біологічні сенсори.

Детально розглянуто принципи моделювання формування наночастинок в різних середовищах методом молекулярної динаміки. Були продемонстровані базові механізми формування нанокластерів та їх властивості в залежності від початкових умов моделювання. Перевірені основи класичної теорії нуклеації і вироблені рекомендації щодо використання результатів молекулярно-динамічного моделювання для використання в методах динаміки суцільного середовища.

Проаналізовано основні фізичні процеси при лазерній абляції металічної мішені та особливості структури, росту і механізми формування наночастинок при лазерній абляції. Встановлено, що цей метод характеризується хімічною чистотою, простотою і технологічністю, та дозволяє керувати формою і розмірами наночастинок, оскільки ці параметри визначаються як властивостями середовища, в якій відбувається синтез, так і параметрами лазера (довжиною хвилі, частотою повторення імпульсів, їх кількістю і тривалістю).

Детально проаналізовано фізичні процеси формування люмінесцентних властивостей *ZnO*, що є базовим для розглянутих в роботи металооксидів. Встановлено, що видима люмінесценція нелегованого оксиду цинку обумовлена наявністю власних точкових дефектів. Однозначної відповіді на питання про відповідальність будь-якого типу власних дефектів за виникнення тієї чи іншої смуги видимої люмінесценції в *ZnO* до сих пір не знайдено.

Література до розділу:

20-90.

РОЗДІЛ 2
МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Методика вивчення процесів формування наночастинок за допомогою методу молекулярної динаміки

Незважаючи на велику кількість теоретичних методів по дослідженню нанокластерів і наночастинок, на наш погляд для вивчення даних структур найбільш перспективним є метод молекулярної динаміки. Даний метод дозволяє моделювати детальну картину рухливості атомів кластера і досить глибоко аналізувати впорядкованість в кристалічній ґратці та вивчати вплив зовнішніх факторів (наприклад, температури або тиску). Фундаментальна теорія молекулярної динаміки у випадку твердих тіл починається з припущення про те, що атоми стабілізуються щодо свого фіксованого положення на ґратці; у випадку газів атоми представляються незалежними, а взаємодії вводяться в якості слабких зв'язків. У рідинах взаємодії відіграють не меншу роль, ніж в твердих речовинах, але в них не існує впорядкованої структури, хоча для рідини розвиненою фундаментальної теорії поки не існує.

В основі методу молекулярної динаміки (МД) є передумова, про те що атоми поводяться як класичні ньютонівські частинки, які взаємодіють між собою за певним законом, який в свою чергу задається функцією потенціалу взаємодії. Хоч такий підхід не зовсім точний для опису наносистем, проте було встановлено, що для деяких процесів цей підхід працює добре, і може давати результати наближені до реальних. Три основні ідеї, що стоять за методом молекулярної динаміки:

1. Другий закон Ньютона.
2. Закон збереження енергії.
3. Принцип ергодичності.

Принцип ергодичності визначає, що усереднення по часу та усереднення по ансамблю є рівнозначними. У молекулярній динаміці, як і в експерименті, система

піддається статистичному шуму, а тому, щоб отримати хороші результати, ми можемо зібрати середнє значення бажаних властивостей, щоб отримати змістовні результати. Для усереднення по часу одне моделювання повинно працювати протягом тривалого періоду, перебуваючи в середньому значенні по ансамблю; велика кількість еквівалентних систем працює протягом порівняно меншого періоду. Оскільки системи рівноцінні, їх поведінка також буде подібною. Таким чином, дані з усіх цих різних моделей можуть трактуватися так, ніби вони є з єдиної системи.

В основі методу молекулярної динаміки лежить розрахунок класичних (ньютоновских) траєкторій руху об’єкта в фазовому просторі координат і імпульсів його атомів [91]. У найпростішому варіанті методу молекулярної динаміки розраховуються класичні траєкторії руху атомів в силовому полі емпіричного атомного потенціалу, тобто моделюється детальна мікроскопічна картина внутрішньої теплової рухливості в наносекундних інтервалах часів. В кінцевому результаті буде розрахована траєкторія сукупності молекул в фазовому просторі, кожна з яких підпорядковується класичним законам руху. Тому, вхідними даними є значення координат і швидкостей всіх частинок і потенціали їх взаємодії, які відповідно до класичної механіки задають стан системи в усі попередні і подальші моменти часу.

У методі молекулярної динаміки кожний атом підпорядковується класичного закону руху:

$$m\frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2} = \vec{F} \tag{2.1.1}$$

де **r**(t) - радіус-вектор положення частинки в просторі, t - час, **F** - результуюча сила, що діє на частинку з боку інших частинок і з боку зовнішнього поля. Консервативну

складову сили **F** вираховують з розподілу потенційної енергії в системі, неконсервативну складову визначають, як правило, з розподілу кінетичної енергії. Для розв'язку рівняння (2.1.1) потрібно задати початкові умови, які полягають у визначенні початкових координат і швидкостей всіх частинок системи, що моделюються, а також необхідно задати грані умови системи.

Кінцеві результати тривалого моделювання методом молекулярної динаміки не повинні залежати від початкового стану системи. Для того, щоб частинки в системі на початкових етапах моделювання сильно не взаємодіяли потрібно розташувати їх в вузлах періодичної ґратки (квадратної або кубічної), з необхідною щільністю. Напрямок початкових швидкостей атомів в вибирається випадково, а модульне значення - відповідно до температури.

Моделювання наноструктур зазвичай відбувається в деякому об'ємі, що має жорсткі межі у вигляді стінок. У системах мікроскопічних розмірів не велика частина атомів знаходиться на досить малій відстані від стінок для того, щоб відчувати будь-які відхилення пов'язані з переважаючими всередині обсягу умовами. Якщо розглядати велику систему з числом частинок $N=10^{21}$ атомів/см^3, то в даному випадку тільки один атом з $N=10^7$ атомів/см^3 буде знаходитися поблизу стінки. При цьому, якщо розглядати структуру, що складається з меншого числа частинок, то частка атомів, які поблизу стінок, зростає. Наприклад, якщо система складається з N=1000 атомів, то приблизно 500 з них одночасно знаходяться біля стінок. Таким чином, якщо основною метою моделювання не є вивчення поведінки атомів поблизу стінок, то вони повинні виключатися з моделювання.

Систему стінок, позбавлену фізичних властивостей, можна створити за допомогою періодичних граничних умов, схематично представлених на рис. 2.1.1 [92]. Встановлено, що введення періодичної границі відповідає нескінченній послідовності однакових копій просторів області моделювання. При цьому, періодичні граничні умови володіють двома основними параметрами. По-перше, якщо атом покидає область моделювання крізь певну граничну поверхню, то він

автоматично входить в область через протилежну грань. По-друге, атоми, які знаходяться на відстані від межі області меншій, ніж міжатомна відстань або рівній їй, взаємодіють з атомами прилеглої копії системи, або з атомами поблизу протилежної межі. Така поведінка системи називається ефект циклічного повернення.

Даний підхід робить можливим моделювання обмежених, але просторово однорідних поблизу стінок систем. Ефект циклічного повернення періодичних меж враховується при інтегруванні рівнянь руху і при розрахунку взаємодій частинок. Після кожного кроку інтегрування необхідно перевірити координати, і якщо атом вийшов з області, його координати правляться таким чином, щоб він повернувся назад.

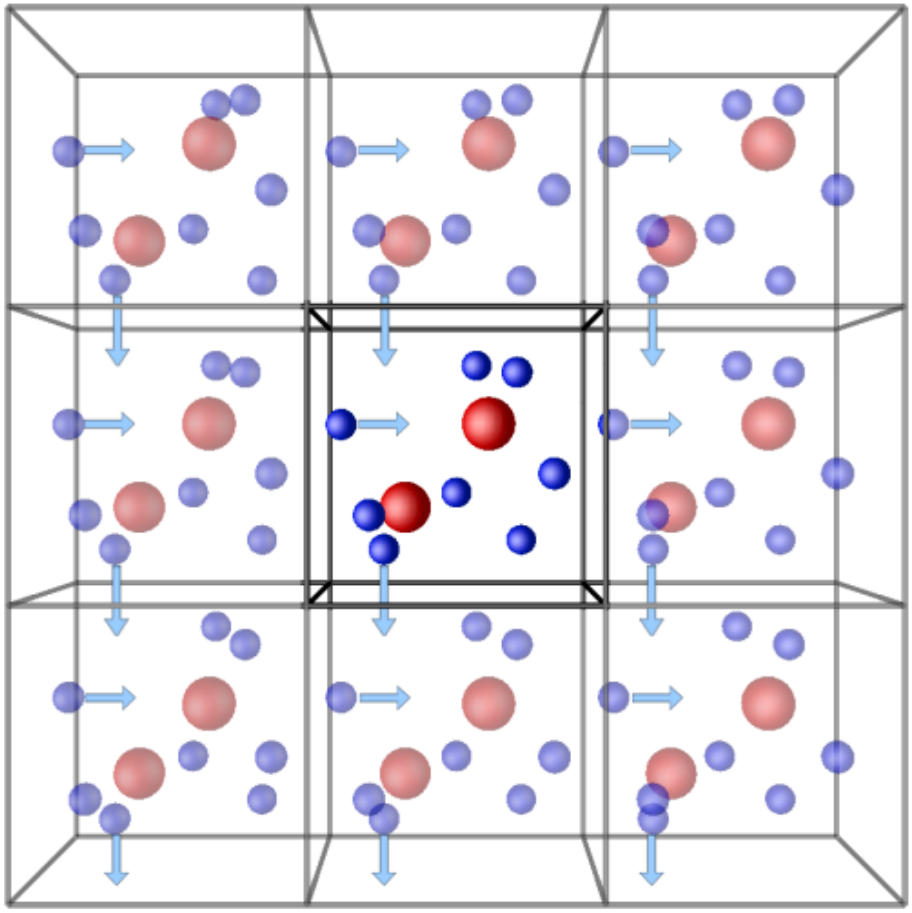


Рис. 2.1.1. *Схематичне зображення періодичних граничних умов методу МД [92].*

Щоб розрахунку періодичних граничних умов був більш простим використовують прямокутник в двох вимірах і призму в трьох. Ця умова не є необхідною, при цьому можна використовувати будь-яку іншу щільноупаковану опуклу область: сферу, шестикутник, усічений октаедр [93]. Застосування більш складних областей хоч і збільшує складність розрахунку граничних умов, зате дозволяє моделювати кристалічну структуру з не ортогональними осями.

Виходячи з граничних умов, ансамблі можна класифікувати таким чином:

1. Мікроканонічний ансамбль.
2. Канонічний ансамбль.
3. Великий канонічний ансамбль.
4. Ізотермічний/Ізобарний ансамбль.

Мікроканонічний ансамбль (NVE), який в макроскопічному відношенні є адіабатичним моделюванням «постійної енергії». Це означає, що якщо потенційна енергія будь-якого учасника системи знижується, її кінетична енергія повинна зростати, що, в свою чергу, підвищує температуру системи. Отже, різні частинки можуть мати різну температуру.

Канонічний ансамбль має постійну кількість атомів, об’єм і температуру (NVT). Отже, всі частинки будуть знаходитися в тепловій рівновазі. Для досягнення бажаної температури енергія накачується у вигляді кінетичної енергії і розподіляється порівну по всіх атомах. Для досягнення цього ефекту використовуються різні алгоритми. У наших моделюваннях використовується термостат Берендсена [94]. Короткий опис цього термостата наведено нижче.

Ізотермічний/ізобарний (NPT) ансамбль являє собою моделювання постійної температури та постійного тиску. В цьому ансамблі змінюється об’єм коробки імітаційного моделювання, щоб привести тиск системи до заданого. При цьому, температурний термостат активний, як згадувалося раніше. Таким чином, члени ансамблю будуть знаходитися в рівновазі температури і тиску. Постійний тиск підтримується, змінюючи форму та розміри об’єму в міру необхідності. Часто

важливо, щоб зміна форми об'єму дозволяла трансформувати таке, як зміна стану кристала без створення сильно напружених конфігурацій. Цю проблему вперше вирішили Паррінелло та Рахман [95], які в даний час використовують деформаційне відношення дроту до теплопровідності.

Великий канонічний ансамбль - це ансамбль, де члени можуть обмінюватися енергією та частинками. Отже, завжди буде теплова та хімічна рівновага. Він найчастіше використовується для моделювання адсорбційних досліджень газу на твердому тілі як функції температури та концентрації.

Для числового розв'язку рівняння (2.1.1) застосовують різні схеми інтегрування з використанням чисельних методів. Кожна зі схем повинна характеризуватися точністю та стійкістю в обчисленні. При цьому, однією з найважливіших характеристик є симетрія щодо напрямку протікання часу. У разі відсутності даної симетрії може статися дрейф енергії в системі канонічного ансамблю, де енергія повинна зберігатися [96].

У більшості випадків схеми інтегрування можуть бути отримані безпосередньо з розкладання функції r(t) в ряд Тейлора в певний момент часу:

$$t(t + \Delta t) = r(t) + \sum_{i}^{n-1} r^{i}(t) + O_n \tag{2.1.2}$$

де O_n – залишковий член ряду. В загальному виникає необхідність обчислення швидкостей через розрахунку таких параметрів як температури, тиску і т.д., тому розрахунок швидкостей проводиться так само в явному вигляді.

Найбільш простою схемою для цього є схема Ейлера [94], що враховує члени ряду, які не перевищують 1-го порядку Δt. Саме ця схема призводить до значного дрейфу енергії в системі канонічного ансамблю, тому її застосування не рекомендується [96].

Значного поширення набула схема інтегрування Верлета

$$r(t+\Delta t) = 2r(t) - r(t-\Delta t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2$$

$$v(t) = \frac{r(t+\Delta t) - r(t-\Delta t)}{2\Delta t} \tag{2.1.3}$$

при цьому швидкість частинки та її координати не можуть бути пораховані одночасно на одному і тому ж часовому кроці (що ускладнює обчислення повної енергії на конкретному часовому кроці). Ці недоліки усуваються в схемі Верлета в швидкісний формі [97]:

$$r(t+\Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2$$

$$v(t+\Delta t) = v(t) + \frac{f(t+\Delta t) + f(t)}{2m}\Delta t \tag{2.1.4}$$

Також є методи аналогічні схемі Верлета. Наприклад, метод центральних різниць (метод Віньярда) [97]:

$$r(t+\Delta t) = r(t) + v(t+\frac{\Delta t}{2})\Delta t$$

$$v\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right) = v\left(t-\frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{f(t)}{m}\Delta t \tag{2.1.5}$$

який також іноді називають алгоритмом стрибків жаби (the leap frog algorithm) [79].

Слід зазначити алгоритм Бімана [99]:

$$r(t+\Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{4f(t) - f(t-\Delta t)}{6m}\Delta t^2$$

$$v(t+\Delta t) = v(t) + \frac{2f(t+\Delta t) + 5f(t) - f(t-\Delta t)}{6m}\Delta t \tag{2.1.6}$$

в якому швидкості частинок визначаються більш точно, ніж в алгоритмах Верлета.

Однак, існує недолік, який полягає у відсутності тимчасової симетрії. Даний недолік усувається в так званому алгоритмі Верлета зі зміненими швидкостями (The velocity-corrected Verlet algorithm) [97], в якому швидкості обчислюються за схемою (2.1.7), а координати атомів з використанням (2.1.3).

$$v(t) = \frac{v\left(t+\frac{\Delta t}{2}\right) + v(t-\frac{\Delta t}{2})}{2} + \frac{\Delta t}{12}[v(t-\Delta t) - v(t+\Delta t)] \tag{2.1.7}$$

Головний недолік даної схеми полягає в тому, що для того, щоб обчислити швидкості в момент часу t необхідно знання швидкостей і прискорень, як на попередніх, так і на наступних часових кроках.

Важливим термодинамічних параметром систем є температура, однак для мікроскопічних систем введення такого поняття очевидно не є можливим. Існують різні обчислювальні методи, що дозволяють підтримувати або змінювати температуру, тиск і/або енергію в системі. У випадку коли в комп'ютерному експерименті підтримується постійна температура, то розглядається обмін тепла модельованої системи зі значно більшої системою, так званим термостатом (heat bath) [100]. Впливом досліджуваної системи на термостат через її малі розми можна знехтувати. Температура в термостаті задається таким чином, що б вона була

постійною в певний момент часу. З плином часу система приймає значення температури термостата.

На мікроскопічному рівні теплообмін відбувається при зіткненнях частинок системи зі стінками термостата. Середня кінетична енергія частинок взаємодіючих зі стінками термостата змінюється в залежності від його температури. В результаті втрати або збільшення кінетичної енергії система охолоджується або нагрівається, поки її температура не стане рівною температурі термостата.

Для отримання схожого ефекту при комп'ютерному моделюванні система повинна отримувати або втрачати енергію відповідним чином до тих пір, поки задана температура не буде досягнута [100]. Це відбувається в так званій фазі зрівноважування. Спочатку часткам призначаються початкові координати і початкові швидкості. Потім температуру системи регулюють за допомогою термостата. Після того, як задана температура буде досягнута, відбувається обчислення траєкторії частинок і відповідні величини вимірюються (фаза врівноваження). У разі неузгодження виміряних і заданих температур повторюються фази регулювання температури і врівноваження.

В якості найпростішого прийому застосовується підтримка постійної температури за рахунок масштабування швидкостей частинок в системі виходячи з виразу сталості кінетичної енергії:

$$\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} m_i v_i^2 - K = 0 \qquad (2.1.8)$$

де K - фіксоване значення кінетичної енергії.

Використання термостатів особливо важливо на етапі релаксації системи. При цьому, встановлення термодинамічної рівноваги температура термостата і середня

температура системи повинні збігатися. При вивченні об’єктів методом молекулярної динаміки зазвичай фіксують температуру термостата.

Один з найпоширеніших термостатів носить назву WCEB (weak coupling to an external bath) або метод термостата Берендсена [99]:

$$m_i \frac{d}{dt} \overrightarrow{x_i} = \overrightarrow{p_i}$$

$$\lambda = \frac{1}{2\tau_E}\left(\frac{K}{E_K(t)} - 1\right) \tag{2.1.9}$$

де t - час, P - імпульс атома i в системі з масою m, E_K - загальна кінетична енергія, λ – врівноважуючий коефіцієнт по температурі. Цей метод широко застосовується для моделювання методом молекулярної динаміки молекул з великим числом ступенів свободи.

Алгоритм Берендсен заснований на введенні знакозмінного тертя [99]. Відхилення температури від її рівноважного значення коригується відповідно до рівняння Ландау-Теллера [101]:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{T_0 - T(t)}{\tau} \tag{2.1.10}$$

де T(t) - поточне значення температури. При цьому, відхилення значення температури експоненціально зменшується з характерним часом τ. Зміна кінетичної енергії моделюється шляхом перемасштабування швидкостей атомів системи на кожному кроці (2.1.10). За даними [99] термостат Берендсен при використанні для невеликих систем атомів на довгих траєкторіях призводить до некоректних результатів, пов’язаних з нерівномірним розподілом енергії за ступенями свободи.

2.2. Потенціал міжатомної взаємодії ReaxFF

Методи атомного силового поля ґрунтуються на визначенні міжатомних потенціалів для обчислення енергії системи як функції атомних позицій. Такі відомі наближення добре підходять для нехімічних взаємодій, таких як кутове напруження, представлене гармонічними потенціалами, дисперсія, представлена потенціалами ван дер Ваальса, та кулонівські взаємодії, представлені різними поляризаційними схемами. Однак такі описи є недостатніми для моделювання змін атомних зв'язків (тобто для моделювання хімічних реакцій у міру розриву та форми зв'язків). Міжатомний потенціал ReaxFF описує реактивні взаємодії через формалізм порядку зв'язків, де порядок зв'язків емпірично обчислюється з міжатомних відстаней. Електронні взаємодії, що керують хімічним зв'язком, трактуються неявно, що дозволяє методу імітувати хімію реакцій без явного врахування квантової механіки.

ReaxFF - це потенціал міжатомної взаємодії, який був розроблений Адрі ван ван Дуєном та його співробітниками [102]. Силове поле спочатку було розроблене лише для вуглеводнів, проте зараз успішно застосовується для великої кількості інших систем, таких як біологічні молекули, реакції окису металів [103], органічні реакції [104], термічне розкладання полімерів, каталітичне утворення вуглецевих нанотрубок [105], осадження H_2 на нанокластерах Mg, окислення Si/SiO_2, моделювання тріщин у кристалах кремнію, дисоціація H_2 на поверхні Pt [106].

Потенціальна енергія, описана ReaxFF для кожного атома, виражається наступним чином [102]:

$$E_{sytem} = E_{bond} + E_{lp} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{coa} + E_{C2} + E_{triple} + E_{tors} + E_{conj} + E_{Hbond} + E_{vdWaals} + E_{Coulomb} \quad (2.2.1)$$

Нижче наведено опис часткових енергій, представлених у рівнянні (2.2.1).

Фундаментальне припущення про ReaxFF полягає в тому, що порядок зв’язку BO'_{ij} між парою атомів може бути отриманий безпосередньо з міжатомної відстані r_{ij}, наведеної нижче у рівнянні (2.2.2). При розрахунку порядку зв’язку, ReaxFF проводить відмінність між внесками σ-зв’язків, π-зв’язків та ππ-зв’язків.

$$BO'_{ij} = BO^{\sigma}_{ij} + BO^{\pi}_{ij} + BO^{\pi\pi}_{ij} = exp\left[p_{bo1}\left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\sigma}}\right)^{p_{bo2}}\right] + exp\left[p_{bo3}\left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\pi}}\right)^{p_{bo4}}\right] + exp\left[p_{bo5}\left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\pi\pi}}\right)^{p_{bo6}}\right] \quad (2.2.2)$$

На основі некоректованих порядків зв’язків BO', отриманих з рівняння 2.2.1, некорекційний надкоординаційній доданок Δ' можна визначити для атомів, як різницю між загальним порядком зв’язку навколо атома та кількістю його зв’язуючих електронів Val.

$$\Delta'_i = -Val_i + \sum_{j=1}^{N} BO'_{ij} \quad (2.2.3)$$

При цьому ReaxFF використовує ці некоректовані значення надкоординаційного доданку для виправлення порядку зав’язків BO'_{ij}, використовуючи рівняння (2.2.5-2.2.10). Для пом’якшення корекції для атомів, що мають неподільну пару електронів, використовується друге визначення надкоординації Δ'_{ij} (рівняння 2.2.4) у рівняннях 2.2.9 та 2.2.10. Це дозволяє атомам, таким як азот або кисень, розщеплювати ці електронні пари і залучати їх до зв’язування без отримання повної корекції порядку зв’язків.

$$\Delta_i'^{boc} = -Val_i^{boc} + \sum_{j=1}^{N} BO_{ij}'$$

(2.2.4)

$$BO_{ij}^{\sigma} = BO_{ij}'^{\sigma} \cdot f_1(\Delta_i', \Delta_j') \cdot f_4(\Delta_i', BO_{ij}') \cdot f_5(\Delta_j', BO_{ij}')$$
$$BO_{ij}^{\pi} = BO_{ij}'^{\pi} \cdot f_1(\Delta_i', \Delta_j') \cdot f_1(\Delta_i', \Delta_j') \cdot f_4(\Delta_i', BO_{ij}') \cdot f_5(\Delta_j', BO_{ij}')$$
$$BO_{ij}^{\pi\pi} = BO_{ij}'^{\pi\pi} \cdot f_1(\Delta_i', \Delta_j') \cdot f_1(\Delta_i', \Delta_j') \cdot f_4(\Delta_i', BO_{ij}') \cdot f_5(\Delta_j', BO_{ij}')$$
$$BO_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi}$$

(2.2.5)

$$f_1(\Delta_i, \Delta_j) = \frac{1}{2}\left(\frac{Val_i + f_2(\Delta_i', \Delta_j')}{Val_i + f_2(\Delta_i', \Delta_j') + f_3(\Delta_i', \Delta_j')} + \frac{Val_j + f_2(\Delta_i', \Delta_j')}{Val_j + f_2(\Delta_i', \Delta_j') + f_3(\Delta_i', \Delta_j')}\right)$$

(2.2.6)

$$f_2(\Delta_i', \Delta_j') = \exp(-p_{boc1} \cdot \Delta_i') + \exp(-p_{boc1} \cdot \Delta_j')$$

(2.2.7)

$$f_3(\Delta_i', \Delta_j') = -\frac{1}{p_{boc2}} \cdot \ln\left\{\frac{1}{2} \cdot \left[\exp(-p_{boc2} \cdot \Delta_i') + \exp(-p_{boc2} \cdot \Delta_j')\right]\right\}$$

(2.2.8)

$$f_4(\Delta_i', BO_{ij}') = \frac{1}{1 + \exp\left(-p_{boc3} \cdot \left(p_{boc4} \cdot BO_{ij}' \cdot BO_{ij}' - \Delta_i'^{boc}\right) + p_{boc5}\right)}$$

(2.2.9)

$$f_5(\Delta_j', BO_{ij}') = \frac{1}{1 + \exp\left(-p_{boc3} \cdot \left(p_{boc4} \cdot BO_{ij}' \cdot BO_{ij}' - \Delta_i'^{boc}\right) + p_{boc5}\right)}$$

(2.2.10)

Виправлений надкоординаційний доданок Δ_i може бути отриманий з виправлених порядків зв'язків, використовуючи рівняння:

$$\Delta_i = -Val_i + \sum_{j=1}^{N} BO_{ij} \tag{2.2.11}$$

Рівняння (2.2.12) використовують для обчислення енергій зв'язку з виправлених порядків зв'язків BO_{ij}

$$E_{bond} = -D_e^{\sigma} \cdot BO_{ij}^{\sigma} \cdot exp\left[p_{be1}\left(1 - \left(BO_{ij}^{\sigma}\right)^{p_{be2}}\right)\right] - D_e^{\pi} \cdot BO_{ij}^{\pi} - D_e^{\pi} \cdot BO_{ij}^{\pi\pi} \tag{2.2.12}$$

Рівняння (2.2.14) використовують для визначення кількості неподільних пар навколо атома. Δ_i^e визначається в рівнянні (2.2.13) і описує різницю між загальною кількістю електронів зовнішньої оболонки (6 для кисню, 4 для кремнію, 1 для водню) та сумою порядків зв'язків навколо атомного центру.

$$\Delta_i^e = -Val_i^e + \sum_{j=1}^{N} BO_{ij} \tag{2.2.13}$$

$$n_{lp,i} = int\left(\frac{\Delta_i^e}{2}\right) + exp\left[-p_{lp1} \cdot \left(2 + \Delta_i^e - 2 \cdot int\left\{\frac{\Delta_i^e}{2}\right\}\right)^2\right] \tag{2.2.14}$$

Для кисню з нормальною координацією (загальний порядок зв'язків = 2, Δ_i^e = 4), рівняння (2.2.14) призводить до двох неподільних пар. Оскільки загальний порядок зв'язків, пов'язаний з конкретним O, починає перевищувати 2, рівняння (2.2.14) змушує неподільну пару поступово розпадатися, викликаючи, при цьому, відхилення Δ^{lp}_i, визначене в рівнянні (2.2.15), від оптимальної кількості неподільних пар $n_{lp,\,opt}$ (наприклад, 2 для кисню, 0 для кремнію та водню).

$$\Delta_i^{lp} = n_{lp,opt} - n_{lp,i} \tag{2.2.15}$$

Це супроводжується втратам енергії:

$$E_{lp} = \frac{p_{lp2} \cdot \Delta_i^{lp}}{1 + \exp\left(-75 \cdot \Delta_i^{lp}\right)} \tag{2.2.16}$$

Для надкоординоційного атома (Δ_i>0) рівняння (2.2.17-2.2.18) накладають енергетичні втрати в системі. Ступінь надкоординації Δ зменшується, якщо в атомі міститься розірвана неподільна електронна пара. Це робиться шляхом обчислення виправленої надкоординації (рівняння 2.2.18) з урахуванням відхилення від оптимальної кількості неподільних пар, обчислених у рівнянні (2.2.15).

$$E_{over} = \frac{\sum_{j=1}^{nbond} D_e^{\sigma} \cdot BO_{ij}}{\Delta_i^{lpcorr} + Val_i} \cdot \Delta_i^{lpcorr} \cdot \left[\frac{1}{1 + exp\left(p_{ovun2} \cdot \Delta_i^{lpcorr}\right)}\right] \tag{2.2.17}$$

$$\Delta_i^{lpcorr} = \Delta_i - \frac{\Delta_i^{lp}}{1 + p_{ovun3} \cdot exp\left(p_{ovun4} \cdot \left\{\sum_{j=1}^{N}\left(\Delta_j - \Delta_j^{lp}\right) \cdot \left(BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi}\right)\right\}\right)} \quad (2.2.18)$$

Для підкоординаційного атома (Δi <0) ми хочемо врахувати енергетичний внесок для резонансу π-електрона між приєднаними під координованими атомними центрами. Це робиться за допомогою рівняння (2.2.19), де E_{under} важливий лише у тому випадку, якщо зв'язки між недостатньо узгодженим атомом *i* та його недокоординованими сусідами *j* частково мають π-зв'язковий характер.

$$E_{under} = -p_{ovun5} \cdot \frac{1 - exp\left(p_{ovun6} \cdot \Delta_i^{lpcor}\right)}{1 + exp\left(-p_{ovun2} \cdot \Delta_i^{lpcor}\right)} \cdot \frac{1}{1 + p_{ovun7} \cdot exp\left[p_{ovun8} \cdot \left\{\sum_{j=1}^{N}\left(\Delta_j - \Delta_j^{lp}\right) \cdot \left(BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi}\right)\right\}\right]} \quad (2.2.19)$$

Рівняння (2.2.20-2.2.26) використовуються для обчислення доданку валентного кута в енергію. Кут рівноваги Θ_o для Θ_{ijk} залежить від суми порядків π-зв'язків (SBO) навколо центрального атома *j*, як описано в рівнянні (2.2.24). Таким чином, кут рівноваги змінюється приблизно від 109,47 для sp3 гібридизації (π-зв'язок = 0) до 120 для sp2 (π-зв'язок = 1) до 180 для sp (π-зв'язок = 2) на основі геометрії центрального атома j та його сусідів. Окрім включення впливу π-зв'язків на центральний атом *j*, рівняння (2.2.24) також враховує ефекти над- і під-координації в центральному атомі *j*, визначені рівнянням (2.2.25), на рівноважну валентність кута, включаючи вплив неподільної пари електронів. Val^{angle} - валентність атома, що використовується для оцінки валентності та кута кручення. Val^{angle} - це те саме, що і Val^{boc}, що використовується в рівнянні (2.2.23) для

неметалів. Функціональна форма рівняння (2.2.25) призначена для уникнення особливості, коли SBO = 0 і SBO = 2. Кути в рівняннях (2.2.20-2.2.26) задаються в радіанах.

$$E_{val} = f_7(BO_{ij}) \cdot f_7(BO_{jk}) \cdot f_8(\Delta_j) \cdot \left\{p_{val1} - p_{val1} exp\left[-p_{val2}\left(\Theta_o(BO) - \Theta_{ijk}\right)^2\right]\right\} \quad (2.2.20)$$

$$E_{val} = -p_{val1} + \left[f_7(BO_{ij}) \cdot f_7(BO_{jk}) \cdot f_8(\Delta_j) \cdot \left\{p_{val1} - p_{val1} exp\left[-p_{val2}\left(\Theta_o(BO) - \Theta_{ijk}\right)^2\right]\right\}\right] \quad (2.2.21)$$

$$f_7(BO_{ij}) = 1 - exp\left(-p_{val3} \cdot BO_{ij}^{Pval4}\right) \quad (2.2.22)$$

$$f_8(\Delta_j) = p_{val5} - (p_{val5} - 1) \cdot \frac{2 + exp\left(p_{val6} \cdot \Delta_j^{angle}\right)}{1 + exp\left(p_{val6} \cdot \Delta_j^{angle}\right) + exp\left(-p_{val7} \cdot \Delta_j^{angle}\right)} \quad (2.2.23)$$

$$SBO = \sum_{n=1}^{N}\left(BO_{jn}^{\pi} + BO_{jn}^{\pi\pi}\right) + \left[1 - \prod_{n=1}^{N} exp\left(-BO_{jn}^{8}\right)\right] \cdot \left(-\Delta_j^{angle} - p_{val8} \cdot n_{lp,j}\right) \quad (2.2.24)$$

$$SBO2 = 0 \; if \; SBO \leq 0$$

$$SBO2 = SBO^{Pval9} \; if \; 0 < SBO < 1$$

$$SBO2 = 2 - (2 - SBO)^{Pval9} \; if \; 1 < SBO < 2$$

$$SBO2 = 2\ if\ SBO > 2$$

(2.2.25)

$$\Theta_o(BO) = \pi - \Theta_{o,o} \cdot \{1 - exp[-p_{val10} \cdot (2 - SBO2)]\}$$

(2.2.26)

Для відтворення стійкості систем з двома подвійними зв'язками, що ділять атом під кутом валентності, для таких систем накладається додаткові енергетичні втрати, як описано в рівняннях (2.2.27-2.2.28).

$$E_{pen} = p_{pen1} \cdot f_9(\Delta_j) \cdot exp\left[-p_{pen2} \cdot \left(BO_{ij} - 2\right)^2\right] \cdot exp\left[-p_{pen2} \cdot \left(BO_{jk} - 2\right)^2\right]$$

(2.2.27)

$$f_9(\Delta_j) = \frac{2 + exp(-p_{pen3} \cdot \Delta_j)}{1 + exp(-p_{pen3} \cdot \Delta_j) + exp(p_{pen4} \cdot \Delta_j)}$$

(2.2.28)

Для опису стійкості NO_2 груп включений термін спряженості з трьома тілами (рівняння 2.2.29).

$$E_{coa} = p_{coa1} \cdot \frac{1}{1 + \exp\left(p_{coa2} \cdot \Delta_j^{val}\right)} \cdot exp\left[-p_{coa3} \cdot \left(-BO_{ij} + \sum_{n=1}^{N} BO_{in}\right)^2\right]$$
$$\cdot exp\left[-p_{coa3} \cdot \left(-BO_{jk} + \sum_{n=1}^{N} BO_{kn}\right)^2\right] \cdot exp\left[-p_{coa4} \cdot \left(BO_{ij} - 1{,}5\right)^2\right]$$
$$\cdot exp\left[-p_{coa4} \cdot \left(BO_{jk} - 1{,}5\right)^2\right]$$

(2.2.29)

Так само, як і для кутових доданків, нам потрібно забезпечити, щоб залежність енергії кута кручення ω_{ijkl} враховувало належним чином для BO → 0, а для BO більша за 1.

$$E_{tors} = f_{10}(BO_{ij}, BO_{ik}, BO_{kl}) \cdot sin\Theta_{ijk} \cdot sin\Theta_{jkl} \cdot \left[\frac{1}{2}V_1 \cdot (1 + cos\omega_{ijkl}) + \frac{1}{2}V_2 \cdot exp\left\{p_{tor1} \cdot \left(BO_{jk}^{\pi} - 1 + f_{11}(\Delta_j, \Delta_k)\right)^2\right\} \cdot (1 - cos2\omega_{ijkl}) + \frac{1}{2}V_3 \cdot (1 + cos3\omega_{ijkl})\right] \quad (2.2.30)$$

$$f_{10}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) = \left[1 - exp(-p_{tor2} \cdot BO_{ij})\right] \cdot \left[1 - exp(-p_{tor2} \cdot BO_{jk})\right] \cdot \left[1 - exp(-p_{tor2} \cdot BO_{kl})\right] \quad (2.2.31)$$

$$f_{11}(\Delta_j, \Delta_k) = \frac{2 + exp\left[-p_{tor3} \cdot \left(\Delta_j^{angle} + \Delta_k^{angle}\right)\right]}{1 + exp\left[-p_{tor3} \cdot \left(\Delta_j^{angle} + \Delta_k^{angle}\right)\right] + exp\left[p_{tor4} \cdot \left(\Delta_j^{angle} + \Delta_k^{angle}\right)\right]} \quad (2.2.32)$$

Рівняння (2.2.33-2.2.34) описують внесок спряжених ефектів в молекулярну енергію. Максимальний внесок спряженої енергії виходить, коли послідовні зв'язки мають значення порядку зв'язку 1,5, як у бензолу та інших ароматичних речовин.

$$E_{conj} = f_{12}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) \cdot p_{cot1} \cdot \left[1 + \left(cos^2\omega_{ijkl} - 1\right) \cdot sin\Theta_{ijk} \cdot sin\Theta_{jkl}\right] \quad (2.2.33)$$

$$f_{12}(BO_{ij}, BO_{jk}, BO_{kl}) = exp\left[-p_{cot2} \cdot \left(BO_{ij} - 1\frac{1}{2}\right)^2\right] \cdot exp\left[-p_{cot2} \cdot \left(BO_{jk} - 1\frac{1}{2}\right)^2\right] \cdot exp\left[-p_{cot2} \cdot \left(BO_{kl} - 1\frac{1}{2}\right)^2\right]$$

(2.2.34)

$$E_{Hbond} = p_{hbl} \cdot [1 - exp(p_{hb2} \cdot BO_{XH})] \cdot exp\left[p_{hb3}\left(\frac{r_{hb}^o}{r_{HZ}} + \frac{r_{HZ}}{r_{hb}^o} - 2\right)\right] \cdot sin^8\left(\frac{\Theta_{XHZ}}{2}\right)$$

(2.2.35)

Для опису потрійного зв’язку в оксиді вуглецю використовується енергія стабілізації потрійного зв’язку, що робить *CO* і стабільним, і інертним. Цей енергетичний термін стосується лише пар, пов’язаних *C-O*. Рівняння (2.2.36) показує енергетичну функцію, що використовується для опису енергії стабілізації потрійного зв’язку.

$$E_{trip} = p_{trip1} \cdot exp\left[-p_{trip2}(BO_{ij} - 2{,}5)^2\right] \cdot \frac{exp\left[-p_{trip4} \cdot \left(\sum_{k=1}^{N} BO_{ik} - BO_{ij}\right)\right] + exp\left[-p_{trip4} \cdot \left(\sum_{k=1}^{N} BO_{jk} - BO_{ij}\right)\right]}{1 + 25 \cdot exp\left[p_{trip3}(\Delta_i + \Delta_j)\right]}$$

(2.2.36)

Окрім валентних взаємодій, які залежать від перекриття, існують відштовхувальні взаємодії на коротких міжатомних відстанях завдяки ортогоналізації принципу Паулі та енергії притягання на великі відстані внаслідок дисперсії. Ці взаємодії, що складаються із сил Ван-дер-Ваальса та Кулона,

включаються для всіх пар атомів, тим самим уникаючи незручних змін в описі енергії під час дисоціації зв'язку.

Для врахування взаємодій Ван-дер-Ваальса ми використовуємо коригований на відстань потенціал Морзе (рівняння. 2.2.37).

$$E_{vdWaals} = Tap \cdot D_{ij} \cdot \left\{ exp\left[\alpha_{ij} \cdot \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}}\right)\right] - 2 \cdot exp\left[\frac{1}{2} \cdot \alpha_{ij} \cdot \left(1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdW}}\right)\right]\right\} \quad (2.2.37)$$

$$f_{13}(r_{ij}) = \left[r_{ij}^{p_{vdW1}} + \left(\frac{1}{\gamma_W}\right)^{p_{vdW1}}\right]^{\frac{1}{p_{vdW1}}} \quad (2.2.38)$$

Як і у випадку взаємодій Ван-дер-Ваальса, кулонівські взаємодії враховуються між усіма парами атомів. Для налаштування орбітального перекриття між атомами на близьких відстанях використовується екранований кулонівський потенціал (рівняння 2.2.39).

$$E_{coulomb} = Tap \cdot C \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{\left[r_{ij}^3 + \left(\frac{1}{\gamma_{ij}}\right)^3\right]^{\frac{1}{3}}} \quad (2.2.39)$$

2.3. Методика імпульсної лазерної абляції для одержання нанопорошкових матеріалів

Досліджуванні нанопорошкові матеріали формували з допомогою імпульсного лазерного напилення в хімічно-активному середовищі [107]. В запропонованому способі процес імпульсного лазерного випаровування металічної

мішені проводився з допомогою YAG:Nd –лазера (λ=1,06 мкм, τ=10÷10 с, q=10 ÷10 Вт/см) у напрямленому потоці при атмосферному тиску суміші реактивного (*O*) й інертного (*Ar*) газів у заданій пропорції (P_{O2}:P_{Ar}=0,1÷0,4). Суміш газів скеровується паралельно випаровуванній мішені, яка обертається і лінійно переміщається (рис. 2.3.1). Скерований з допомогою вентилятора з заданою швидкістю (5-30 м/с) газовий потік забезпечував перенесення і сепарацію порошку з подальшим його відбором в реакційній камері з використанням циклону та електричного і механічного фільтрів.

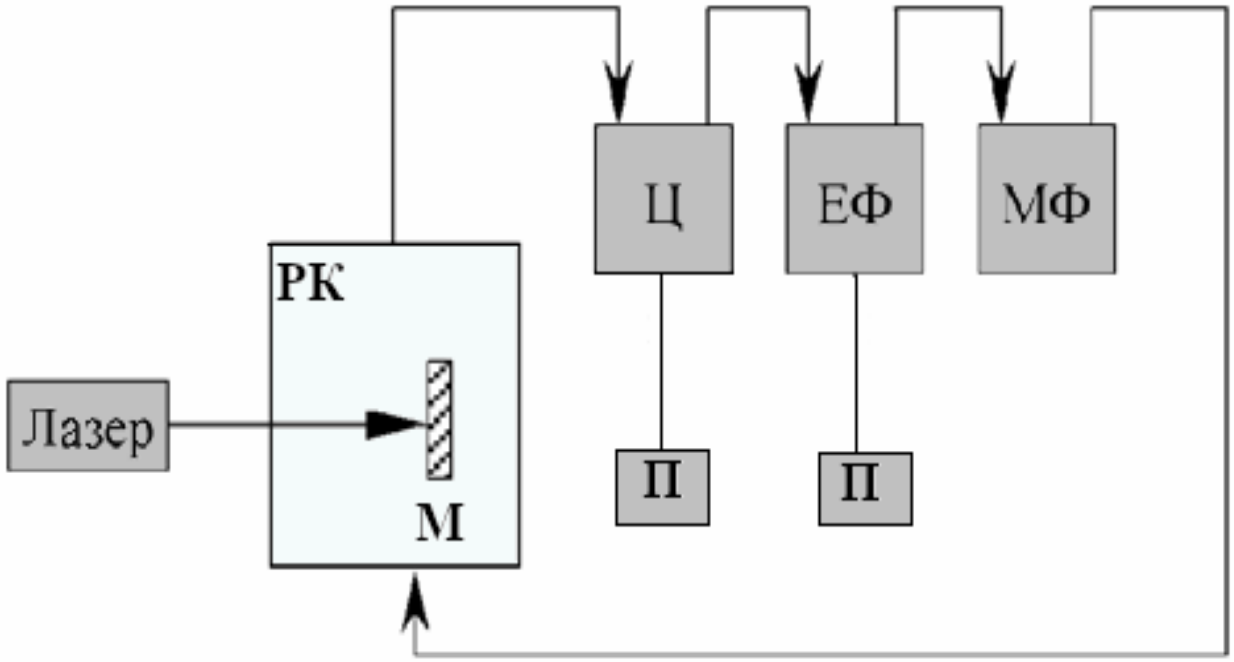


Рис. 2.3.1. *Блок-схема установки для одержання нанопорошків (РК – реакційна камера, М – мішень, Ц – циклон, ЕФ – електричні фільтри, МФ – механічні фільтри, П – збір порошку). YAG:Nd3+ - лазер (λ=1,06 мкм, τ=10^{-8}÷10^{-6} с, q=10^6÷5·10^7 Вт/см^2) у напрямленому потоці при атмосферному тиску суміші реактивного (O_2) й інертного (Ar) газів у заданій пропорції P_{O2}:P_{Ar}=0.1 ÷ 0.4.*

Сепарація нанопорошків здійснювалася в основному на електро-фільтрі (ЕФ), що представляв собою діелектричну сітку, яка заряджалася і вбирала наночастинки певного розміру, що визначалося поверхневими зарядами на поверхні наногранули

певного розміру та заданої швидкості продуву суміші газів. В процесі синтезу нанопорошків запропонованим в лабораторії способом [107] формуються нанопорошкові матеріали *ZnO* або бар'єрні структури *Zn-ZnO* типу метал-напівпровідник. Метод дає змогу ефективно продукувати нанопорошки з середньогеометричним діаметром до 5-100 нм і питомою поверхнею більше 80-190 м^2/г при продуктивності до 30-50 г/год.

Дослідження фазового і структурного аналізів нанопорошків проводилися на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4. Розмір частинок визначався за даними електронно-мікроскопічних знімків, одержаних з допомогою електронного мікроскопа ПЭМ-125К. Х-дифракційні дослідження демонструють кристалічну структуру вюрциту для зразків *ZnO*, де розмір досліджуваних нанопорошків складав 3÷100 нм. Розмір наночастинок оцінювався за допомогою формули Шеррера:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta)} \rho(r) \qquad (2.3.1)$$

де β – півширина піку відбитого від площини (110).

2.4. Методика лазерного легування та модифікації властивостей нанопорошкових матеріалів

Лазерне легування нанопорошкових структур здійснювалося шляхом імпульсного лазерного нанесення тонкої плівки на нанопорошок із подальшою лазерною обробкою для електричної активації. Імпульсна абляція матеріалу мішені здійснювався за допомогою лазера ЛТИ-205-1: $YAG:Nd^{3+}$ – лазера (довжина хвилі випромінювання **λ**=1,06 мкм, тривалість імпульсу **τ**=10^{-3}-10^{-8} с, густина енергії лазерного випромінювання **q**=10^5÷10^8 Вт/см², частота слідування імпульсів **n**=14, 28, 56 Гц, діаметр пучка **d**=5 мм, енергія імпульсу $\mathbf{E_i}$=0,005-0,35 Дж). Пристрій на базі якого проводилось легування і активування нанопорошку, являв собою

кварцову камеру, яка розташована на платформі, і зображена на рис. 2.4.1. Випромінювання лазера фокусувалось за допомогою кварцової лінзи на мішені, яка знаходиться у вакуумній камері, де створювався вакуум (**P**=10^{-3} Па), що забезпечувало одержання хімічно-чистих конденсатів активатора. З допомогою імпульсної лазерної дії поверхня мішені випаровувався, формуючи, при цьому, паро-плазмовий факел у технологічній камері, де було забезпечено оптимальну геометрії випаровування. При цьому, атоми легуючої домішки конденсувалися на поверхні нанопорошкового окису цинку, формуючи тонку плівку легуючої домішки. Важливу роль при утворенні плівки відіграють електронні характеристики поверхні.

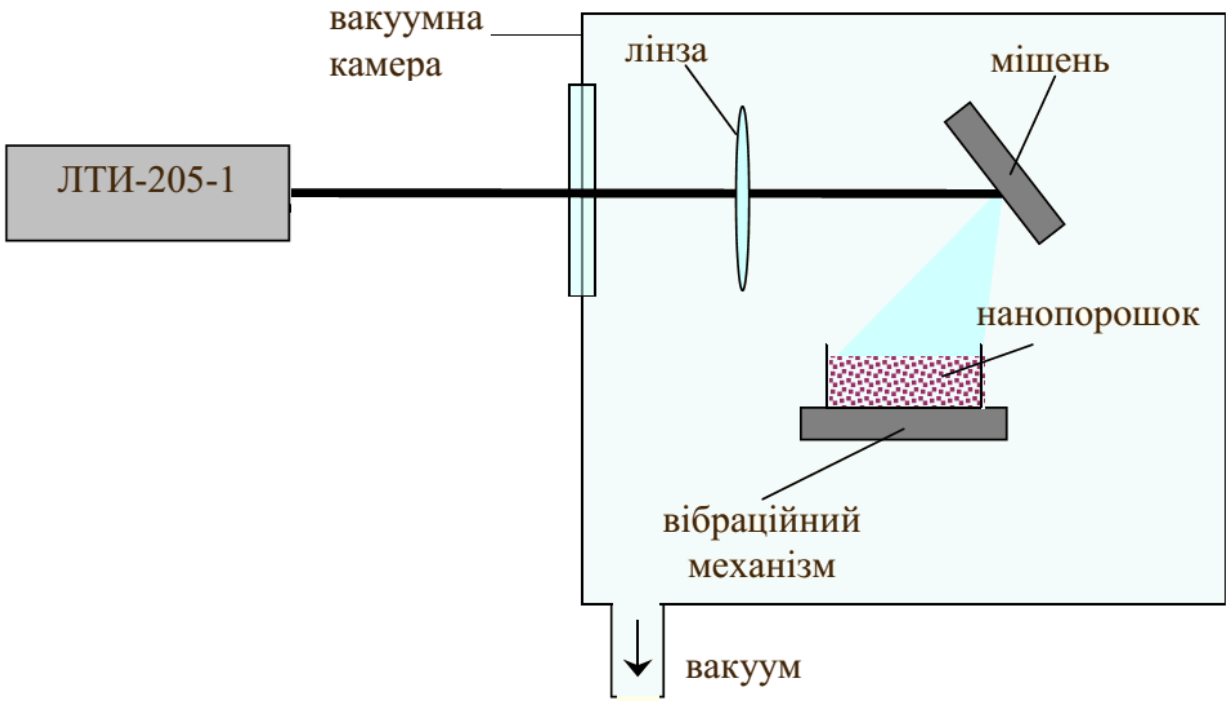


Рис. 2.4.1. *Схематичне зображення лазерного напилення легуючої домішки на нанопорошкові матеріали.*

З метою одержання однорідної за товщиною плівки на поверхні нанопорошку, кювету розміщували на спеціально сконструйованому вібраційному

пристрої, що представляв собою аудіодинамічну систему, що живиться від низькочастотного генератора з частотою коливань вібрацій в межах 10-60 Гц. Вібраційні коливання нанопорошку забезпечували його добре перемішування та дозволяло одержувати рівномірно напилений тонкий шар на його поверхні.

В процесі напилення тонкої плівки на нанопорошок, проводився лазерний відпал нанопорошку для забезпечення електроактивації її та рівномірного розподілу в об'ємі наногранул. Під дією імпульсного лазерного випромінювання легуюча металічна домішка набуває здатності дифундувати в наногранули та електрично активуватися. Запропонована схема лазерного відпалу нанопорошків зображена на рис. 2.4.2.

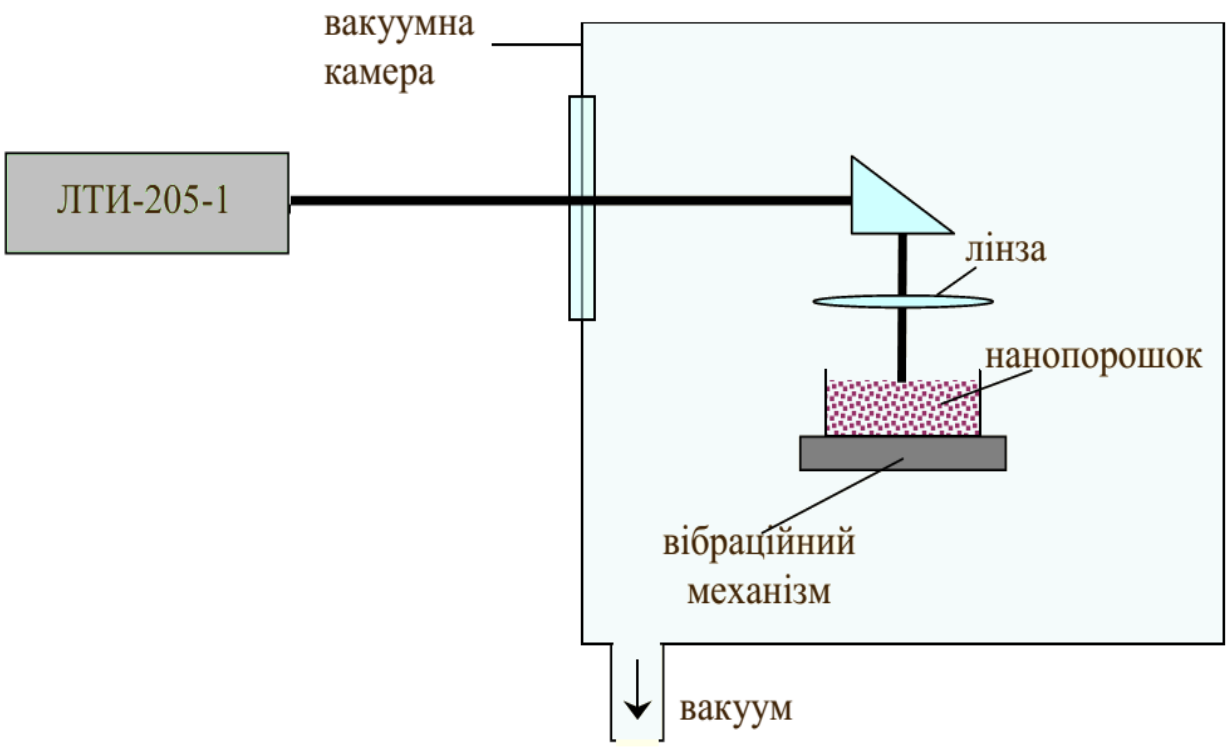


Рис. 2.4.2. *Схема установки лазерного відпалу нанопорошкових матеріалів.*

Лазерна дія і дифузія домішки здійснювалися переважно в області прозорості нанопорошку, що забезпечувало активне поглинання випромінювання домішкою металу з мінімальним нагрівом матриці. Аналогічні процеси мають місце і при

лазерному відпалі власнодефектних матеріалів в області їх прозорості, де має місце відпал окремих дефектних станів з можливістю формування таких інших.

2.5. Методика вивчення фотолюмінесцентних властивостей низькорозмірних структур

Для фотозбудження і фіксації люмінесценції нанопорошкових металооксидів в газових середовищах була використана модернізована комп'ютеризована установка з використанням подвійного монохроматора ДМР-4 (рис. 2.5.1). В залежності від поставленого завдання збудження фотолюмінесценції проводилося з допомогою одного з УФ-джерел світла (1) (ламп ДРТ-240 чи ДКсЕл-1000 з набором відповідних світлофільтрів, УФ-світлодіодів з $\lambda_{макс}$=365 чи $\lambda_{макс}$=375 нм) рис. 2.5.2. Реєстрація спектрів фотолоюмінесценції металооксидів здійснювалося при кімнатній температурі. Для реєстрації спектрів люмінесценції аналізовані зразки знаходилися в кварцовій кюветі (4) з можливістю її вакуумізаціїї з допомогою установки ВУП-5М (15). Було використано багатоканальну систему напуску газу СНА-2, що давало можливість проводити фотолюмінесцентні дослідження в різних газових середовищах при заданих їх тисках. Збуджене свічення від окису скеровувалося конденсором на вхідну щілину діючої спектральної установки подвійного монохроматора ДМР-4 (8). Приймання сигналу проводилося з використанням фотопомножувача ФЭУ-27 (9). Градуювання подвійного монохроматора ДМР-4 здійснювалося з допомогою ртутно-гелієвої лампа ДРГС-12, що має дискретний спектр, який складається з характеристичних ліній випромінювання гелію і ртуті (табл. 2.5.1.). Запис і нормування спектрів проводилося в автоматичному режимі з використанням спеціально розробленого програмного забезпечення з врахуванням діапазонів вимірюваних довжин хвиль, кількісті точок для усереднення (від 10 до 100) та часу зчитування сигналу з можливістю аналізу кінетики свічення матеріалу, як для заданого тиску, так і його зміни в необхідному інтервалі.

Одержані нами спектри ФЛ характеризуються широкими неелементарними смугами, форма і характер яких залежать від хімічного складу матеріалу, умов його одержання та енергії фотозбудження. Для коректної інтерпретації електронних переходів важливо визначити параметри окремих індивідуальних смуг зі складу повного спектру свічення, для цього нами було проведено розділ складного спектру на елементарні смуги для визначення їх кількості, форми та енергетичного положення. Одним з поширених методів розкладу таких спектрів є метод Аленцева-Фока [108], який і було використано нами.

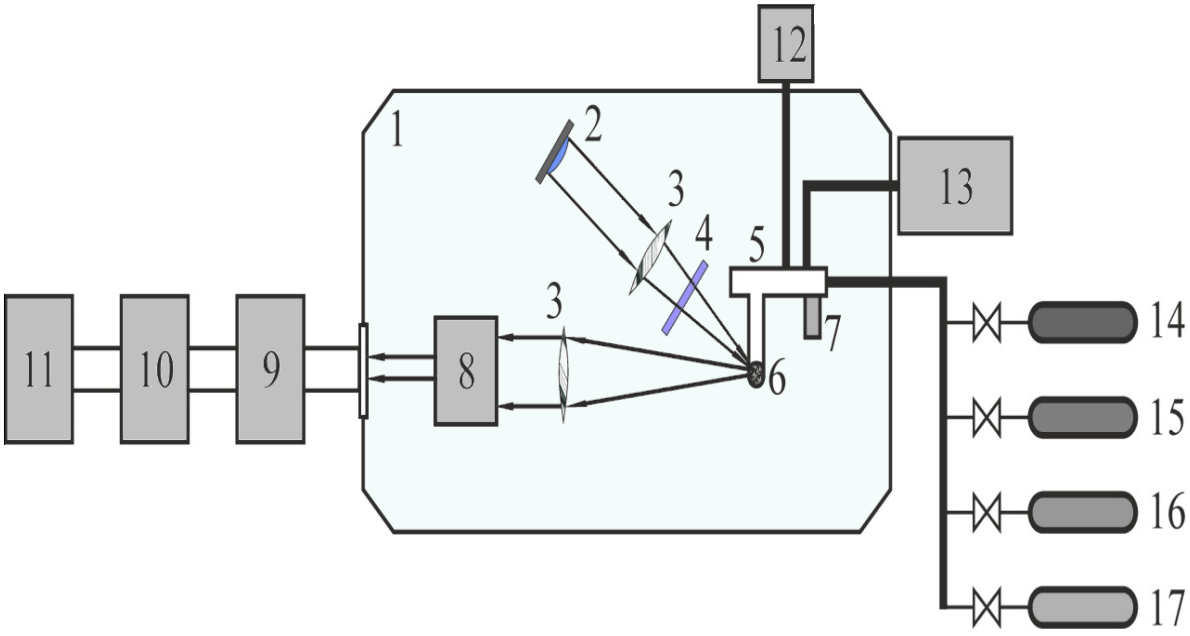


Рис. 2.5.1. *Схема робочої установки: 1-світлоізолююча камера, 2- УФ-світлодіод, 3- лінза, 4- світлофільтр, 5- кварцова кювета для створення газового середовища, 6-досліджувані наночастинки, 7-датчик тиску, 8- подвійний монохроматор ДМР-4, 9- фотопомножувач, 10- підсилювач, 11- персональний комп'ютер, 12- вимірювач вакууму ИВ-2, 13- вакуумна установка ВУП-5М, 14- балон з H_2, 15- балон з N_2, 16- балон з CO, 17- балон з CO_2.*

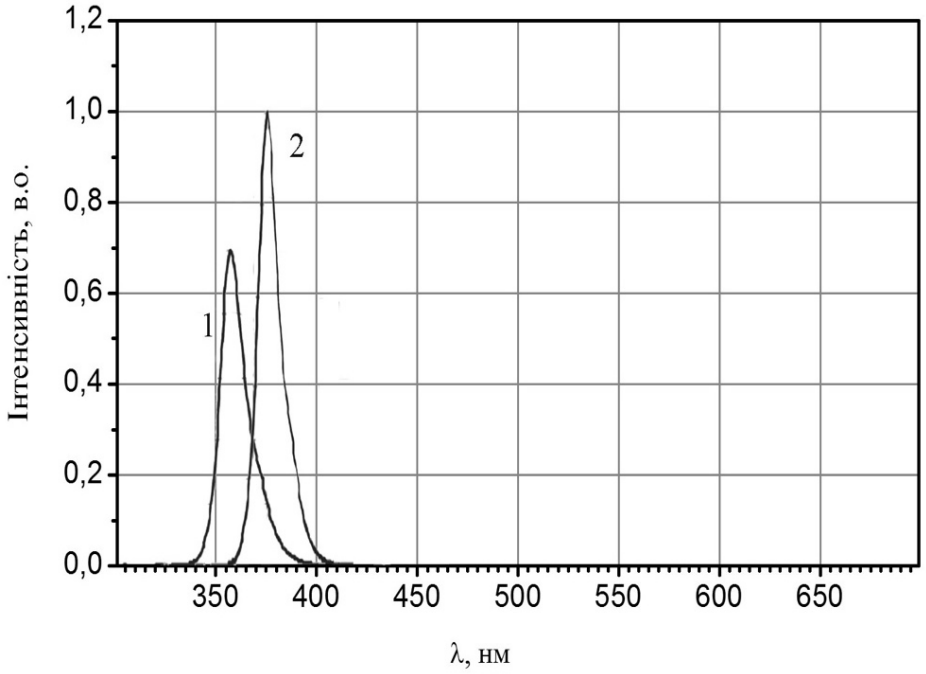


Рис. 2.5.2. *Спектральні характеристики УФ-світлодіодів 1) $\lambda_{мах}$=355; 2) $\lambda_{мах}$=375 (нм).*

Всі розрахунки здійснювалися з допомогою стандартних програм для математичної обробки спектрів у математичному пакеті Origin.

Таблиця 2.5.1.

Довжини хвиль і відносні інтенсивності ліній випромінювання гелію і ртуті (для лампи ДРГС-12, за 100% інтенсивності прийнято лінію гелію 587,6 нм)

Лінії ртуті		**Лінії гелія**	
λ, нм	**Інтенсивність**	**λ, нм**	**Інтенсивність**
253,7	62	294,5	-
365,2/265,4	1	318,8	0,7
275,3	0,3	388,9	12
280,6	0,3	402,6	0,6

289,4	0,5	447,1	6
292,5	0,1	468,6	-
296,7	6	471,3	0,7
302,2	2	492,2	2
312,6	8	501,6	6
313,2	14	587,6	100
334,1	1	656,0	-
365,0	10	667,8	-
365,5	3	706,5	1
366,3	3	1083,0	22
404,7	11		
407,8	1		
435,8	33		
546,1	25		
577,0	6		
579,1	6		
671,6	0,2		
737,2	0,2		
1014,0	0,4		

У розділі проведено детальний опис методу молекулярної динаміки та

наданий математичний апарат потенціалу міжатомних взаємодій ReaxFF.

Описано метод формування нанопорошкових металооксидів імпульсною лазерною абляцією металічних мішеней в хімічно-активному газовому середовищі. Встановлено, що запропонований метод дає змогу ефективно продукувати нанопорошки з середнім діаметром 3÷100 нм і більше з питомою поверхнею більше 80-190 $м^2/г$ при продуктивності до 30-50 г/год.

Описано метод дослідження фазового і структурного аналізів нанопорошків на Х-дифрактометрі ДРОН-4. Розмір частинок визначався за даними растрових електронно-мікроскопічних знімків та методом «на просвіт», одержаних з допомогою електронного мікроскопа ПЭМ-125К. Х-дифракційні дослідження демонструють кристалічну структуру вюрциту для зразків *ZnO*, де розмір досліджуваних нанопорошків складав 3÷100 нм.

Наведено та описано методику дослідження лазерного легування нанопорошкових матеріалів імпульсним лазерним напиленням тонкої плівки на нанопорошковий матеріал із подальшим активуванням домішки лазерним відпалом. Представлено методику дослідження фотолюмінесцентних властивостей нанопорошкових металооксидів на змонтованій установці.

Література до розділу:

91-108.

РОЗДІЛ 3
МОДЕЛЮВАННЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА МОРФОЛОГІЇ РОСТУ НАНОПОРОШКОВИХ МЕТАЛООКСИДІВ ТА СТРУКТУР ТИПУ «ЯДРО-ОБОЛОНКА»

В умовах експериментального газофазного синтезу є дещо складним детальне вивчення впливу основних параметрів синтезу на структурні, морфологічні та фізико-хімічні 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 детально досліджувати процеси росту і синтезу наночастинок при конденсації з газової фази. Математичне моделювання поверхневих явищ в кристалічних твердих тілах та процеси їх взаємодії з атомами і молекулами зовнішнього середовища займають важливе місце в сучасному матеріалознавстві. А тому, в даній роботі з використанням методу молекулярної динаміки детально розглянуті процеси формування наночастинок оксиду цинку при конденсації з лазерної плазми в кисневому середовищі. Разом з тим, лише добре узгодження результатів математичного моделювання з експериментальним даними, одержаними в роботі, може забезпечити глибоке розуміння фізичних явищ і процесів у досліджуваних матеріалах. Такими матеріалами і системами у роботі вибрані нанопорошкові металооксиди на основі ZnO, TiO_2, SnO_2 з модифікованими структурами, в тому числі, наноструктури типу «ядро-оболонка», що мають великі переваги використання, зокрема, для побудови газосенсорних систем нового покоління.

3.1. Математичне моделювання процесів формування нанокластерів *ZnO* з лазерної плазми

Як відомо, властивості наночастинок визначаються їхніми структурним особливостями, які в свою чергу являються результатом характерного росту наночастинки під час формування. Також, важливим аспектом є формування саме стабільної структури нанокластера із правильною внутрішньою будовою. Тому, нами були проведені роботи по математичному моделюванню методом молекулярної динаміки процесів формування нанокластерів *ZnO* в хімічно-активному середовищі з лазерної плазми, де проаналізовано структуру, форму і розміри отриманих нанокластерів. В якості потенціалу взаємодій між атомами нами був вибраний потенціал *ReaxFF* (*Reactive Force Field*). Цей потенціал добре узгоджений з експериментальними даними та побудований на основі квантово-механічних обрахунках, добре описує взаємодії в окисних металах та включає іонізаційну складову при лазерному випромінюванні.

Початковими умовами моделювання процесу конденсації з високо-температурної плазми та утворенням нанокластерів були дві конфігурації системи. Перша з яких складалася з чотирьохсот атомів цинку та такої ж кількості атомів кисню, друга – з чотирьох тисяч атомів цинку та чотирьох тисяч атомів кисню розподілених рівномірно в просторі з об’ємом V=8000 нм^3. Розміри комірки для двох початкових конфігурацій вибирались однаковим (200×200×200 Å^3), для того, щоб задати дві різні початкові концентрації атомів в системі (10^{19}, 10^{20} атомів/см^3). Щоб уникнути передчасного об’єднання атомів на початкових стадіях моделювання, атоми були розташовані в вузлах кубічної ґратки, і, відстань між атомами задавалась більшою за радіус зрізу потенціалу *ReaxFF*, тобто атоми ніяк не були зв’язані між собою.

Напрямок початкових швидкостей атомів системи був вибраний випадковим чином в залежності від початкової температури T=1800 К. Наша система охолоджувалася з деякою фіксованою швидкістю до заданої кінцевої температури

T=300 К. В свою чергу, важливим аспектом моделювання процесів конденсації є зв'язок системи з термостатом. Оскільки значна кількість енергії зв'язку вивільнялась при утворенні кластеру, то такий зв'язок з термостатом необхідний для того, щоб уникнути додаткових підвищень температур в системі, та, щоб температура системи поступово знижувалась, що є умовою поставленої задачі. У реальних експериментах цей зв'язок забезпечується інертним (*Ar*) чи реактивним газом (*O*). У нашому комп'ютерному моделюванні, такий контроль температури забезпечувався за використанням методу термостата Бередсена. Цей метод широко використовується для моделювання методом молекулярної динаміки з великим числом ступенів вільності. Для підтримки температури система з'єднана із зовнішнім термостатом з фіксованою температурою. Швидкості градуюються на кожному кроці таким чином, що зміна швидкості температури пропорційна різниці температур системи і термостата.

Протягом всього моделювання знімки системи зберігалися кожні 0,5 пс та записувалися у вигляді набору файлів з траєкторіями атомів. Дані знімки, окрім візуального спостереження, також використовувалися для аналізу форми, розмірів, структури новоутворених наночастинок та їх кількості. Вважалося, що атоми належать до одного кластеру, коли відстань між ними менша за 3 Å. В даній роботі використовувався метод *Common Neighbor Analysis* (*CNA*) [109] для аналізу внутрішньої структури утворених кінцевих нанокластерів. Аналіз здійснювався пошарово на зразках, що володіють типовими характеристиками для всіх наноелементів.

Встановлено, що групування атомів в нанокластери здійснюється доволі активно в початкові моменти часу моделювання і супроводжується утворенням значної кількості наночастинок. У наступні моменти часу спостерігається конденсація вже сформованих нанооб'єктів, що супроводжується поступовим

зменшенням кількості наночастинок і збільшення їх розмірів (рис. 3.1.1, 3.1.2).

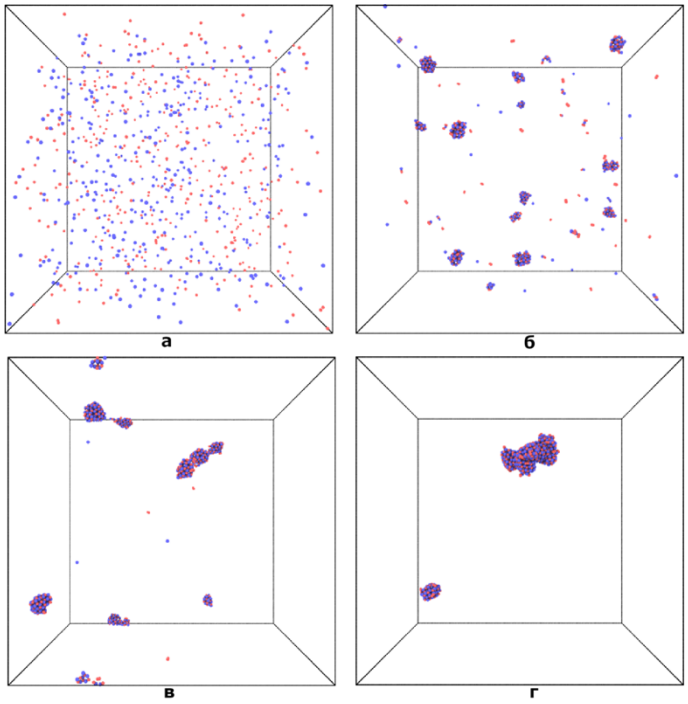


Рис. 3.1.1. *Зображення еволюції системи Zn-O (400 атомів оксигену, 400 атомів цинку); а) t = 0 нс, T = 1800K, г) t = 5 нс, T = 300K.*

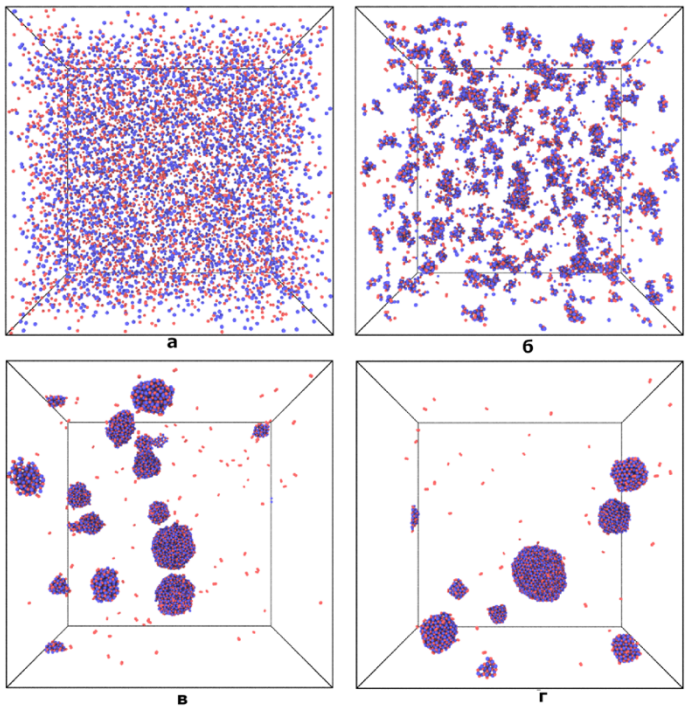


Рис. 3.1.2. *Зображення еволюції системи Zn-O (4000 атомів оксигену, 4000 атомів цинку); а) t = 0 нс, T = 1800K, г) t = 5 нс, T = 300K.*

Процеси конденсації атомів з високотемпературного газового середовища під час моделювання можна розділити на декілька етапів: нуклеація, поверхневий ріст, агрегація і коагуляція, коалесценція і агломерація. Першим етапом був процес нуклеації – об’єднання одиничних атомів. Встановлено, що після закінчення цього процесу подальший ріст нанокластерів *ZnO* відбувався за різними механізмами, найбільш важливими з яких є агломерація і коалесценція. Виявлено, що під час процесу нуклеації відбувається об’єднання вільних атомів в маленькі частинки, в так звані димери і тримери, що призводить до різкого збільшення частинок в системі (рис. 3.1.3).

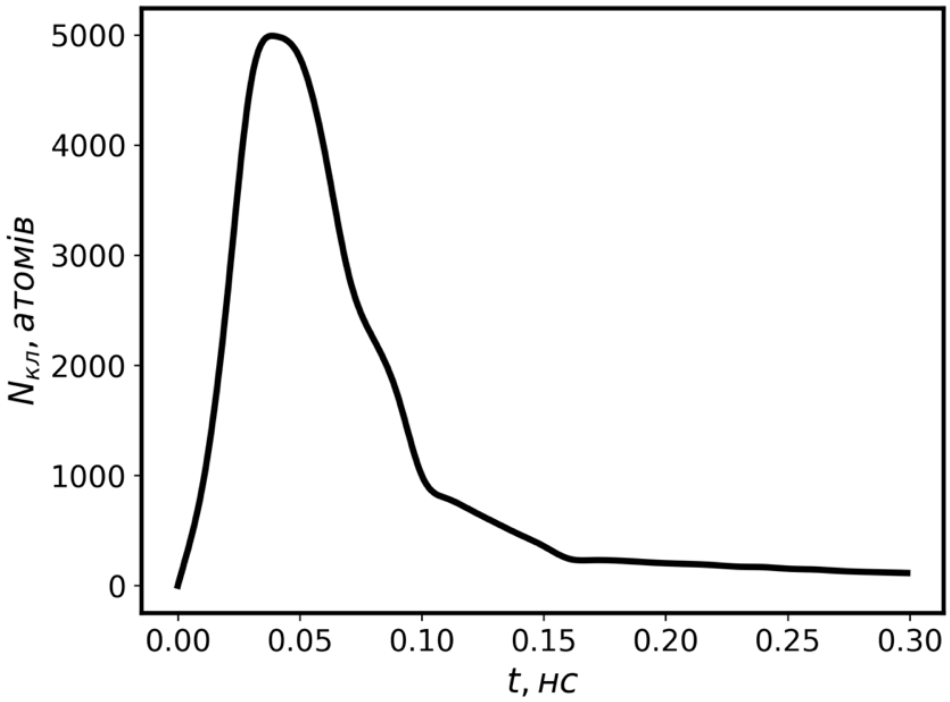


Рис. 3.1.3. *Характер зміни числа мономерів системи з часом.*

З рисунка видно, що процес нуклеації тривав до 0,1 нс від початку моделювання. При подальшому відводі тепла з системи невеликі кластерні фрагменти, які вже встигли утворитися, починають формувати рідкі краплі більших розмірів. Температура системи на даних етапах була ще досить великою для того щоб наночастинки почали кристалізуватися. Даний етап продемонстрований на

рис. 3.1.2.б, де наведений знімок характеризує траєкторії атомів системи в момент часу 0,3 нс. В результаті спонтанних процесів зіткнень даних рідких крапель, вже до 0,5 нс від початку моделювання утворюються масивні аморфноподібні кластерні агрегації з розмірами в декілька сотень атомів.

На основі кривих залежності потенціальної енергії системи від часу (рис. 3.1.4), можна зробити висновок, що існує розділення між нуклеацією кластерів і їх поступовим ростом. В першому процесі залежність потенціальної енергії від часу описується експоненціальною, а в другому — лінійною залежностями.

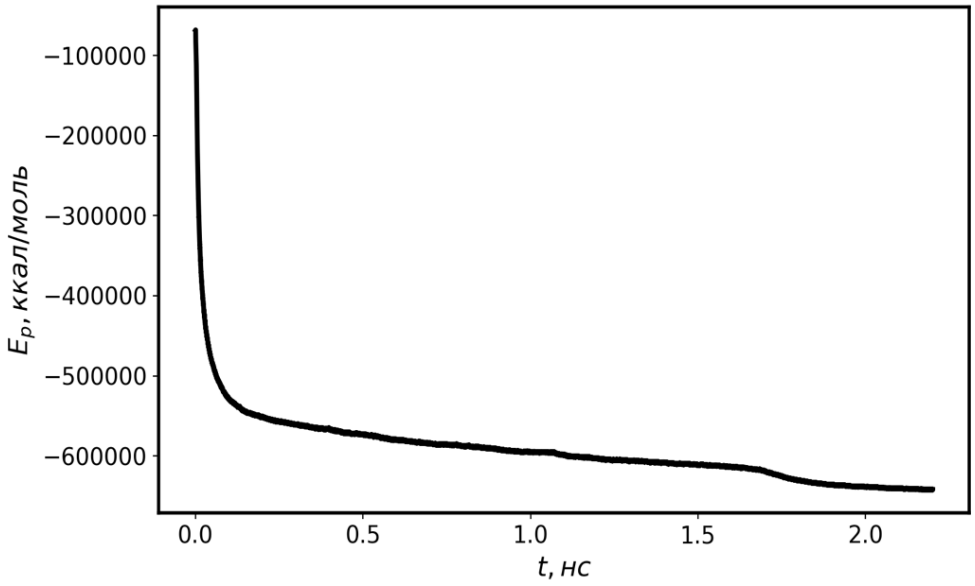


Рис. 3.1.4. *Зміна потенціальної енергії системи з часом.*

Наступними етапами після високотемпературної нуклеації є процеси поверхневого росту і коагуляції. Ці процеси відбувалися починаючи з 0,5 нс моделювання. При поверхневому рості одиничні атоми, димери чи тримери газової фази приєднуються до поверхні вже сформованих більших кластерів, викликаючи, при цьому, їх поступовий ріст. В свою чергу, також, можливий зворотній процес – випаровування одиничних атомів, димерів чи тримерів з поверхні нанокластера *ZnO*, але, в основному, даний процес спостерігався в незначній кількості, що спричинено інтенсивним відводом тепла з системи термостатом, а, водночас, і

зменшенням енергії кожного атома, яка необхідна для подолання потенціального бар'єру, щоб вирватися з поверхні нанокластера.

Останніми етапами у формуванні нанокластерів *ZnO* були процеси зіткнення окремих, вже сформованих, кластерів між собою за сценарієм агломерації або коалесценції. Вони відбувалися одразу ж після закінчення етапів коагуляції та поверхневого росту і були основними механізмами які визначали кінцеві параметри (структуру, розміри, форму та кількість) отриманих наночастинок. Встановлено, що при механізмі агломерації обидва кластери, які вступали в процес об'єднання, практично, не змінювали своєї початкової форми. Тобто, було виявлено, кластери різної форми, відмінної від сферичної, механізмом формування яких був процес агломерації (рис. 3.1.5).

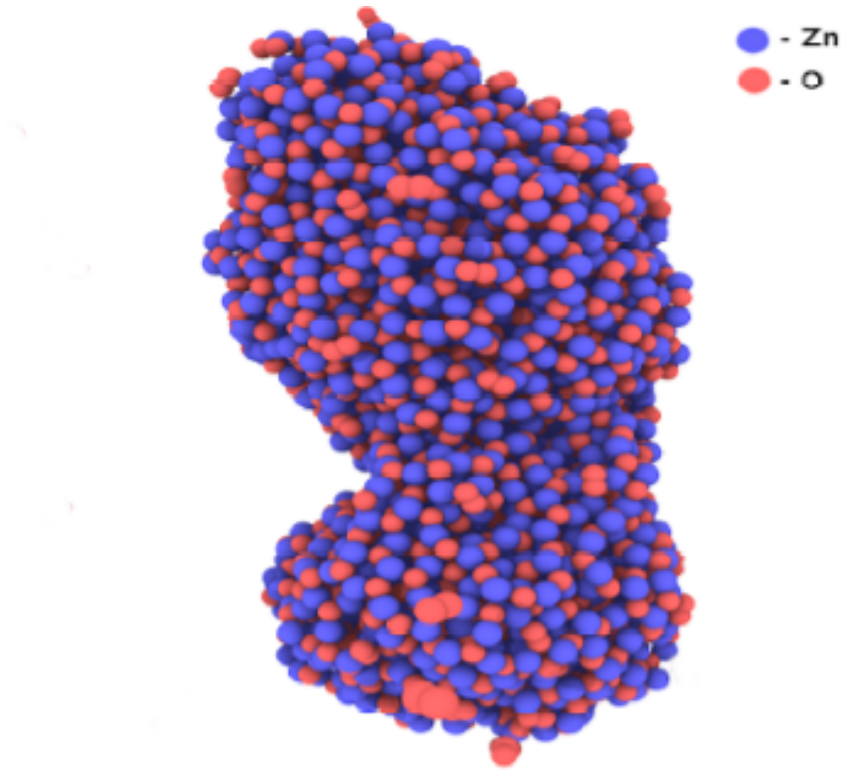


Рис. 3.1.5. *Зображення несферичного утвореного кластеру ZnO.*

Виявлено, що під час механізму коалесценції дві наночастинки сплавляються між собою, і утворюють єдину частинку з формою відміною від тієї, які були в

нанокластерах до зіткнення. Даний механізм можливий на не дуже пізніх стадіях синтезу, коли температура в системі є співмірною для того, щоб нанокластери знаходилися в рідкому стані, і мали змогу сплавитись в один сферичний кластер. Тобто, в моделюваннях з малими швидкостями охолодження, було встановлено, що кінцевим механізмом росту наночастинок є агломерація, і, результатом цих моделювань були нанокластери з несферичними формами. А для більших швидкостей охолодження системи, основним сценарієм стає коалесценція, тобто в основному формуються кластери зі сферичною формою. Також, виявлено, що можлива незначна зміна форми нанокластерів при зміні положення окремих атомів. Тобто, встановлено, що форма новоутворених нанооб'єктів напряму залежить від механізму кінцевого етапу формування, а, також, і від швидкості охолодження системи. А тому, в залежності, як швидко буде охолоджуватися система, буде більш вагомий той чи інший механізм росту.

В подальшому, ми спостерігали зміну основних параметрів системи від динаміки конденсації, встановлюючи різні початкові швидкості охолодження. Залежно від концентрації атомів в системі і швидкості охолодження системи можливі різні механізми росту кластерів. Для вивчення впливу швидкості охолодження і концентрації атомів на фізичні параметри наночастинок, було проведено шість комп'ютерних розрахунків з різними початковими швидкостями охолодження (U=0,0365; 0,0036; 0,0003 пс$^{-1}$) та початковими концентраціями атомів (10^{19}, 10^{20} атомів/см^3). Де U визначається з формули:

$$T(t) = T_0 e^{-Ut}$$

(2.1.1)

Встановлено, що структура, форма і розмір одержуваних частинок залежать, як від швидкості охолодження, так і від концентрації атомів (тиску) в досліджуваному об'ємі. З результатів моделювання випливає, що швидкість охолодження U безпосередньо впливає на кінцеву кількість отриманих частинок. Виявлено, що при зменшенні швидкості охолодження в 10 раз кількість отриманих

наночастинок зменшувалась приблизно в 12 разів, та при зменшенні швидкості охолодження в 100 раз кількість отриманих наночастинок зменшувалась приблизно в 104 раз (рис. 3.1.6). Така закономірність підтверджувалась на проміжних моделюваннях. Дана залежність досить закономірна, оскільки, при повільному охолодженні в системі достатньо кінетичної енергії для того, щоб частинки хаотично рухалися і співударялись між собою, формуючи при цьому все більші і більші кластери, і, відповідно зменшувалась кількість кластерів в системі. Такі кластери складались з сотень-тисяч атомів і вони були утворені об'єднанням між собою менших кластерів за механізмом агломерації.

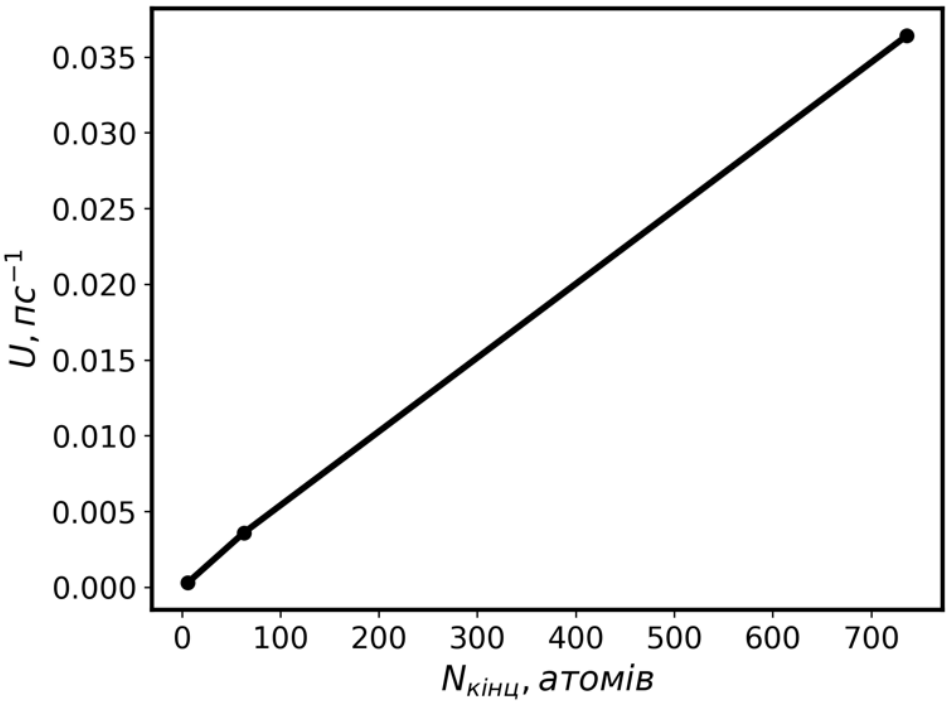


Рис. 3.1.6. *Залежність швидкості охолодження U від кількості утворених нанокластерів N.*

Спостереження за змінами розмірів кластерів з часом показало, що процес утворення стійкого нанокластера відбувався через формування метастабільного кластера з подальшою його стабілізацією. Для аналізу розмірів отриманих

наночастинок, було проаналізовано зміну розмірів найбільших кластерів утворених під час моделювання з часом (рис. 3.1.7).

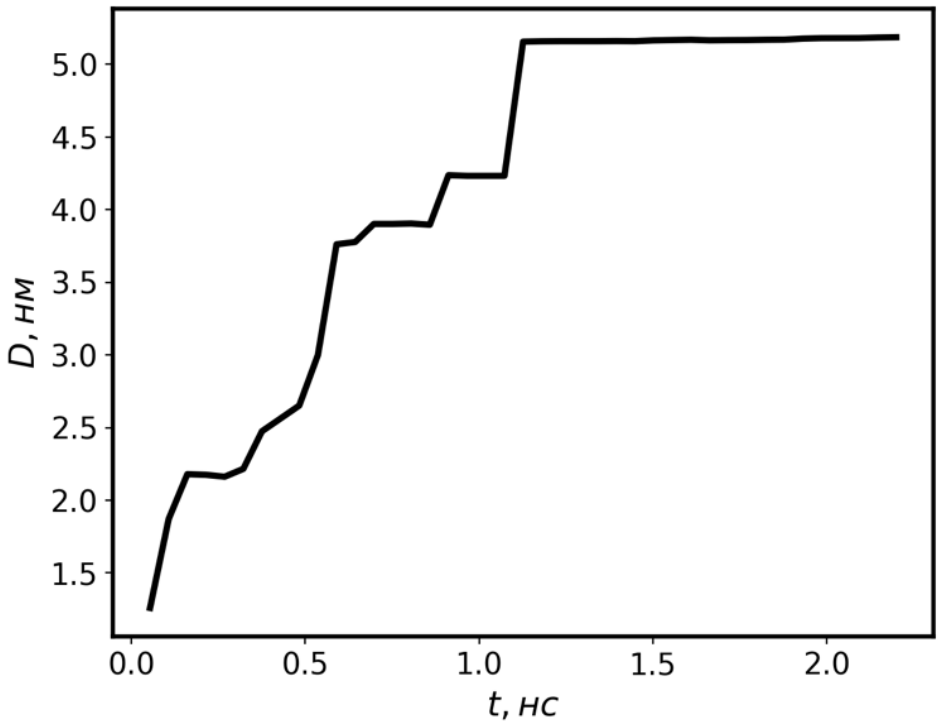


Рис. 3.1.7. *Залежність зміни розміру найбільшого кластера з часом.*

З рисунка видно, що розмір найбільшого кластера в системі збільшується з часом. Це пов’язано з тим, що потенціальна енергія будь-якого кластера менша ніж енергія газової пари, і тому перехід системи до статистично рівноважного стану супроводжується постійним зменшенням потенціальної енергії, а, отже, збільшенням кількості зв’язків в системі, тобто відбувається поступова кластеризація.

Аналізуючи вплив швидкості конденсації на розподіл частинок за розмірами, можна зробити висновок, що при збільшенні швидкості охолодження в системі формується велика кількість малорозмірних частинок, середня величина яких не перевищує декілька десятків атомів. При меншій швидкості має місце утворення значно менших кластерів, і їх середній розмір складав вже кілька тисяч атомів (рис. 3.1.8). Це пов’язано з тим, що при таких швидкостях відводу тепла атоми

швидко поглинаються нанокластерами і у випадку, навіть якщо вони випаровуються з поверхні кластера, не можуть далеко віддалитися від нього і знову потрапляють в зону його притягання.

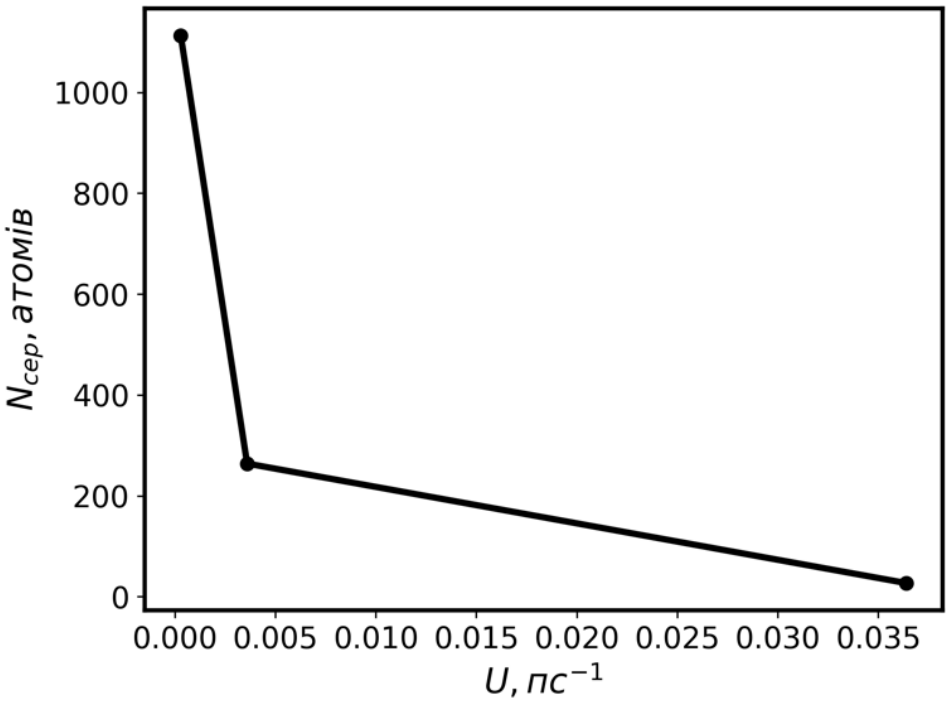


Рис. 3.1.8. *Залежність середнього розміру нанокластерів від швидкості охолодження.*

Також, було детально проаналізовано внутрішню морфологію отриманих нанокластерів *ZnO*. В ході аналізу було виявлено, що основним фактором росту, при переході до менших швидкостей охолодження, стає коалесценція наночастинок, а також те, що утворені кластери в основному формуються в трьох структурних фазах - аморфна, вюрцитна і кубічна цинкова обманка. На основі результатів, що наведені на рис. 3.1.9, встановлено, що найбільш прийнятна швидкість охолодження для отримання наночастинок з гранецентрованою структурою є U=0,0003 $пс^{-1}$. З рисунка видно, що при високих швидкостях охолодження в основному утворюються аморфноподібні частинки, а при зменшенні швидкості збільшується відсоток кластерів з відміною від аморфної структури. А саме, при зменшенні

швидкості в 10 раз відсоток не аморфних кластерів зростав в 14 разів. Це пов'язано з тим, що швидкість безпосередньо пов'язана з часом моделювання, тобто, більшому часу відповідає менша швидкість конденсації, а, отже, за такий короткий час атоми не встигають сформувати енергетично стабільний нанокластер з правильною внутрішньою будовою. Отже, кінцева структура наночастинок напряму залежить від швидкості охолодження, і, контролюючи її, можна судити про характер структури отриманих нанокластерів.

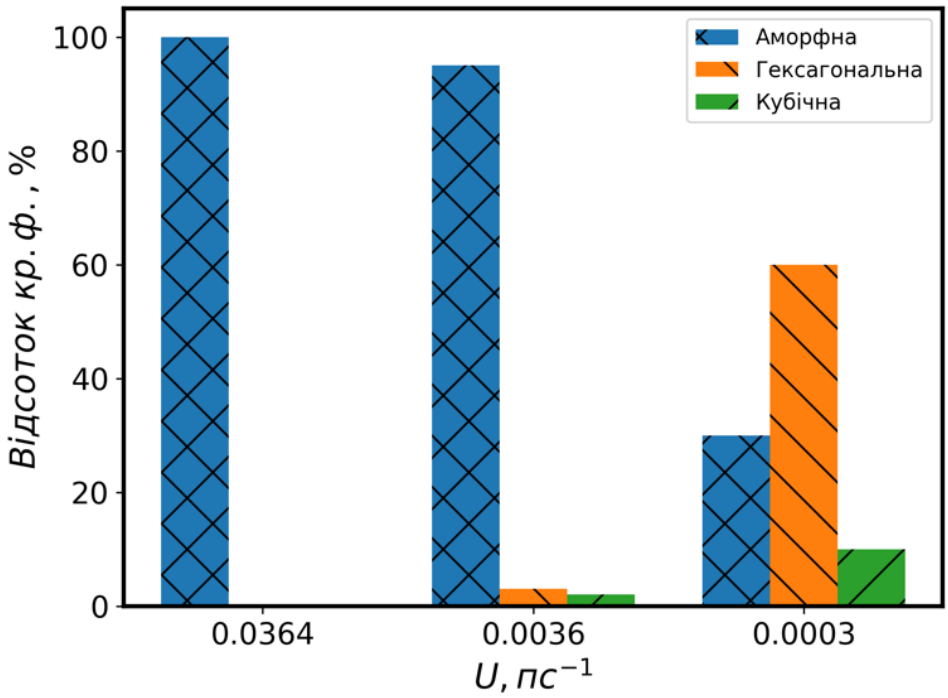


Рис. 3.1.9. *Зміна структури одержаних кластерів від швидкості охолодження.*

2.2. Математичне моделювання процесів окислення кластерів *Zn* та формування структури типу «ядро-оболонка»

У експериментально створених нами гетероструктурах типу «ядро-оболонка» спостерігався аномальний ріст квантової ефективності люмінесценції. Шляхом зміни в структурі «ядро-оболонка» розміру ядра та товщини оболонки можна керувати процесом розділення заряду і модифікувати спектральне положення

оптичного переходу. А тому, детальний аналіз формування морфології росту та структури таких нанооб'єктів з лазерної плазми було проведено методом молекулярної динаміки та продемонстровано в даному параграфі. В ході дослідження було встановлено що структура, товщина оксидного шару і форма наночастинок залежить від початкових умов формування, а саме, від початкових концентрації газу і температури системи, тобто на якій віддалі від мішені відбуваються процеси окислення нанокластерів *Zn*.

Було проведене моделювання процесу окислення нанокластерів *Zn* в кисневому середовищі з подальшим утворенням структур типу «ядро-оболонка» за двох різних початкових температур системи (300 і 600 К), при різних концентраціях газу (тиску) в системі та з різними початковими розмірами кластерів *Zn* (d=2, 4 нм). Атоми кисню були розподілені рівномірно в просторі з об'ємом V=8000 нм^3. Розміри комірки для всіх конфігурацій вибирались однаковим (200×200×200 Å^3), для того, щоб задати різні початкові концентрації атомів оксигену в системі. Напрямок початкових швидкостей атомів *O* був вибраний випадковим чином в залежності від початкової температури T=300 K або T=600 K. Важливим аспектом моделювання процесів окислення є зв'язок системи з термостатом. Такий зв'язок необхідний для того, щоб уникнути додаткових підвищень температур в системі.

Було детально проаналізовано структуру та форму утворених нанокластерів, а також товщину та щільність оксидного шару нанокластерів *Zn-ZnO* типу «ядро-оболонка». Встановлено, що окислення наночастинок залежить від сукупного впливу температури та тиску газу, оскільки такі умови впливають не тільки на товщину оксидного шару, але й на його щільність. Виявлено, що для нанокластерів діаметром 2 нм при даних початкових умовах не спостерігалося розділення між ядром і оксидною оболонкою, а атоми оксигену дифундували в об'єм кластера повністю і утворювалися аморфоподібні нанокластери *ZnO*.

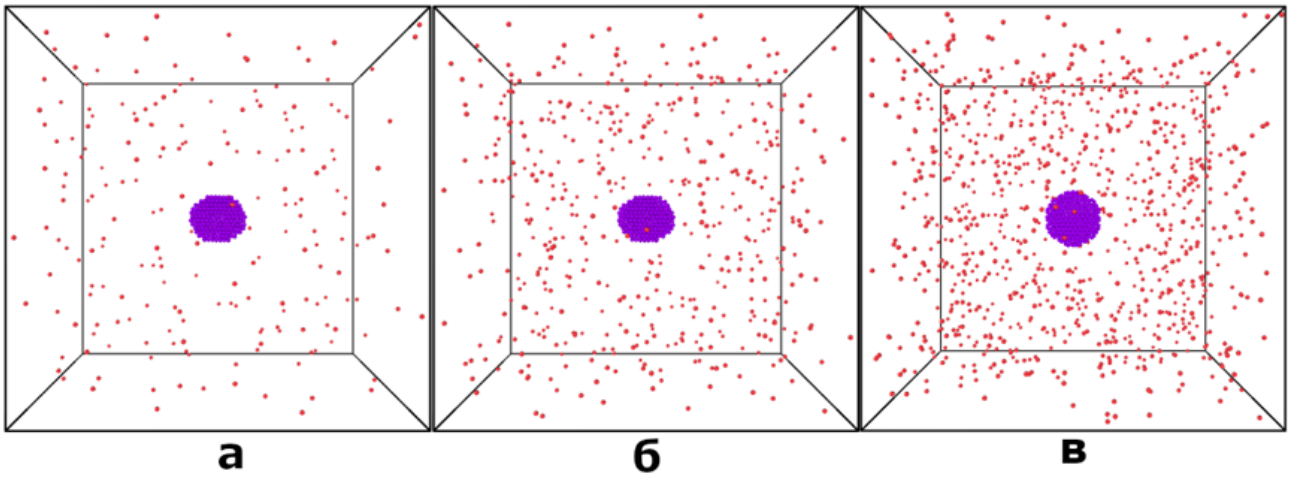


Рис. 3.2.1. *Зображення системи в початкові моменти часу при різних початкових концентраціях кисню: а) 2,6×10^{19}, б) 6×10^{19}, в) 1,18×10^{20} атомів/см^3.*

На рис. 3.2.2 показані зображення зрізів наночастинок з діаметром 4 нм в кінцевий момент часу. З рисунків видно, що в міру росту температури не спостерігається чіткого розмежування між оксидною плівкою і ядром, при цьому, утворюються аморфоподібні нанокластери *ZnO*. Це, очевидно, пов'язано з тим, що нанокластери з такими розмірами за температури 600 К починали плавитися, їх структура ставала аморфною, і атомам оксигену ставало значно легше проникнути у глибину наночастинки, повністю окислюючи її. Також, на рис. 3.2.2 можна спостерігати зміну товщини окисної оболонки кінцевих нанокластерів зі зміною початкового тиску газу в системі. Встановлено, що при збільшені значення початкового тиску кисню в системі, спостерігався ріст товщини окисної плівки, при цьому, структура плівки відрізнялась від структури ядра. Це зумовлено тим, що входячи в приповерхневий шар нанокластера атоми оксигену впливли на атоми цинку, змінюючи, при цьому, їх положення в кластері. В свою чергу, при таких малих часах моделювання атоми не встигали зайняти енергетично правильні положення в об'ємі кінцевого нанооб'єкта та утворити кластери з правильною внутрішньою будовою.

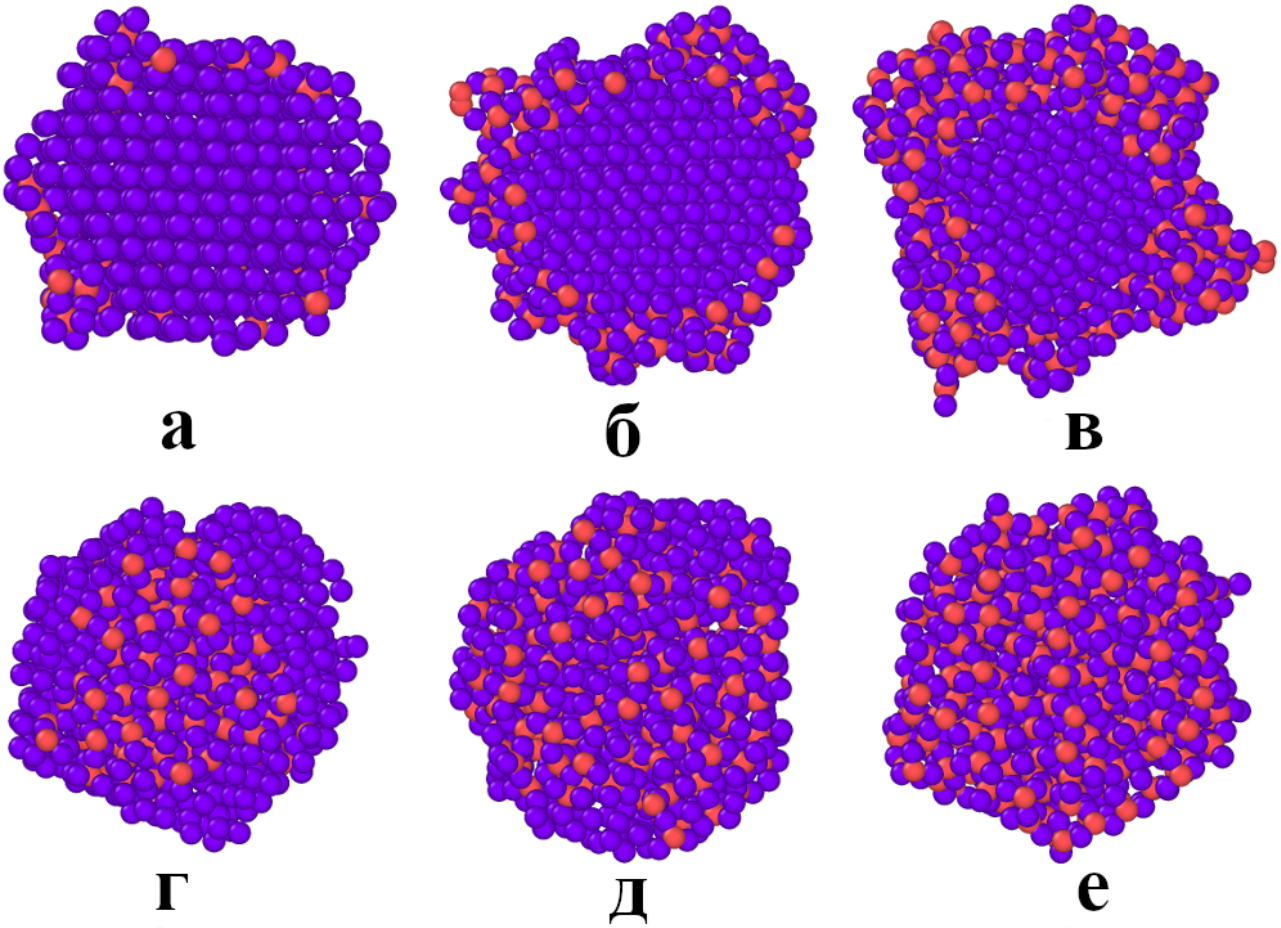


Рис. 3.2.2. *Зображення зрізів наночастинок з діаметром 4 нм в кінцевий момент часу при різних початкових концентраціях кисню і температури: а) n = 2,6×10^19 атомів/см^3, T = 300 K; б) n = 6×10^19 атомів/см^3, T = 300 K; в) n = 1,18×10^20 атомів/см^3, T = 300 K; г) n = 2,6×10^19 атомів/см^3, T = 600 K; д) n = 6×10^19 атомів/см^3, T = 600 K; е) n = 1,18×10^20 атомів/см^3, T = 600 K.*

Було досліджено залежності кількості атомів оксигену в приповерхневому оксидному шарі нанокластера *Zn* з часом. Для нанокластера з діаметром 4 нм при температурі 300 К дана залежність продемонстрована на рис. 3.2.3, а для температури 600 К на рис. 3.2.4. З цих залежностей випливає, що при кімнатній температурі оксидна плівка виходить на пік товщини, а при Т=600 К – росте, поки кластер повністю не окислиться і не утвориться наночастинка *ZnO*. Як було

встановлено вище, це зумовлено тим, що для даного розміру нанокластерів температура 600 К є достатньою для розплавлення наночастинки.

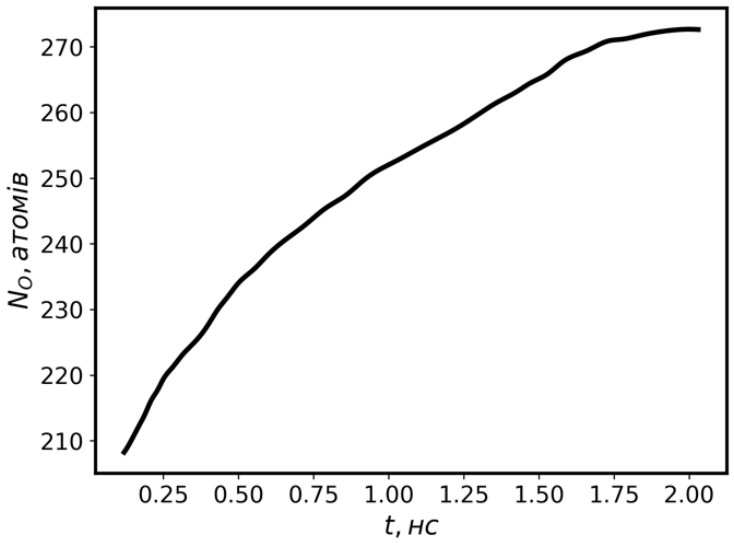


Рис. 3.2.3. *Залежність кількості атомів оксигену в приповерхневому шарі нанокластера Zn з діаметром 4 нм при 300 К.*

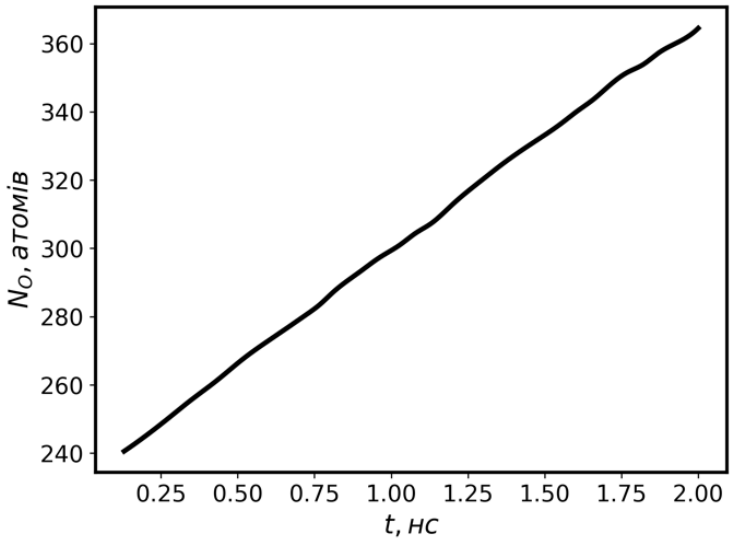
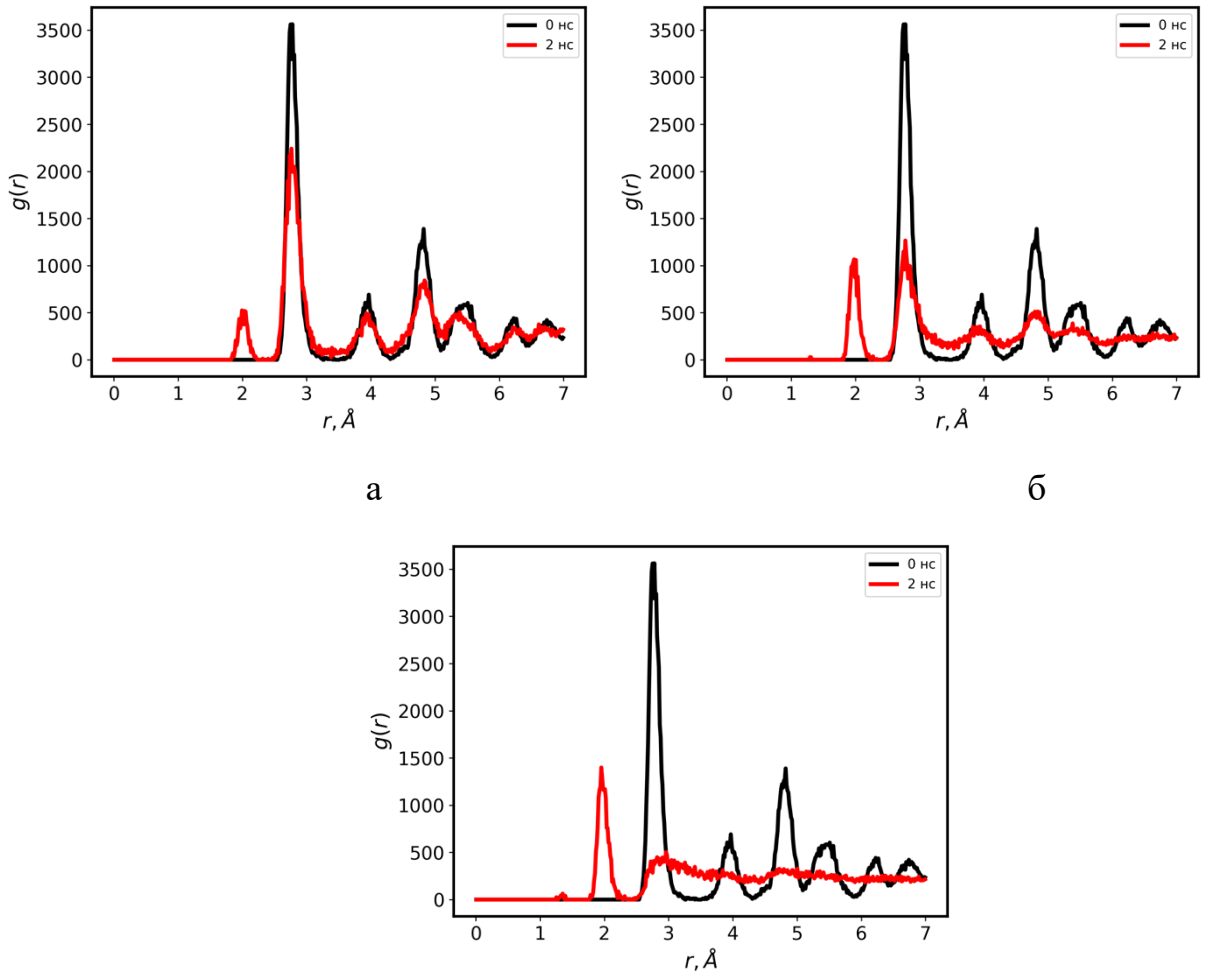


Рис. 3.2.4. *Залежність кількості атомів оксигену в приповерхневому шарі нанокластера Zn з діаметром 4 нм при 600 К.*

На рис. 3.2.5-3.2.6 представлені залежності функцій радіального розподілу для наночастинок за різних початкових умов. Функція радіального розподілу

дозволяє визначити ймовірність того, що два атоми знаходяться на певній віддалі один від одного [110] і в залежності від розмірів піків можна визначити який нанокластер: аморфний чи кристалічний. Піки кривих радіального розподілу відповідають міжатомними відстаням. Видно, що в початкові моменти часу чітко виражений один найбільший пік. При збільшенні початкової концентрації газу прослідковується зменшення початково піку і збільшення піку в околі 2 Å. Це пов'язано з тим, що атоми оксигену проникають в чистий нанокластер *Zn* і збільшується ймовірність знаходження атомів *O* в ньому.



а б

в

Рис. 3.2.5. *Функції радіального розподілу для наночастинок при різних початкових умовах: а) n = 2,6×10^19 атомів/см^3, T = 300 K; б) n = 6×10^19 атомів/см^3, T = 300 K; в) n = 1,18×10^20 атомів/см^3, T = 300 K.*

Також, було проаналізовано функції радіального розподілу *g(r)* зі змінами температури системи. Встановлено, що початковий пік, який відповідає віддалям *Zn-Zn*, майже повністю зникає при температурі 600 К, при цьому з'являється пік який відповідає віддалям *Zn-O*. А, отже, не спостерігається розділення між ядром і оксидним шаром, де атоми *O* дифундують в об'єм нанокластера. Тобто, товщина оболонки в структурі «ядро-оболонка» залежить від відстані до мішені при лазерному випаровуванні, що і спостерігалося нами в експерименті [107].

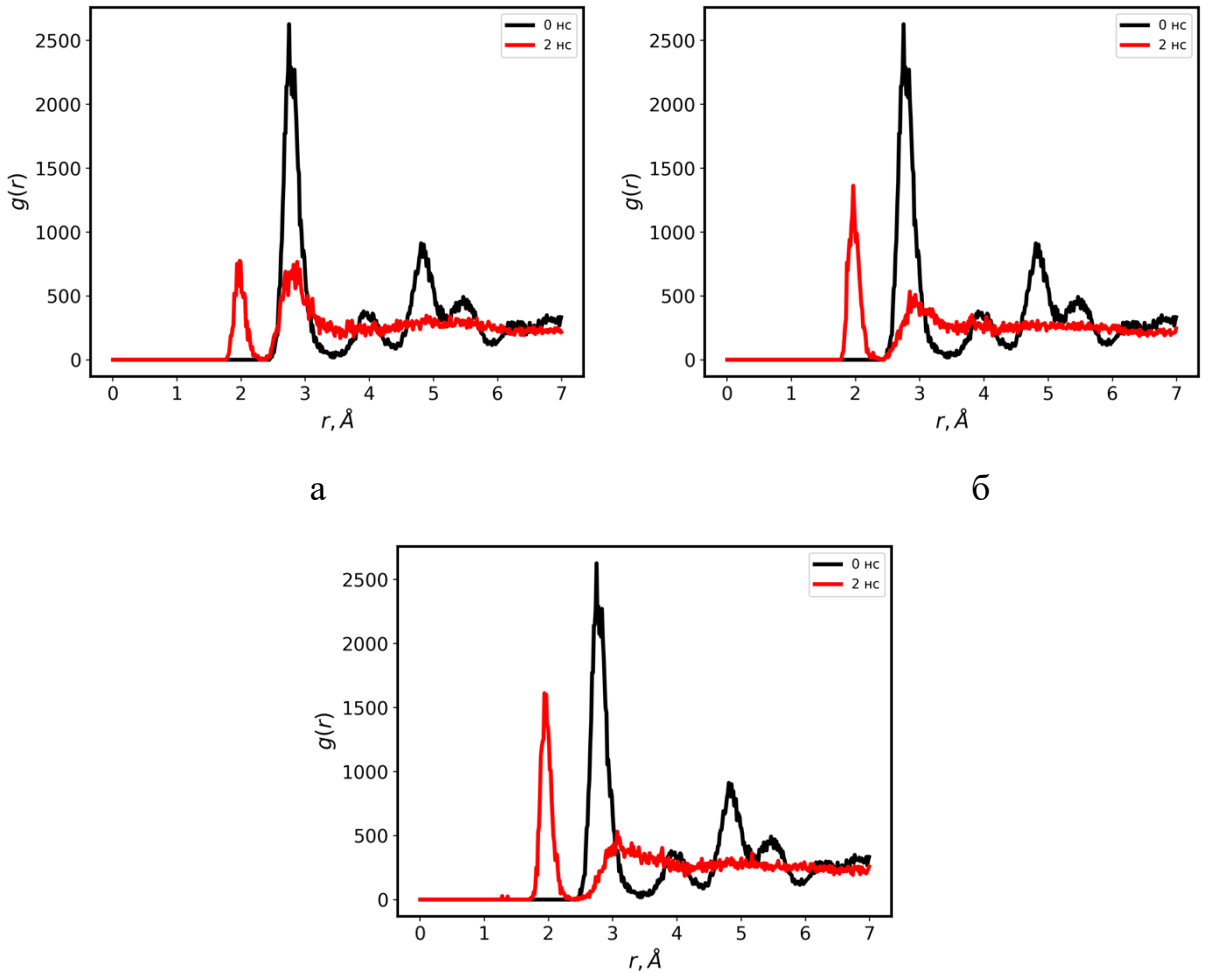


Рис. 3.2.6. *Функції радіального розподілу для наночастинок при різних початкових умовах: а) n = 2,6×10^19 атомів/см^3, T = 600 K; б) n = 6×10^19 атомів/см^3, T = 600 K; в) n = 1,18×10^20 атомів/см^3, T = 600 K.*

На рис. 3.2.7 продемонстрована зміна структури нанокластерів *Zn-ZnO* зі зміною температури та тиску газу в процентному співвідношенні. Протягом аналізу було встановлено, що для температури 300 К нанокластери *Zn-ZnO* зберігають структуру ядра, при цьому структура оболонки в більшості випадків формувалась аморфною, а при температурі 600 К, в основному, структура кластерів ставала аморфною, розділення між ядром і оболонкою не спостерігається. При рості початкових концентрацій кисню видно, що процент аморфної структури нанокластерів росте, це обумовлено ростом оксидної плівки, яка в більшості випадках була аморфоподібною.

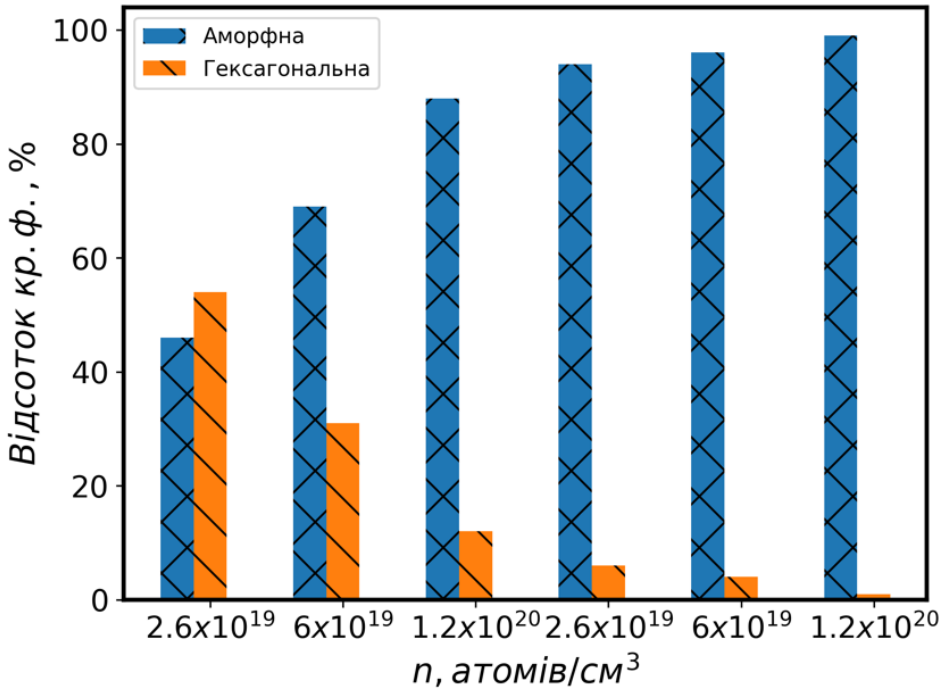


Рис. 3.2.7. *Зміна структури нанокластерів Zn-ZnO зі зміною температури та тиску газу у відсотках.*

У третьому розділі проведено математичні моделювання процесів конденсації нанокластерів *ZnO* з високотемпературного хімічно-активного середовища методом молекулярної динаміки. Встановлені залежності розмірів, форми, структури і

кількості отриманих наночастинок від швидкості охолодження системи та її початкової конфігурації (тиску газу). Виявлені домінуючі механізми формування нанокластерів при різних початкових конфігураціях системи. Встановлено, що групування атомів у нанокластери здійснюється доволі активно в початкові моменти часу моделювання і супроводжується утворенням значної кількості наночастинок. Виявлено, що під час процесу нуклеації відбувається об'єднання вільних атомів в маленькі частинки, в так звані димери і тримери, що призводить до різкого збільшення частинок в системі. Встановлено, що при механізмі агломерації кластери, які вступали в процес об'єднання, практично, не змінювали своєї початкової форми. Виявлено, що основним фактором росту, при переході до менших швидкостей охолодження, стає коалесценція наночастинок, а також те, що утворені кластери в основному формуються в трьох структурних фазах – аморфна, вюрцитна і кубічна цинкова обманка. Встановленні оптимальні початкові умови ($T_{кінц}$=300 K, U=0,0003 пс$^{-1}$) для утворення стабільних нанокластерів *ZnO*.

Виявлені закономірності процесів окислення нанокластерів *Zn* в кисневому середовищі і утворення структур типу «ядро-оболонка» методом молекулярної динаміки. Встановлені залежності структури та форми отриманих нанокластерів від початкових температур системи, концентрації газу та розмірів нанокластерів *Zn*. Встановлені закономірності залежності товщини та щільності оксидного шару сформованих наноструктур типу «ядро-оболонка» *Zn-ZnO* від початкових температур системи, концентрації газу та розмірів нанокластерів *Zn*. Для отримання структурованих наночастинок температура системи повинна наближатися до кімнатної, а для кластерів менших за 4 нм не спостерігається розділення між ядром і оболонкою. Проаналізовано та встановлено характер формування внутрішніх механічних напружень в системі *Zn-ZnO*.

Результати математичного моделювання дали змогу встановити особливості характеру процесів формування малих нанокластерів (2-4 нм), ріст їх морфології та структури. Такі нанокластери були одержані також експериментально, однак,

вивчення характеру їх росту і властивостей є ускладнене із-за малих розмірів. Зокрема, такі одержані нами малі нанокластери на основі *ZnO* (квантові точки) були використані при побудові спектро-зсувних покрить фотовольтаїчних елементів.

Література до розділу:

107, 109, 110.

РОЗДІЛ 4
ГАЗОСЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОПОРОШКОВИХ МЕТАЛООКСИДІВ В ГАЗАХ

Виявлення активних газів та моніторинг повітря є важливими пріоритетами світової політики по охороні навколишнього середовища, що викликає потребу вдосконалення засобів вимірювання хімічного складу газових середовищ та створення нових, більш ефективних і недорогих вимірювальних приладів. Особливу актуальність ця проблема набуває в умовах активної ролі забруднення навколишнього середовища, промислових викидів газів та терористичних небезпек зі застосуванням отруйних і вибухонебезпечних газових сумішей. На даний час, сенсорні системи забезпечують реєстрацію відносно невеликої кількості газових компонент при низькій чутливості, селективності і швидкодії. А тому, виникає потреба у вдосконаленні пристроїв для вимірювання хімічного складу газових середовищ та створення нових, ефективніших та дешевших вимірювальних приладів.

4.1. Моделювання процесів адсорбції на поверхні нанокластерів *ZnO* методом молекулярної динаміки

Було проведене моделювання методом молекулярної динаміки процесів адсорбції газу O_2 на нанокластерах *ZnO*. Для опису адсорбційних процесів використовувалися залежності повної енергії системи та радіальної функцій розподілу (*RDF*) [110], а для вивчення поверхневих властивостей використовувався *CSP* (*centro-symmetry parameter*) метод [111].

Для того, щоб дослідити механізм адсорбції молекул кисню на поверхні *ZnO*, було проведено моделювання адсорбції однієї молекули O_2 на поверхні при T=300 K. На рис. 4.1.1 наведені зображення такої системи.

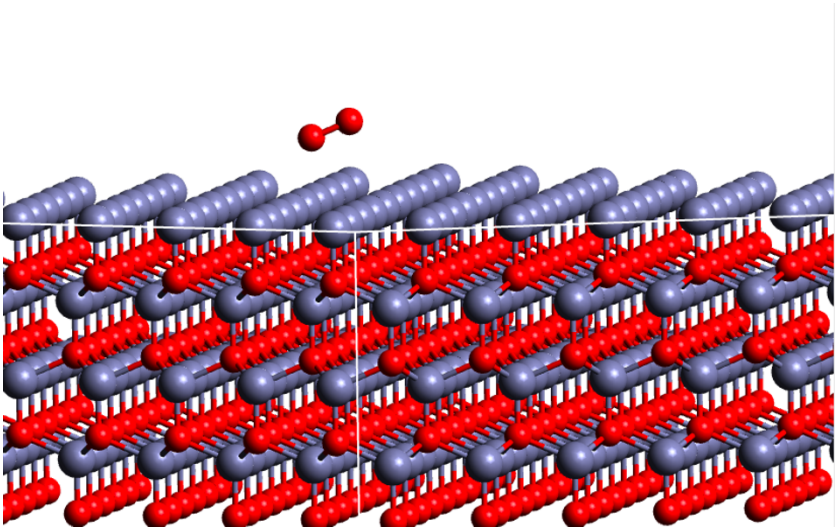


Рис. 4.1.1. *Зображення системи ZnO при адсорбції однієї молекули кисню в початковий момент моделювання.*

Було встановлено, що процес адсорбції однієї молекули O_2 відбувся протягом 4 пс від початку моделювання. Процес адсорбції можна дослідити за зміною потенціальної енергії з часом (рис. 4.1.2). Виявлено різке зменшення значення енергії молекули в околі 4 пс, що відповідає за процес адсорбції.

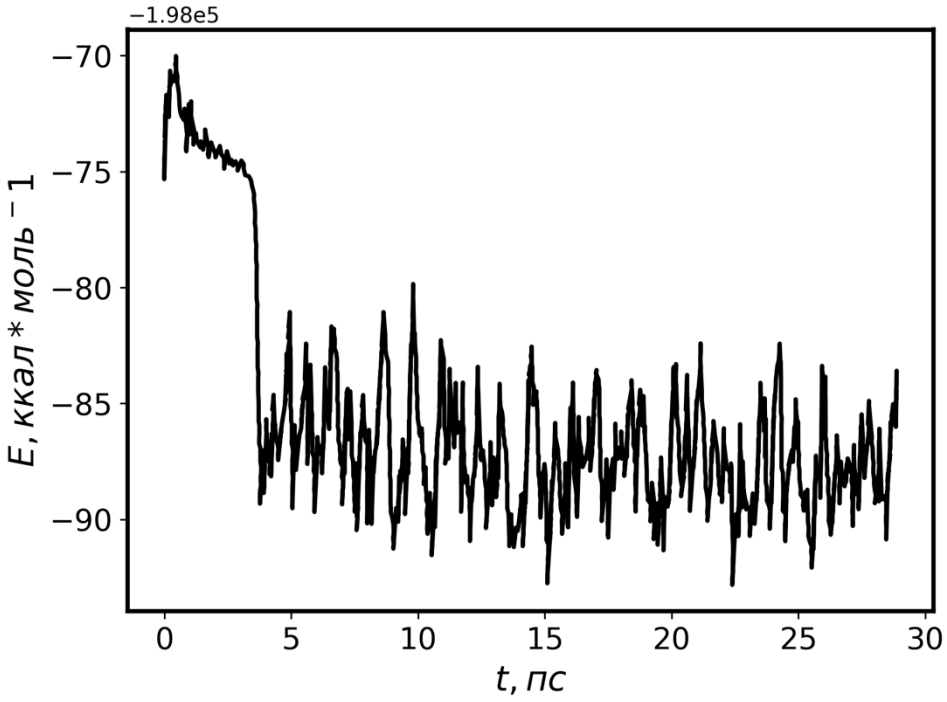


Рис. 4.1.2. *Зміна потенціальної енергії молекули O_2 з часом.*

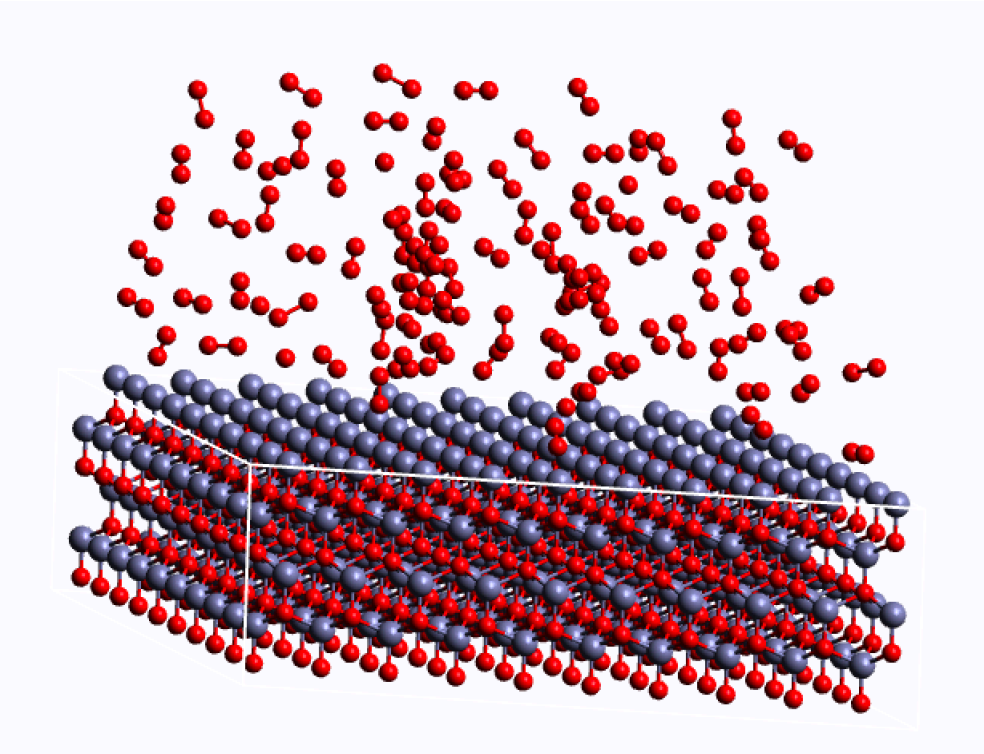


Рис. 4.1.3. *Зображення системи ZnO при адсорбції 200 молекул кисню в початковий момент моделювання.*

Також, нами було проведено моделювання для більшої концентрації молекул O_2 у вибраній нами системі, де були встановлені залежності кінцевих параметрів системи від концентрацій молекул O_2 (рис. 4.1.3). Встановлено, що більшій концентрації молекул O_2 в системі відповідає більше число адсорбованих частинок, які в подальшому дифундують в приповерхневий шар змінюючи, при цьому, кристалічну структуру наночастинки.

Функція радіального розподілу дозволяє визначити ймовірність того, що два атоми знаходяться на певній віддалі один від одного. Рівняння (4.1.1) показує, як обчислюється g(r) функцію радіального розподілу в молекулярно-динамічних моделюваннях.

$$g(r) = \frac{1}{\rho 4\pi r^2 \delta r} \cdot \frac{\sum_{t=1}^{T} \sum_{j=1}^{N} \Delta N \left(r \overset{\Delta}{\rightarrow} r + dr \right)}{N \times T} \tag{4.1.1}$$

де ρ - концентрація в системі, T - загальний час моделювання (кроки), N - загальна кількість атомів і r - радіус, відстань від атома.

Цікавою залежністю g(r) є зв'язок *O – Zn* (рис. 4.1.4), оскільки атоми кисню у гідрогрупах є провідними атомами в адсорбційних процесах. Всі обчислення функцій радіального розподілу проводилися з останніх конфігурацій систем.

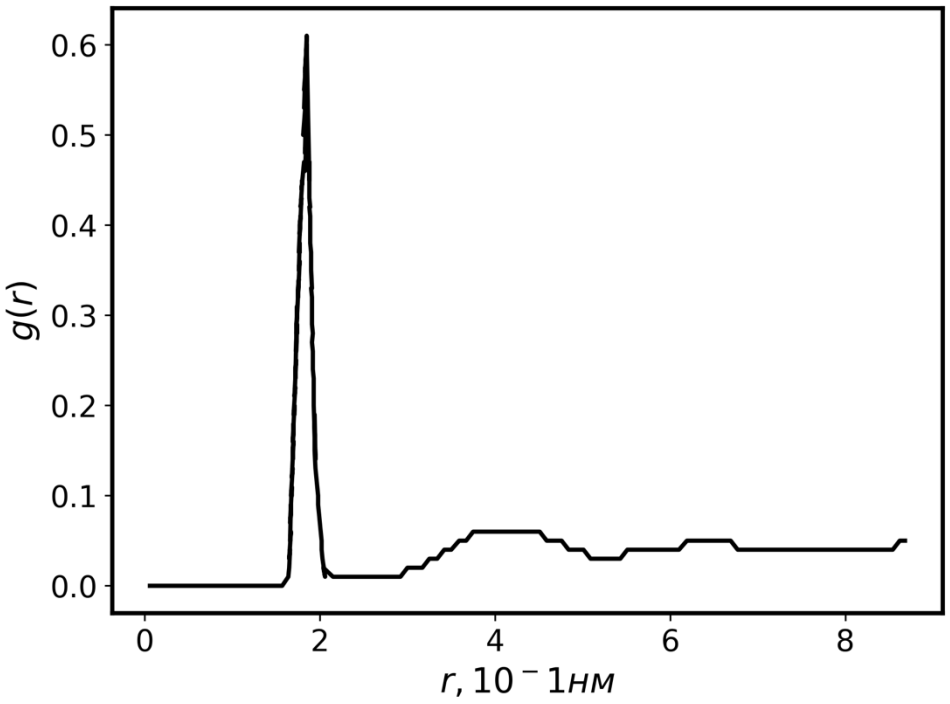


Рис. 4.1.4. *Функція радіального розподілу для пар O – Zn при 300 K.*

Виявлено ріст першого піку функції радіального розподілу зі збільшенням концентрації молекул O_2 в системі, що відповідає за збільшення кількості O – Zn пар.

Наші дослідження показують, що весь процес адсорбції можна розділити на два етапи, перший етап характеризується швидким ростом кількості адсорбованих молекул, другий - зростанням флуктуацій в зміні адсорбованих молекул на поверхні з часом. При цьому, більшому тиску газу в системі відповідає більша кількості молекул O_2, що дифундують в об'єм нанокластера *ZnO*, а кристалічна структура поверхні нанокластера *ZnO* стає аморфною.

4.2. Структура та фотолюмінесцентні властивості нанопорошкових металооксидів в газах

Аналіз структури і фазового аналізу нанопорошків проводилися на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4. Морфологія росту наночастинок визначалася згідно даними електронно-мікроскопічних знімків «на просвіт», одержаних з допомогою растрового чи електронного мікроскопа ПЭМ-125К. Згідно з рентгенодифракційними дослідженнями нанопорошки *ZnO* характеризуються кристалічну структуру вюрциту, а середній розмір досліджуваних нанопорошків становить 3÷100 нм. Розмір наночастинок також оцінювався за допомогою формули Шеррера:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta)} \rho(r) \tag{4.2.1}$$

де β – півширина піку відбитого від площини (110).

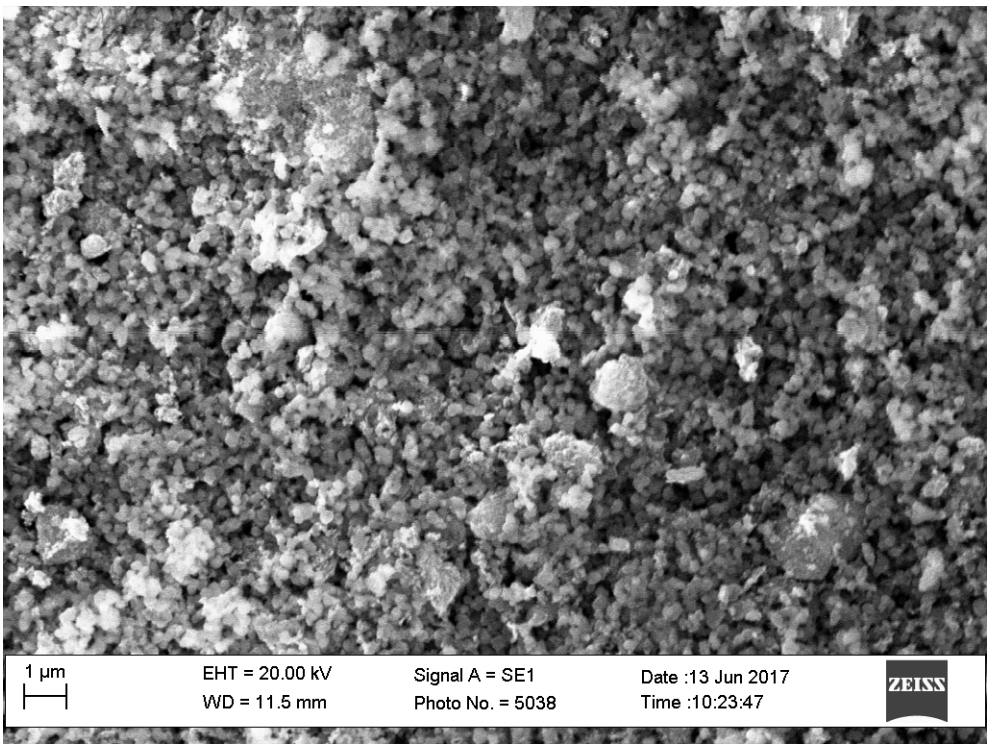


Рис. 4.2.1. *Растрове електронно-мікроскопічне зображення нанопорошкового ZnO.*

X-дифракційні спектри характеризувалися кристалічною структурою та відсутністю сторонніх фаз (рис. 4.2.1) [107]. Параметри ґратки складають a=0,324935 нм, c=0,52056 нм зі співвідношенням c/a=1,6021, об'єм комірки V=47,599 нм. При цьому, значення 2θ та sinT/1(max) становлять 109,0 та 0,528, відповідно. Електронно-мікроскопічні зображення вихідного та обробленого серією (n=5) імпульсів лазерного випромінювання (τ=50 нс, E_c=27,6 Дж/імпульс) зразків нанопрошку *ZnO* наведені на рис. 4.2.1. Як видно, при лазерній обробці має місце подрібнення конгломерованого нанопорошкового матеріалу, що є цінним для підвищення ефективної поверхні нанопорошку. Спектр X-променевої дифрактометрії вихідного нанопорошку *ZnO* зображений на рис. 4.2.2.

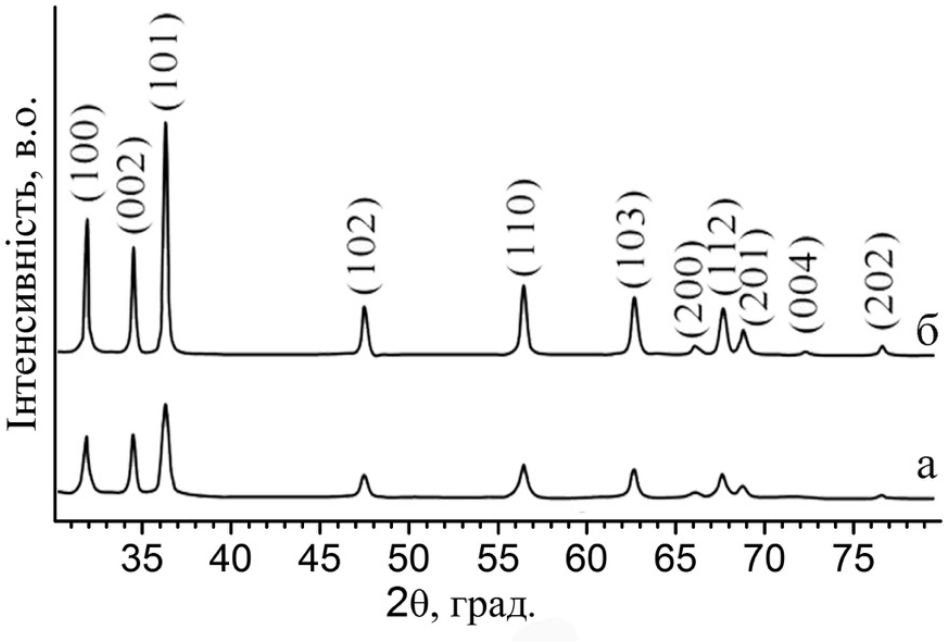


Рис. 4.2.2. *X-променеві дифрактограми нанопорошкового ZnO: а) вихідний; б) відпалений лазером на повітрі (E_i=0,23 Дж/см^2).*

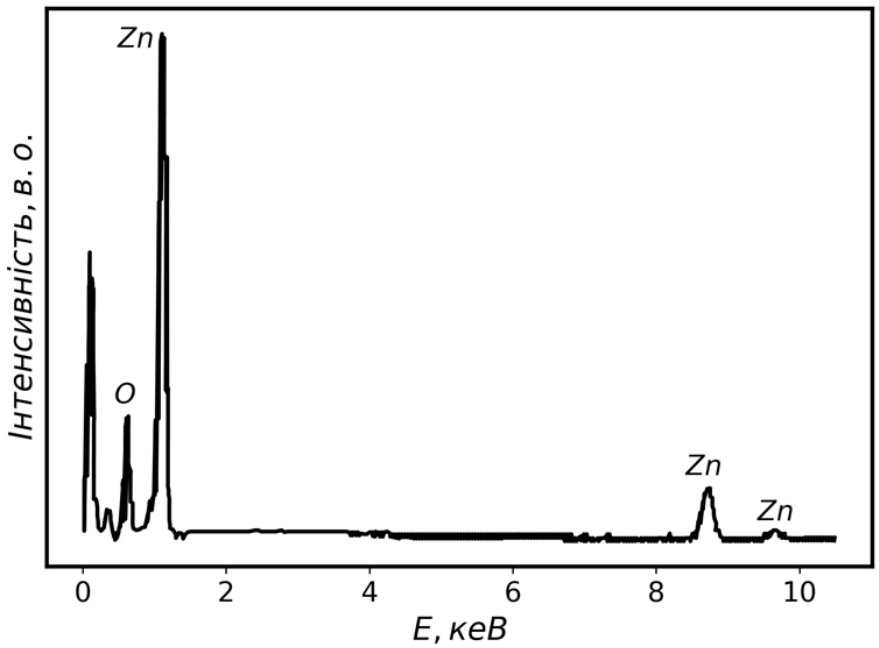


Рис. 4.2.3. *Енергодисперсійна характерисика нанопорошкового ZnO.*

На рис. 4.2.4 наведено зображення типової морфології поверхні одержаних зразків ZnO/TiO_2, дещо занижене значення розміру наночастинок виходячи з аналізу дифрактограм може бути пов'язано з наявністю механічних напружень в системі. Типовий діаметр одержуваних нанопорошків знаходиться в межах 30–100 нм. На рис. 4.2.5-4.2.6 представлені Х-променеві дифрактограми для TiO_2, SnO_2, ZnO/TiO_2 та ZnO/SnO_2. Х-променеві дифрактограми ZnO і TiO_2 демонструють піки характерні для цих хімічних сполук, зокрема, кристалічну структуру нанопорошкового ZnO з вираженою гексагональною фазою вюрциту з відсутністю сторонніх фаз і рутилову фазу для TiO_2. Дифракційні спектри для $ZnTiO_3$ та $ZnSnO_3$ виявляють дві серії дифракційних моделей, які відповідають хімічним сполукам ZnO, TiO_2 (зразок $ZnTiO_3$) та ZnO, SnO_2 (зразок $ZnSnO_3$). Тому, їх можна розглядати як суміші бінарних сполук ZnO і TiO_2 (SnO_2). Було виявлено піки, які відповідають елементам Zn, Ti (Sn) та O у енергодисперсійному спектрі нанопорошків (рис. 4.2.7).

Не виявлено піків, що відповідають домішкам та стороннім фазам.

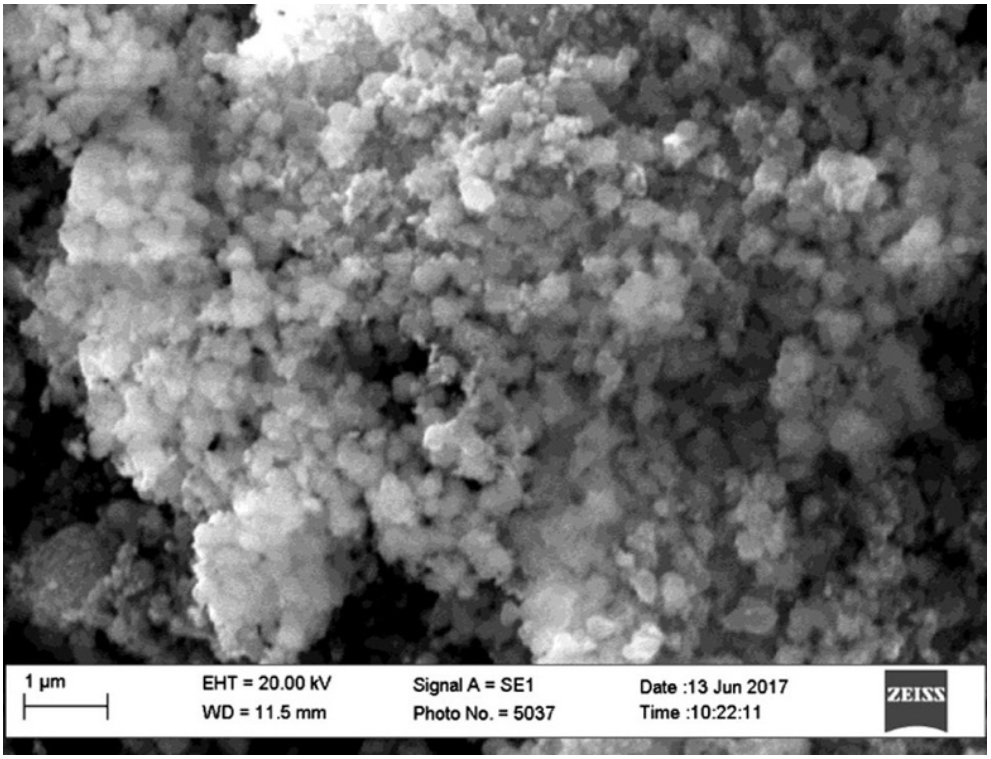


Рис. 4.2.4. *Растрове електронно-мікроскопічне зображення нанопорошкового ZnO/TiO_2.*

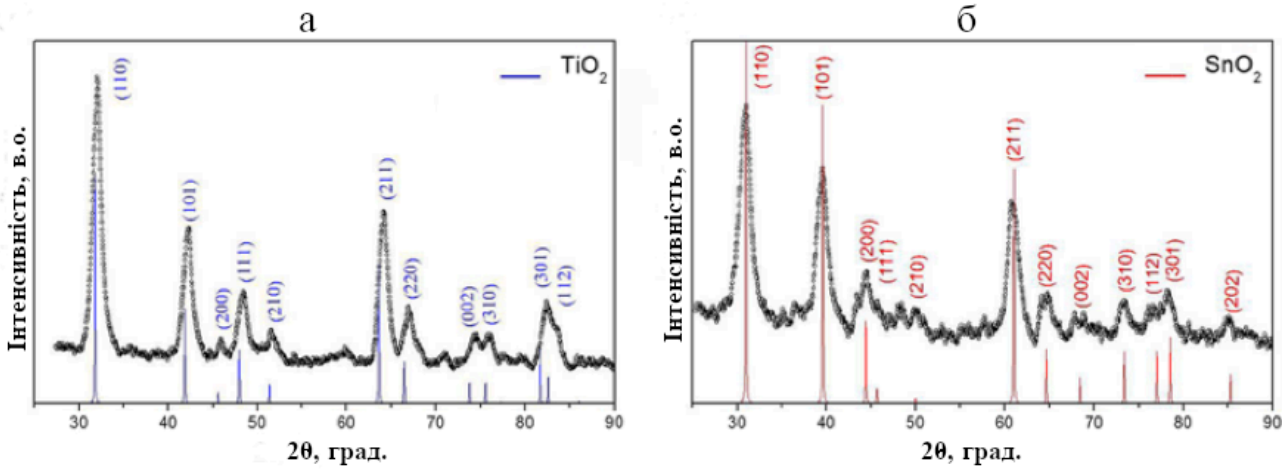


Рис. 4.2.5. *Х-променеві дифрактограми нанопорошкових металооксидів: а)TiO_2; б) SnO_2.*

Розміри наночастинок та значення їх параметрів ґратки наведені в таблиці 4.2.1.

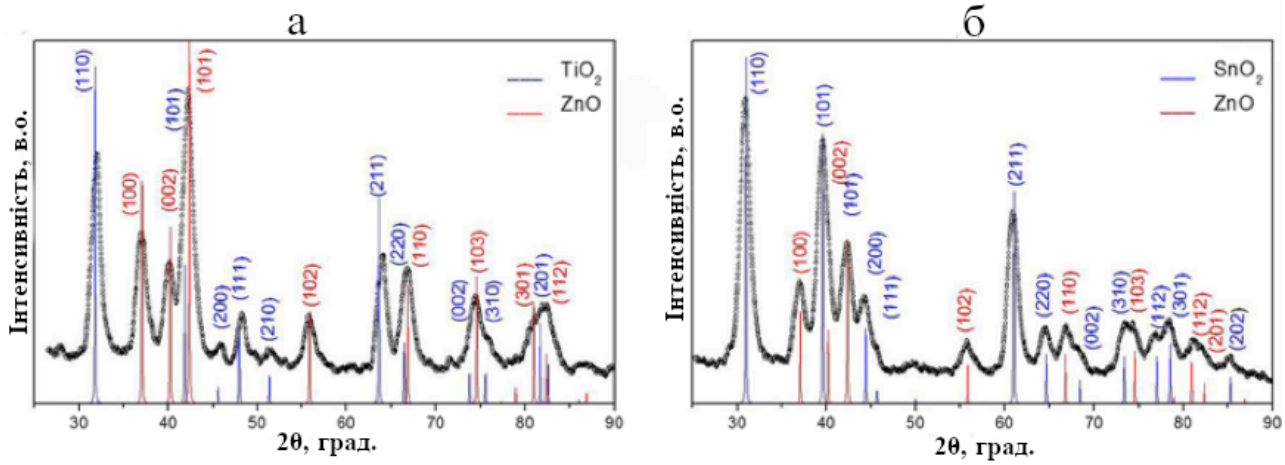


Рис. 4.2.6. *Х-променеві дифрактограми нанопорошкових металооксидів: а) ZnO/TiO_2; б) ZnO/SnO_2.*

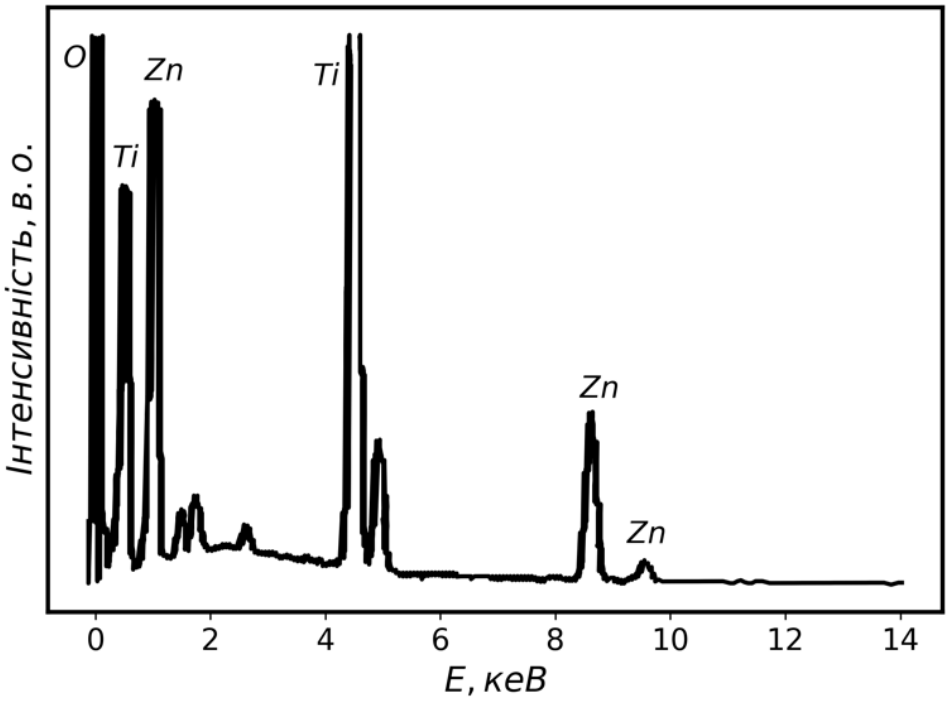


Рис. 4.2.7. *Енергодисперсійна характерисика нанопорошкового ZnO/TiO_2.*

Таблиця 4.2.1.

Порівняльне значення параметрів структури синтезованих нанопорошків

Нанопорошок	**Фази**	**Параметри ґратки**	**Розміри наночастинок (нм)**
TiO_2	TiO_2	a=0,45892±0,00034 c=0,295930±0,00027	16,8 ± 1,7
SnO_2	SnO_2	a=0,47361±0,00046 c=0,31882±0,00048	32,3 ± 3,2
ZnO/TiO_2	ZnO, TiO_2	a=0,46178±0,00024 c=0,29814±0,00019	25,8 ± 2,7
ZnO/SnO_2	ZnO, SnO_2	a=0,47356±0,00043 c=0,31874±0,00034	31,2 ± 3,1

Вибрані нами для дослідження нанопорошки є добрими люмінофорами та характеризуються високою адсорбційною здатністю до переважної більшості газів. Характер спаду інтенсивності свічення з часом для внутрізонної люмінесценції, що має місце у нашому випадку, описується як:

$$I(t) = I_0 \left[1 + (I_0\gamma)^{\frac{1}{2}} t\right]^{-2} \tag{4.2.2}$$

де γ - коефіцієнт рекомбінації

Газосенсорні характеристики нанопорошкових матеріалів визначаються їх родом та типами адсорбованих газів. Як відомо, поява на поверхні хемосорбованих частинок приводить до заряджання її поверхні, а тому, центри свічення виявляються в електричному полі поверхневих зарядів. Відомий також, люмінесцентний ефект поля [112], що має місце при накладанні електричного поля на люмінофор в процесі чого змінюється яскравість люмінесценції. Цей ефект нами спостерігався для

нанопрошкового *ZnO*, де вплив адсорбції на люмінесценцію для донорних і акцепторних частинок різний. Адсорбовані частинки можуть виконувати функції поверхневих центрів рекомбінації, які можуть бути випромінювальними і супроводжуватися виникненням нової смуги люмінесценції, як це має місце і при лазерному відпалі. Інтенсивність основної смуги при цьому може послаблюватися.

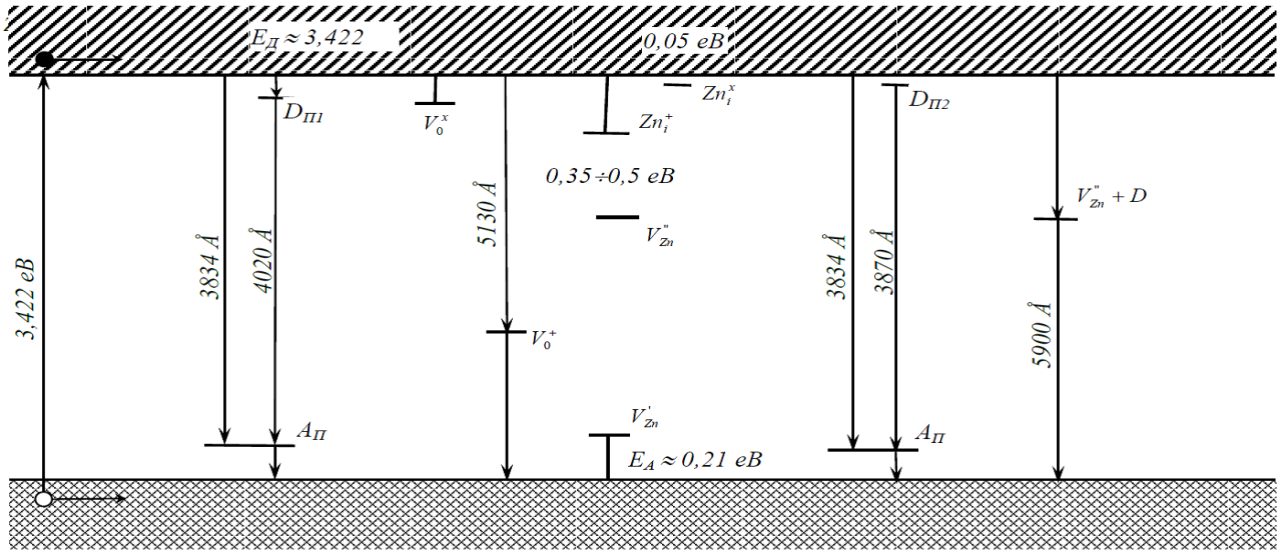


Рис. 4.2.8. *Схема електронних переходів для власнодефектного ZnO.*

Здійснено цикл робіт по аналізу впливу адсорбції молекулярних газів O_2, H_2, N_2, CO і CO_2 на зміну інтенсивності фотолюмінесценції нанопорошкових металооксидів на основі ZnO, TiO_2, SnO_2, в т.ч. лазерно-модифікованих та поверхнево-легованих домішками. Виявлено інтенсивні смуги в ультрафіолетовій ($\lambda_{макс}$=385 нм) та у видимій областях спектру ($\lambda_{макс}$=525 нм) фотолюмінесценції нанопорошкового *ZnO* при кімнатній температурі. Пік в ультрафіолетовій області спектру випромінювання відповідає екситонній люмінесценції оксиду цинку за кімнатної температури. Інтенсивність крайового свічення значно вища, ніж інтенсивність власнодефектного зеленого свічення при кімнатній температурі, що свідчить про високий ступінь кристалічності наночастинок *ZnO* і невелику кількості власних дефектів. Характер видимої області спектру фотолюмінесценції нанопорошкових металооксидів *ZnO* визначається власнодефектною структурою

(рис. 4.2.8) матеріалу та залежить від технологічних параметрів одержання даних нанопорошків.

Закономірності формування спектрів фотолюмінесценції *ZnO* в різних газових середовищах (рис. 4.2.9) визначаються характером зміни поверхневих адсорбційних електронних станів в них, виходячи з наявної власнодефектної структури в них. Виявлено, що напуск кисню в реакційну камеру ($P_{O2}=10^{-5}$-10^{2} Па) веде до гасіння чи підсилення інтенсивності люмінесценції в залежності від характеристик власнодефектної структури матеріалу (рис. 4.2.8). Характер одержаних спектральних характеристик фотолюмінесценції нанопорошкового *ZnO* в процесі введенн газу O_2 свідчить про складний механізм люмінесценції при адсорбції кисню. Проведені експериментальні дослідження особливостей фотолюмінесценції як вихідного нанопорошкового *ZnO* (d~40÷60 нм), так і легованого домішками *Cu*, *Sn*, *Pt*, *Au*, *Ag*, *Ni* та встановлено високу чутливість сформованих нанопорошкових металооксидів до адсорбції газів (рис. 4.2.9-4.2.12).

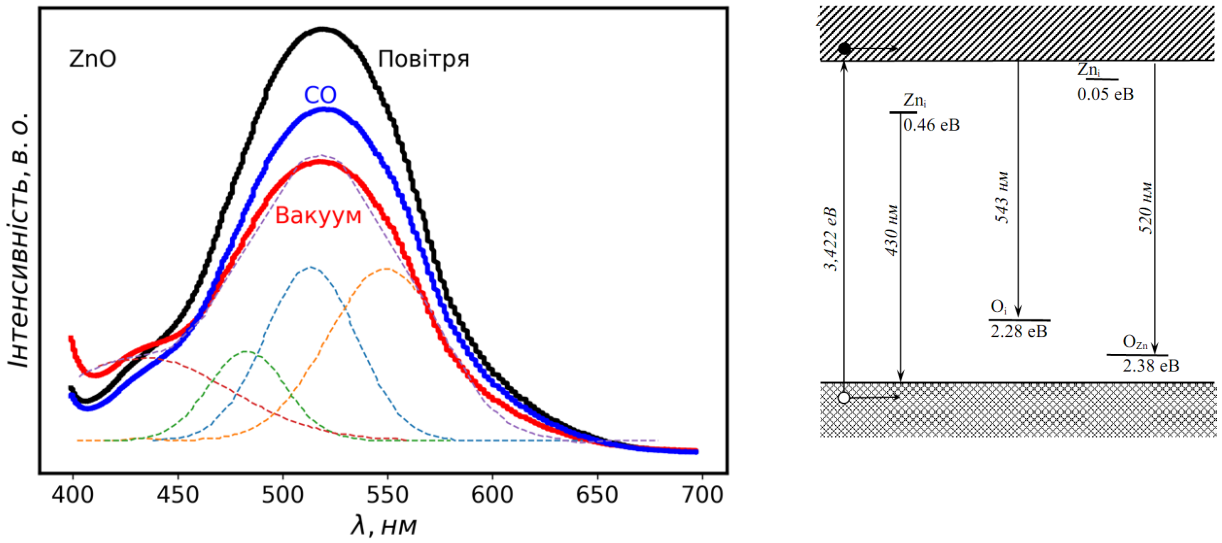


Рис. 4.2.9. *Фотолюмінесцентне свічення ZnO в різних газових середовищах.*

В процесі адсорбції молекул водню можливими центрами хемосорбції атомів водню на *ZnO* є ґраткові йони кисню з утворенням *OH* – груп [113] і додаткових електронів в зоні провідності за реакцією

$$O^{2-}+H \rightarrow OH^{-}+e,$$

а це може зумовлювати ріст інтенсивності люмінесценції. В свою чергу, центрами адсорбції можуть бути міжвузлові йони цинку з протіканням реакції

$$Zn^{+}+e+H \rightarrow ZnH,$$

що призводить до падіння інтенсивності люмінесценції. А тому, характер природи центру адсорбції визначає формування двох типів поверхневих станів, одне з яких є донором, а інше - акцептором електронів, що, очевидно, і визначає характер зміни інтенсивності свічення *ZnO* в атмосфері водню.

Характер фотолюмінесцентного свічення нанопорошкового *ZnO:Sn*, наведений на рис. 4.2.10. Компоненти металічного олова займають позиції на поверхні наногранул *ZnO* у вигляді металічних чи окисних формувань зі здатністю входити в структуру *ZnO* з формуванням твердого розчину. У цьому випадку, спостерігається більш значна зміна інтенсивності спектру у синій області спектру (~430 нм), що визначається високою адсорбційною здатністю SnO_2.

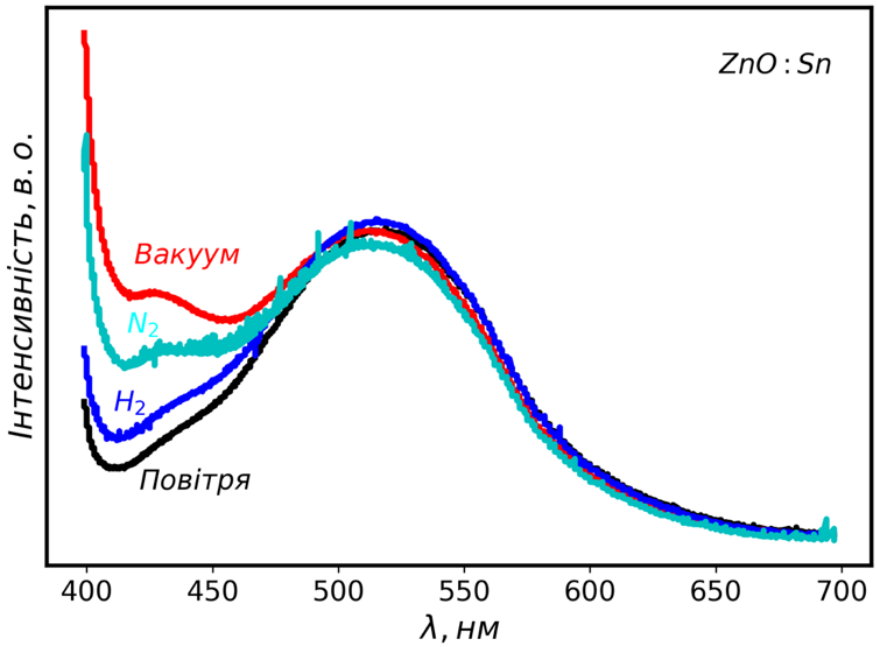


Рис. 4.2.10. *Фотолюмінесцентне свічення нанопорошкового ZnO:Sn в різних газових середовищах.*

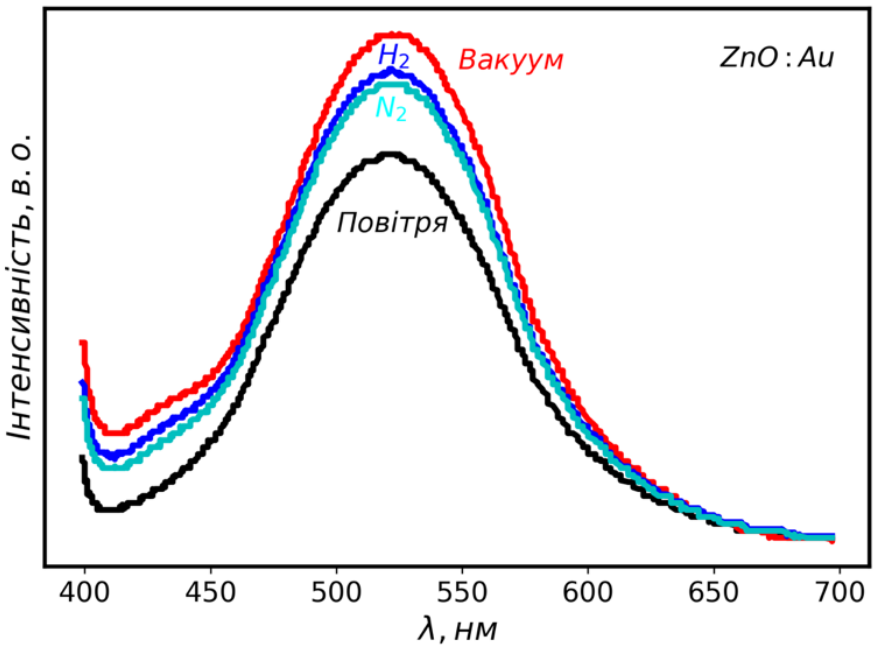


Рис. 4.2.11. *Фотолюмінесцентне свічення нанопорошкового ZnO:Au в різних газових середовищах.*

Поверхневе легування нанопорошкового *ZnO* благородними металами, зокрема, *Pt*, *Au* дає змогу значно підвищити селективність та газочутливість, зокрема, при детектуванні водню рис. 4.2.11-4.2.12. Характер фотолюмінесцентного свічення нанопорошкового *ZnO* легованого *Pt* в різних газових середовищах наведені на рис. 4.2.12. Тут спектр свічення визначається в основному добре розвиненою власнодефектною та домішковою структурами. Характер зміни люмінесценції при адсорбції газів для донорних і акцепторних частинок різний, оскільки, адсорбовані частинки газу стають поверхневими центрами випромінювання, що веде до виникнення відповідних смуг люмінесценції.

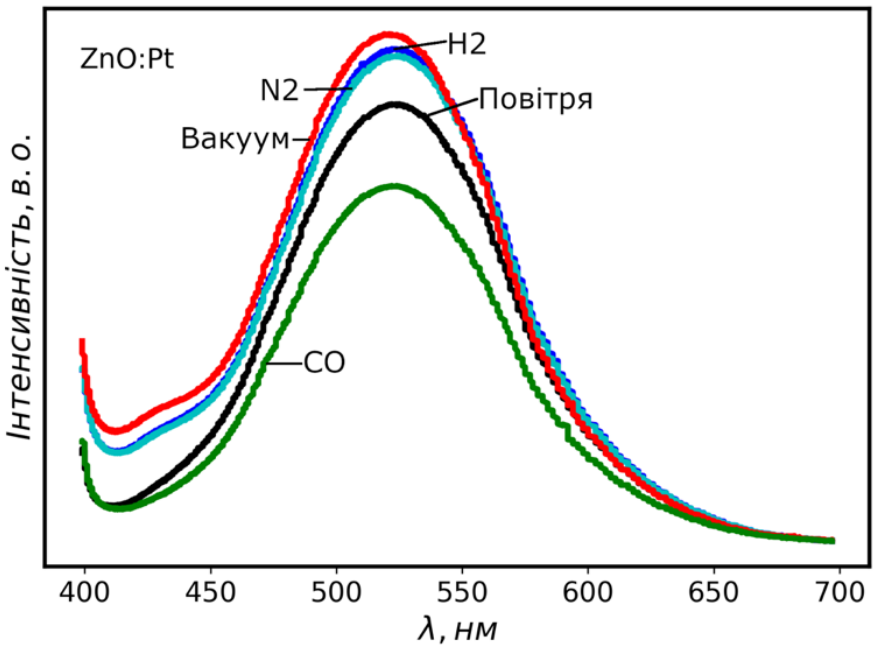


Рис. 4.2.12. *Фотолюмінесцентне свічення нанопорошкового ZnO:Pt в різних газових середовищах.*

Для розуміння ефекту впливу платинового покриття на чутливість до кисню нанопорошкового *ZnO:Pt*, розглянемо спочатку механізм чутливості без платинового покриття. Загальновідомо, що збіднений шар має ключову роль в адсорбційних механізмах. Виникнення збідненого шару здійснюється у відповідності з наявними кисневими вакансіями в *ZnO*, які можуть бути пастками для захоплення молекул кисню. Як правило, збільшення товщини збідненого шару призводить до зростання елекроопору шару *ZnO*. Для підвищення чутливості наночастинок *ZnO* до газів відновників, зокрема *CO*, є ріст кількості захоплених електронів від адсорбованого кисню і, таким чином, отримання більш збідненого шару а, отже, максимальну зміну люмінесценції. Наявне при цьому підвищення чутливості наночастинок *ZnO* до кисню пов'язується з двома ефектами, а саме, електронної сенсибілізації і наслідком ефекту дії *Pt* на поверхні металоокисного *ZnO*.

Характер структури молекулярних орбіталей *CO* такий, при якому може реалізуватися зміна електронної густини як від молекули *CO* на вільні орбіталі *Zn*, так і, навпаки, з d-орбіталей *Zn* на вільні ослаблені орбіталі *CO*. Молекули *CO* на поверхні *ZnO* реагують з адсорбованим чи ґратковим киснем, з формуванням молекул CO_2. Однак, для здійснення такого механізму необхідно подолати певну енергію активації і, як показано в роботі [114], мінімальна енергія активації буде реалізуватися у випадку, якщо в якості окислювальної частинки розглядати іон кисню, що адсорбований на поверхні *PtO*. Тут, наявність вакансії кисню в структурі *PtO*, яка знаходиться безпосередньо близько від іону кисню призводить до додаткового зниження енергії активації. А тому, необхідне відновлення центрів окиснення у вигляді заповнення сформованих в результаті відновлення адсорбційних центрів або ґраткових кисневих вакансій на поверхні частково окиснених кластерів *Pt*. Наведений характер процесу може частково протікати із-за рахунок явища так званого «зворотного спілловера», де має місце перенесення адсорбованих електрофільних форм кисню на кластери *Pt,* що на поверхні *ZnO*.

Зміна енергії поверхневих рівнів в простих окисних металах можна представити на основі різниці симетрій іону на поверхні і в об’ємі кристала [115]. Донорний поверхневий рівень, при цьому, знаходиться на відстані E_d нижче зони провідності (відповідно акцепторний рівень вище валентної зони):

$$E_d = \frac{(I-\beta)E_g}{2} \tag{4.2.3}$$

де E_g – ширина забороненої зони; $\beta=(\Gamma-\mu)/(1-\mu)$; $\Gamma=M_s/M_v$ – співвідношення поверхневої і об’ємної сталих Маделунга, що визначають геометрію розміщення іонів в кристалі; $\mu=(1-A)/(2ZM_{ve})$; I – потенціал іонізації металу; A – спорідненість до електрону неметалу; Z – валентність; e – заряд електрона. Нехтуючи величиною

μ прийнято що $\beta=M_s/M_v$. Де положення поверхневого рівня та його глибина пропорційна забороненій зоні E_g, що і підтверджується експериментально [116].

При свіченні нанопорошкового SnO_2 спостерігається широка смуга фотолюмінесцентного свічення у видимій області спектру (420-650 (нм)) (рис. 4.2.13), яка характеризується дефектною структурою у підґратці кисню в матеріалі та поверхневими дефектами структури, що спостерігаються при цьому.

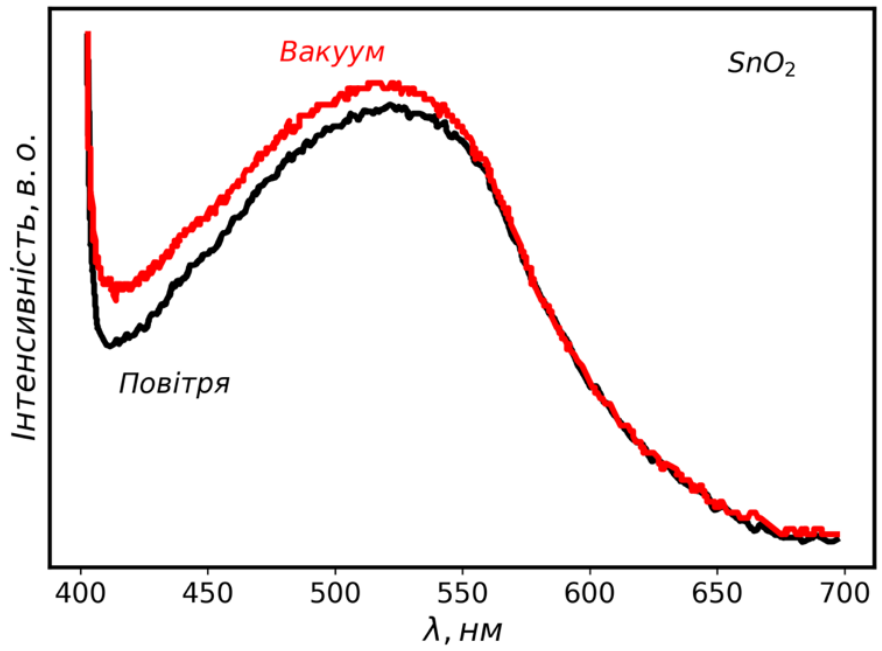


Рис. 4.2.13. *Фотолюмінесцентне свічення нанопорошкового SnO_2 у вакуумі та на повітрі.*

При свіченні нанопорошкового TiO_2 (рутилова фаза) спостерігається широка смуга фотолюмінесцентного свічення у видимій області спектру (420-650 (нм)) (рис. 4.2.14), яка характеризується дефектною структурою у підґратці кисню в матеріалі та поверхневими дефектами структури, що спостерігаються при цьому.

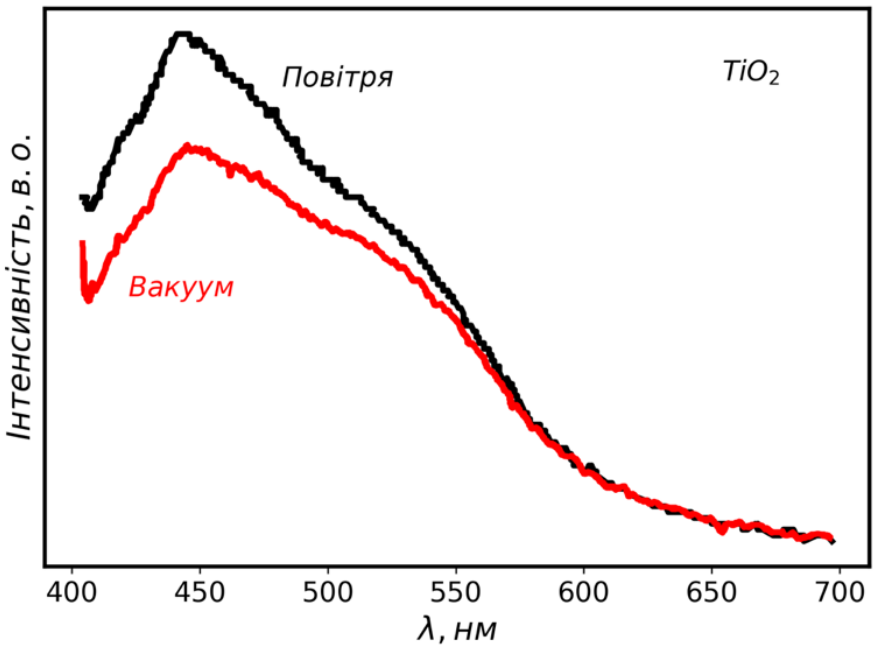


Рис. 4.2.14. *Фотолюмінесцентне свічення нанопорошків TiO_2 у вакуумі та на повітрі.*

З метою підвищення селективності газоаналізу були проведені дослідження по вивченню характеру свічення нанопорошкового TiO_2 в міру зміни енергії збудження. Шляхом зміни енергії збудження можна збуджувати різні електронні стани, в тому числі поверхневі, що є цінним для ефективного газоаналізу. Встановлено, що для нанопорошкового TiO_2 спектр фотолюмінесценції характеризується ростом інтенсивності свічення (λ=350-700 (нм)) в міру збільшення довжини хвилі збудження (λ=265-405(нм)) без помітної зміни характеру самого спектра свічення (рис. 4.2.15). Інтенсивність люмінесцентного свічення в максимумах λ=438 і 470 нм з ростом довжини хвилі збудження (λ=250-375 нм) плавно зростає з подальшим проявом резонансів свічення в області фундаментального поглинання матеріалу.

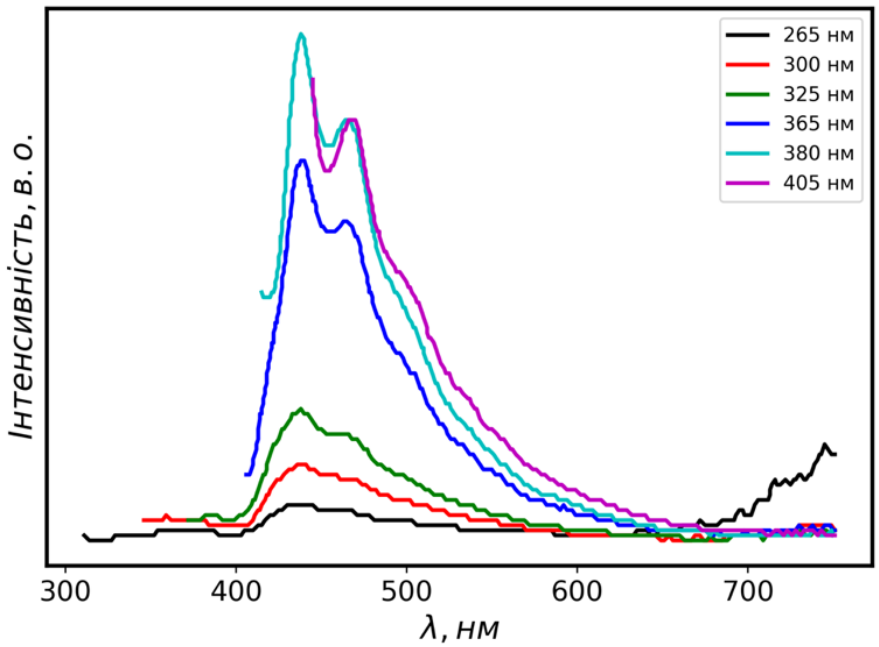


Рис. 4.2.15. *Характер свічення нанопорошкового TiO_2 при зміні енергії збудження.*

Зміна технологічних умов одержання зумовлює формування власнодефектної структури *ZnO* з надлишком кисню або його вакансіями. При цьому, головною причиною зеленої люмінесценції є рекомбінація електронів на кисневих вакансіях [117-119]. Чинником гасіння люмінесценції, поряд з захопленням електронів адсорбованими молекулами, є дифузія кисню в приповерхневий шар *ZnO* і заповнення кисневих вакансій, тобто, зменшення числа центрів свічення при дифузії кисню в об'ємі наногранули. Активне відновлення інтенсивності люмінесценції при знижені тиску кисню узгоджується з останнім припущенням. При цьому, кисень гасить в основному зелену люмінесценцію ($\lambda_{макс}$=510 нм) і не гасить оранжеву, оскільки остання характеризується надлишковим міжвузловим киснем.

З метою підвищення чутливості сенсора досить перспективним виявилося створення локалізованої системи розділу між матеріалами з різними електронними властивостями, якими є, зокрема, створені нами наносистеми наноструктур *Zn*—

ZnO типу «ядро—оболонка» [107]. У таких гетеросистемах хемосорбційні явища компонент газу характеризують висоту енергетичного бар'єру для носіїв заряду на гетерограниці нанокристалічної системи, що веде до реалізації підвищеної (до одного порядку і більше) газової чутливості у порівнянні зі звичайним *ZnO* (рис. 4.2.16). В свою чергу, відповідний вибір структури, різновиду адсорбента та його розмірів також дозволяє проводити селективну адсорбцію активних газових частинок.

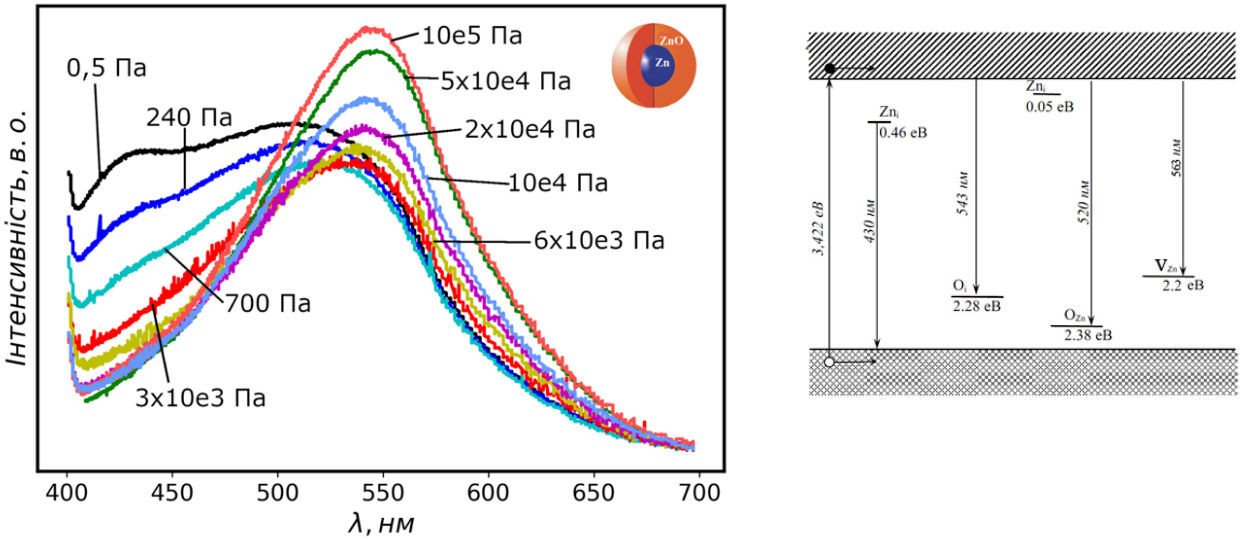


Рис. 4.2.16. *Спектри фотолюмінесценції наноструктур Zn—ZnO типу «ядро—оболонка» при різних тисках повітря.*

У експериментально створених нами гетероструктурах типу «ядро-оболонка» спостерігався аномальний ріст квантової ефективності люмінесценції. Шляхом зміни в структурі «ядро-оболонка» розміру ядра та товщини оболонки можна керувати процесом розділення заряду і модифікувати спектральне положення оптичного переходу. В свою чергу, неузгодженість параметрів ґратки гетероконтакту «ядро-оболонка» призводить до внутрішніх механічних напружень та деформацій (стиску оболонки *ZnO*), оскільки, параметри ґратки *ZnO* і *Zn* є різними, що теж впливає на електронну структуру системи.

Вивчені фотолюмінесцентні властивості (рис. 4.2.17-4.2.20) складних нанопорошків ZnO/TiO_2, ZnO/SnO_2, $Zn_2SiO_4:Mn$ та $Zn_2SiO_4:Ti$ в різних газових середовищах для використання їх при детектуванні газів. Встановлено, що зміна складу навколишнього газу призводить до значних змін інтенсивності спектру фотолюмінесценції та його деформації. Аналіз одержаних спектральних характеристик фотолюмінесценції на повітрі та у вакуумі свідчать про складний механізм люмінесценції при адсорбції газів, що визначається характером власнодефектної структури матеріалу та типом легуючої домішки в ньому. Фотолюмінесцентний спектр ZnO/SnO_2 складається з двох основних видимих смуг випромінювання - синьої смуги свічення (λ=460 нм) та інтенсивної жовтої смуги (λ=550 нм). Десорбція кисню з поверхні нанопорошку призводить до гасіння жовтої фотолюмінесценції, але не впливає на синю смугу.

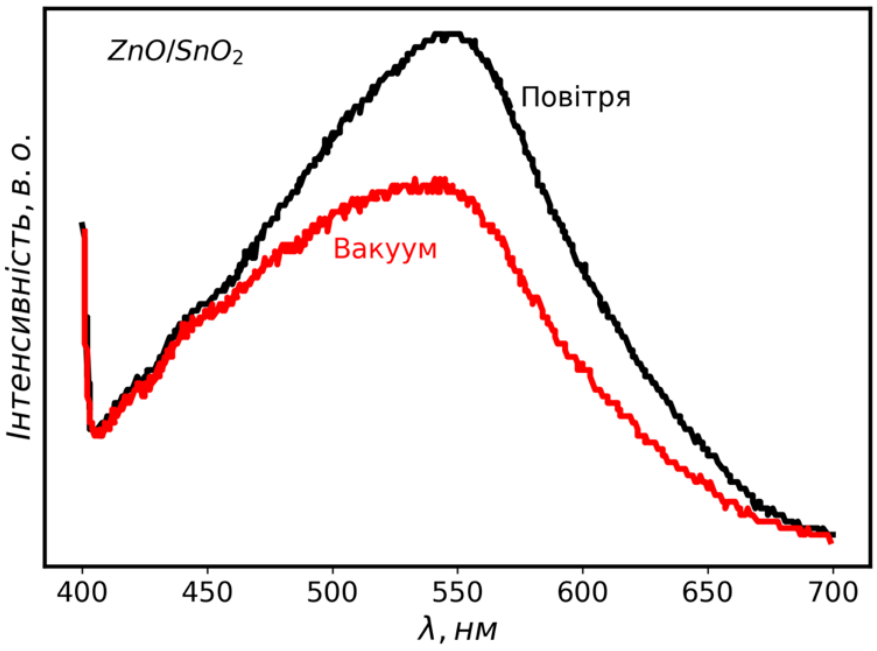


Рис. 4.2.17. *Спектри фотолюмінесценції ZnO/SnO_2 у вакуумі та на повітрі.*

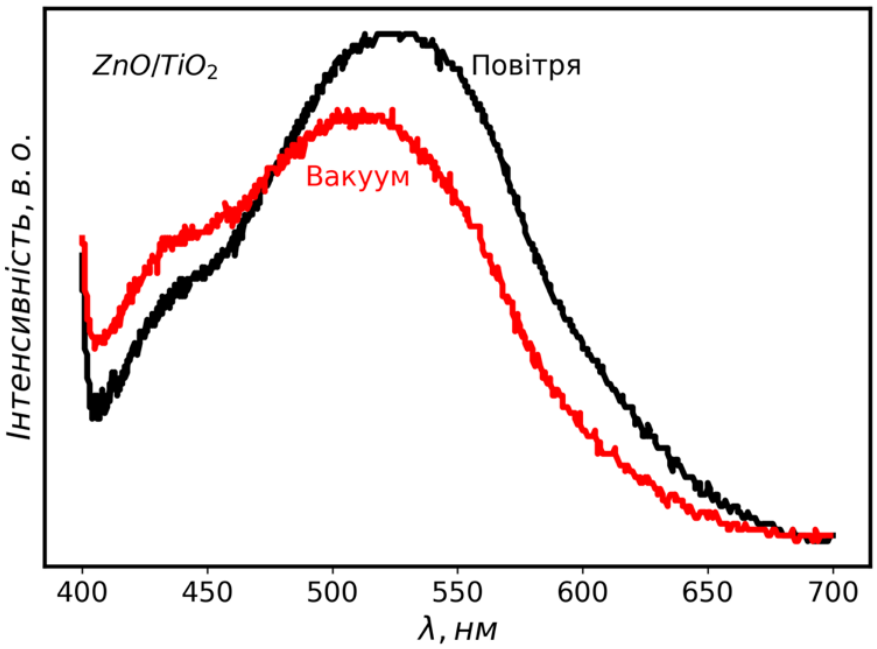


Рис. 4.2.18. *Спектри фотолюмінесценції ZnO/TiO_2 у вакуумі та на повітрі.*

Найбільш значні зміни у фотолюмінесцентном у спектрі спостерігалися для змішаних нанопорошків *ZnO/TiO_2*. Це, очевидно, є результатом, як перерозподілу існуючих центрів люмінесценції та появи нових адсорбційних центрів люмінесценції на поверхні нанопорошків, так і каталітичних процесів. Фотолюмінесцентний спектр змішаних нанопорошків *ZnO/TiO_2* наведений на рис. 4.2.18. Видно, що при збудженні λ=365 нм спостерігається серія емісійних смуг, що змінюється від ультрафіолетової до зеленої області, а основні смуги зосереджуються при 430 та 525 нм. Десорбція газу з поверхні нанопорошку призводить до гасіння піку 525 нм та збільшення смуги 430 нм. Спостережуваний ефект може бути зумовлений нестехіометрією, що утворюється дефіцитом кисню в системі. Менш інтенсивний пік фотолюмінесценції при 412 нм пояснюється радіаційною рекомбінацією фотогенерованої дірки з електроном, що займає вакансію кисню; смуга, при 525 нм, відповідає рекомбінації делокалізованого електрона, близького до зони провідності, з однозарядною вакансією кисню.

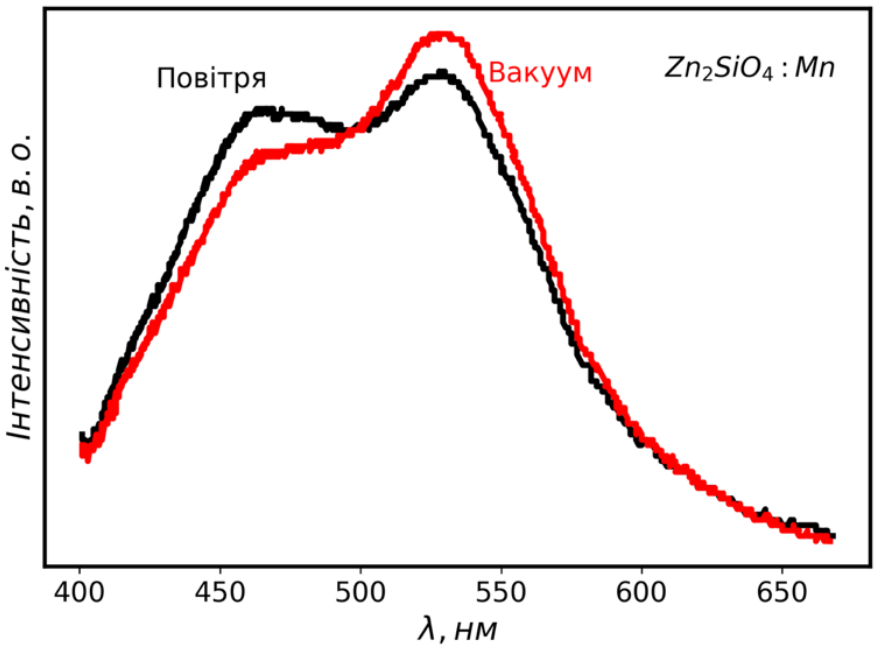


Рис. 4.2.19. *Спектри фотолюмінесценції Zn_2SiO_4 легованими Mn у вакуумі та на повітрі.*

Нанопорошкові матеріали на основі Zn_2SiO_4 характеризуються яскраво вираженими фотолюмінесцентними властивостями. Спектри фотолюмінесценції Zn_2SiO_4:*Mn* при збудженні λ=365 нм наведені на рис. 4.2.19. На рисунку зображенні два інтенсивні піки свічення, з довжиною хвилі в околі 465 та 528 нм. Перший пік, що відповідає 465 нм, зумовлений дефектами у цинковій підґратці і є типовим для поверхневих дефектів *ZnO*. Спектри фотолюмінесценції нанопорошкового Zn_2SiO4:*Ti* у вакуумі та атмосфері повітря, наведені на рис. 4.2.20. Видно, що інтенсивність свічення, що лежить в околі 485 нм, є помітно чутливою до тиску повітря.

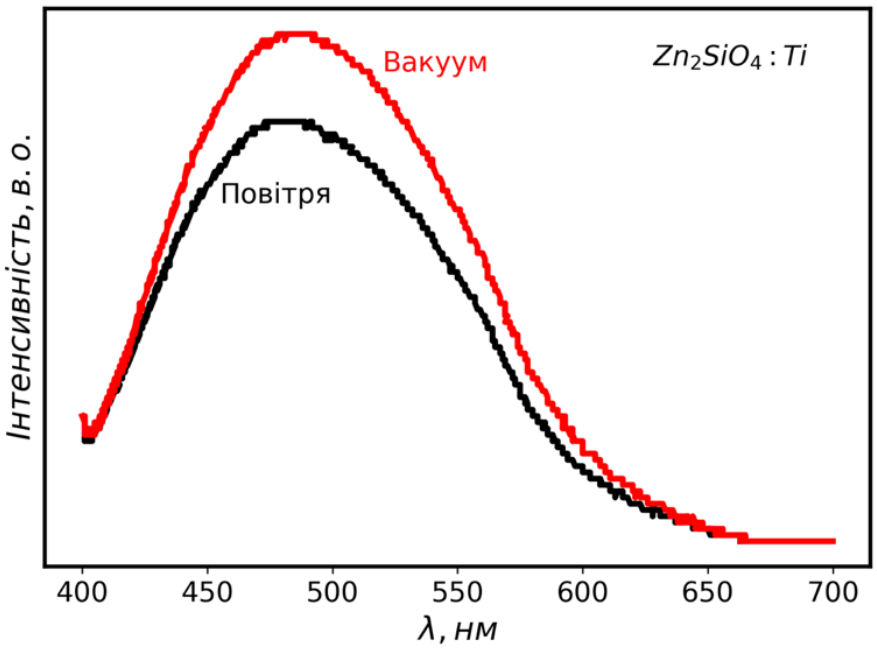


Рис. 4.2.20. *Спектри фотолюмінесценції Zn_2SiO_4 легованими Ti у вакуумі та на повітрі.*

4.3. Вплив поверхневого легування на газочутливість нанопорошкових металооксидів

Поверхня *ZnO* володіє високою адсорбційною та реакційною здатностями, що зумовлено її розвиненою власно дефектною структурою. Однак, широкий спектр адсорбційних центрів зумовлює низьку селективність матеріалу, що викликає необхідність пошуку шляхів її підвищення. Складність селективного детектування зумовлена, зокрема, схожим механізмом взаємодії всіх газів відновлювачів з поверхнею *ZnO*. Чутливість металооксидів до природи і концентрації адсорбованих молекул значною мірою залежить від мікроструктури поверхні, яка може бути модифікована як шляхом лазерного відпалу, так і формуванням складних гетерогенних систем, зокрема, метал- напівпровідник типу «ядро-оболонка». Для запобігання хімічної взаємодії компонентів, що може призвести до формування твердих розчинів чи хімічних сполук, модифікація поверхні *ZnO* може бути здійснена металами платинової групи, які суттєво впливають на електронні та

каталітичні властивості металооксидів при майже повній відсутності здатності до окиснення самих металів.

Поверхневе легування благородними металами (*Au*, *Ag*) напівпровідникового *ZnO* сприяє розриву його ковалентних зв'язків та виявляє каталітичну дію на процес наступного окиснення. Як відомо [121], тут має місце низькотемпературне змішування атомів напівпровідника з металом та екранування вільними електронами металу валентних зв'язків атомів напівпровідника, в результаті чого зв'язки послаблюються і розриваються, а атоми напівпровідника формують, при цьому, зв'язки з атомами металу та конденсованого газу. В процесі такого легування можуть формуватися донорно-акцепторні пари, перехід носіїв в яких викликає відповідну люмінесценцію.

В цілому, для легованої та реальної поверхонь характерним є наявність розвиненої структури поверхневих електронних станів, що дає підстави розглядати їх як невпорядковані системи [122]. В таких системах в забороненій зоні існує низка квазінеперервно розміщених електронних рівнів та локалізованих електронних станів (т.з. флуктуаційних рівнів). Такі рівні виникають, зокрема, на поверхні при формуванні зв'язків між металом і напівпровідником в процесі зародження і формування острівків металу при напиленні плівки на поверхню нанопорошку. Лазерне напилення металічної плівки, що характеризується великою кількістю центрів зародження острівків, сприяє формуванню цілої низки локалізованих електронних станів, які можуть служити, зокрема, і рекомбінаційними центрами.

На сьогоднішній день існує декілька основних шляхів покращення селективності це, зокрема, використання каталізаторів; використання нагріву і його контроль; використання поверхневого легування; використання фільтрів. Як було нами встановлено, використання нагріву для нанопорошкового *ZnO* не є ефективним чинником із-за інтенсивних процесів гасіння люмінесценції в інтервалі температур більше 120ºС. Ефективними є фільтри, що мають прозорість лише для детектованих частинок. Це, зокрема, платинові чи паладієві плівки, що є

проникаючими для водню [123], цирконієві – для кисню [124]. Однак, фільтри хоч і є найбільш прямим і простим шляхом досягнення селективності, але лише для обмеженого числа газових компонент. Використовують також цеоліти для поглинання багатьох газів та виявлення необхідних компонент [125].

Використання каталізаторів, що нанесені на поверхню матеріалу у вигляді дрібнодисперсної фази, як відомо [126], веде не тільки до росту заданої селективності, але й збільшення чутливості сенсора по відношенню до вибраного газу. Характер і механізм впливу нанесених каталізаторів на величину і параметри адсорбційного відклику сенсора, а також його селективності пов'язується зі спілловер-ефектом, який пов'язаний зі зміною рівня Фермі напівпровідника адсорбента. Вплив нанесених каталізаторів на чутливість і селективність напівпровідникового сенсора може також проявлятися і через адсорбційні зміни характеристик області просторового заряду, що розміщена безпосередньо під контактом каталітична металічна домішка – напівпровідник. Процеси, що мають місце при адсорбції на металічних домішках викликають зміни в електронній підсистемі та змін в характеристиках бар'єру Шоткі, що проявляється в зміні концентрації вільних носіїв в області просторового заряду, що беруть участь в люмінесцентних процесах.

Легування нанопорошкового *ZnO* платиною та золотом дає змогу підвищити газочутливість та селективність. Введення в поверхню нанопорошкового *ZnO* *Pt*, *Au* веде до формуванням частково окислених металічних кластерів на поверхні. Ці металічні кластери також можуть входити в структуру *ZnO* з формуванням твердого розчину. Легування даними матеріалами особливо актуально для детектування водню, селективність якого проявляється із-за окислення інших газів відновлювачів, зокрема окису вуглецю на платинових кластерах. Кластери золота на поверхні наногранул *ZnO* проявляють також каталітичну здатність, де має місце взаємодія адсорбованого кисню з кластерами золота.

Сенсорна чутливість *ZnO* наночастинок до і після осадження *Pt* зображана на рис. 4.3.1. Відомо, що збіднений шар відіграє ключову роль у механізмі чутливості. При цьому, збідненій шар характеризується існуючими кисневими вакансиями *ZnO*. Як правило, збільшення товщини збідненого шару призводить до зниження концентрації носіїв заряду шару *ZnO*. Для підвищення чутливості наночастинок *ZnO* до газів відновників, зокрема, *CO*, є ріст кількості захоплених електронів від адсорбованого кисню і, таким чином, отримання активного збідненого шару, що веде до максимальної зміни світіння.

Спостережуване підвищення чутливості *ZnO* наночастинок до кисню, ймовірно, викликано поєднанням двох ефектів, а саме електронної сенсибілізації і наслідком ефекту дії *Pt* на поверхні металооксидного *ZnO*.

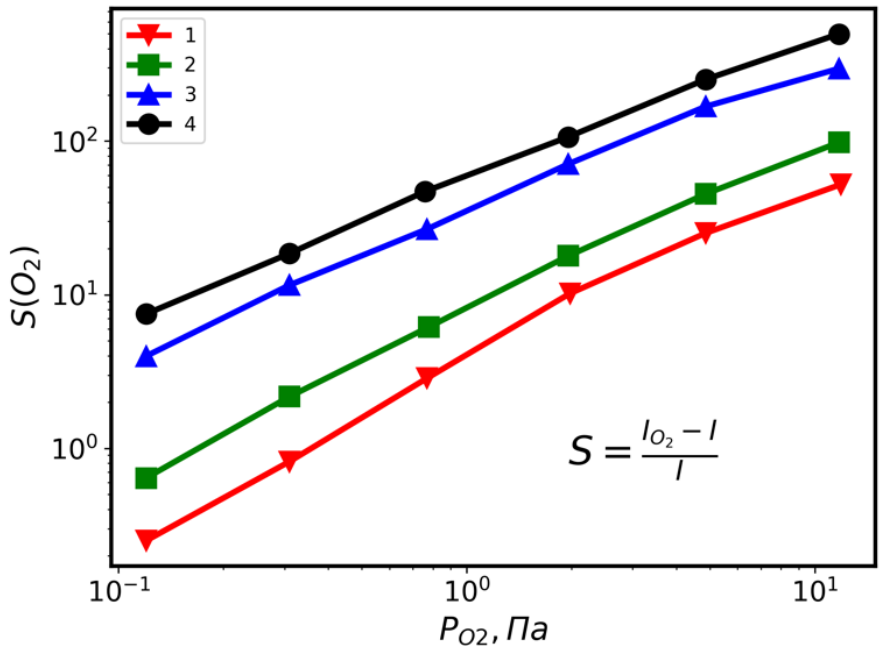


Рис. 4.3.1. *Зміна величини сенсорного сигналу $S(O_2)$ нанопорошкового ZnO (1 – ZnO, 2 – ZnO:Ag, 3 – ZnO:Au, 4 – ZnO:Pt) від додаткового парціального тиску кисню в повітрі.*

Сенсибілізація обумовлена різницею роботи виходу між областями покритими платиною та *ZnO* наночасток. У порівнянні з *ZnO*, *Pt* має більш високе

значення роботи виходу. Це означає, що рівень Фермі наночастинок *ZnO* нижчий, ніж з *Pt*, що призводить до передачі певної кількості вільних електронів з наночастинок *ZnO* до платини, оскільки обидві системи досягають термодинамічної рівноваги, створюється новий рівень Фермі. Спостерігається скорочення числа вільних електронів в наночастинках *ZnO* в результаті збільшується товщина збідненого шару. Цей ефект називають електронною сенсибілізацією і його схема представлена на рис. 4.3.2 [127].

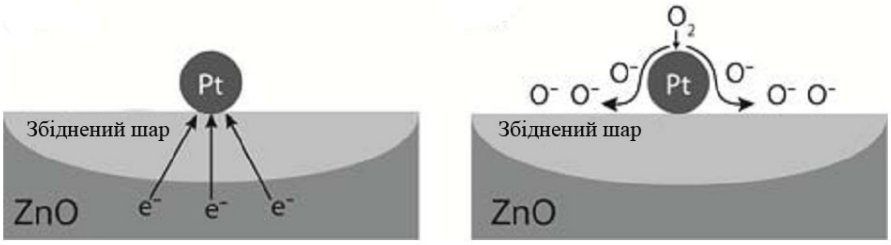


Рис. 4.3.2. *Схематична діаграма механізму електронної сенсибілізації.*

Спіловер-ефект пояснюється підвищеною дисоціацією молекул кисню на кисневі йони. При цьому механізмі слабкий зв’язок утворюється між молекулою кисню і атомом *Pt* (комплексний компонент). Цей комплексний компонент може бути легко розбитий на йони кисню (шляхом захоплення вільних електронів), що дифундують до поверхневих вакансій наночастинок *ZnO*. Таким чином, виникає більше захоплених електронів, що призводить до росту чутливості наночастинок *ZnO*.

Виявлено високу швидкодію газочутливості нанопорошкового *ZnO* (рис. 4.3.3), що складає ~100 мсек і менше при виході на сигнал ≥90%. Частковий ріст інтенсивності люмінесценції, після його різкого спаду, на кінетичній кривій (рис. 4.3.3) очевидно, пов’язаний адсорбційно-дифузійними явищами на поверхні нанопорошкового *ZnO* з формуванням різних структурних комплексів, і, відповідно, зменшення числа хемосорбованих молекул. При цьому, зміна концентрації вільних носіїв заряду в *ZnO* може визначати кінетику післясвічення. При цьому, ріст

концентрації вільних електронів при адсорбції донорного газу, наприклад H_2, веде до появи росту інтенсивності на кінетичній кривій післясвітіння. Це є результатом того, що інтенсивність люмінесценції характеризується як концентрацією вільних електронів, так і йонізованих центрів свічення.

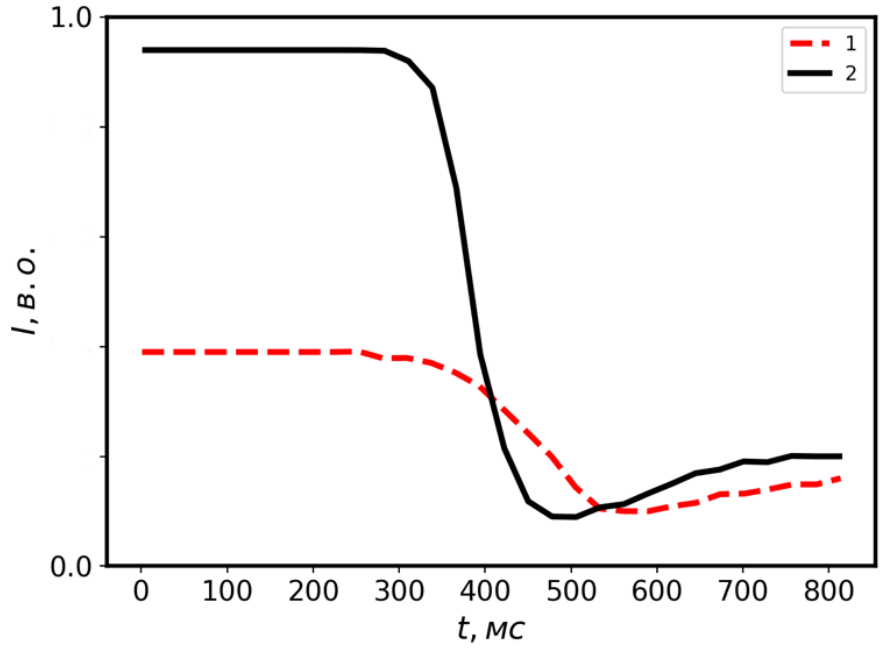


Рис. 4.3.3. *Зміна інтенсивності фотолюмінесценого свічення нанопорошкового ZnO з часом в кисневому середовищі (P_{O2}=90 Па): 1 – ZnO; 2 – ZnO:Al.*

В процесі хемосорбції акцепторного газу кисню має місце зменшення концентрації вільних електронів і, відповідно, більш різкий спад інтенсивності люмінесценції матеріалу. При цьому, збільшення концентрації вільних дірок може призвести до росту числа йонізованих центрів свічення і, відповідно, до збільшення інтенсивності післясвітіння. В свою чергу, інтенсивність люмінесценції визначається концентрацією вільних електронів і йонізованих центрів свічення (атомів активатора), що зумовлює характер випромінювальних переходів.

При цьому, в процесі адсорбції акцепторного газу характер зміни кінетики післясвічення буде залежати від того, який процес (зменшення концентрації вільних електронів чи збільшення концентрації йонізованих центрів люмінесценції) помітніше впливає на свічення нанопорошкового *ZnO*.

Однією з важливих характеристик сенсора є його швидкодія, яка визначається часом відклику і часом відновлення. За час відклику приймають часовий інтервал, за який фіксована величина змінюється до 0,9 від максимального значення. Час відновлення визначається як проміжок часу, на протязі якого вимірювальний параметр відновлюється до 0,1 від максимальної величини. Встановлено, що швидкодія легованого (2) нанопорошкового *ZnO* помітно вища ніж у вихідному (1), що є результатом високої концентрації електронів у легованому нанопорошковому *ZnO*.

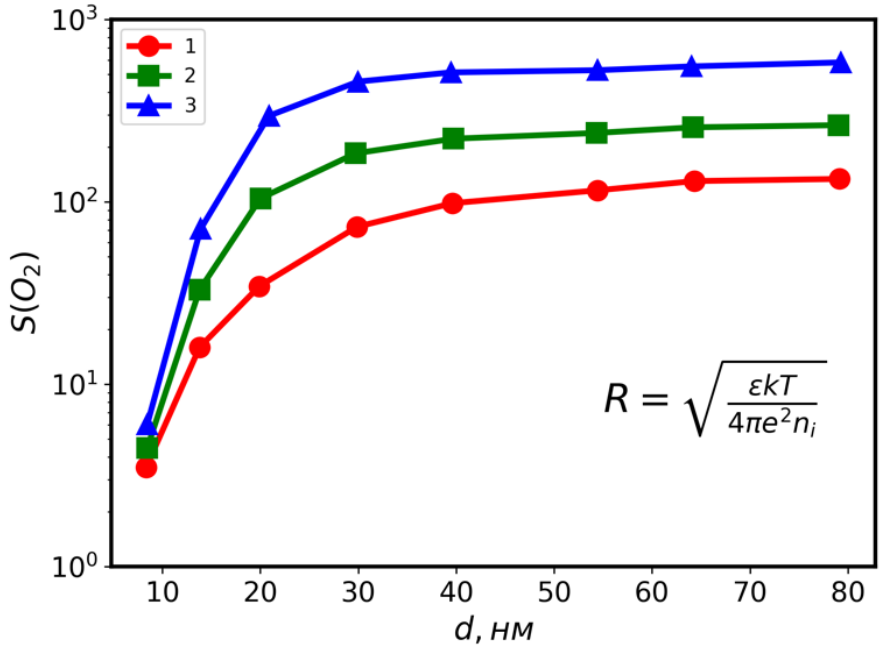


Рис. 4.3.4. *Зміна величини сенсорного сигналу $S(O_2)$ нанопорошкового ZnO (вихідного (1), легованого Al (3 ат%) (2) та лазерно відпаленого (3) (E_i=0,22 Дж/см^2, τ=10 нс)) з розміром наногранул.*

Виявлено, що характер залежності величини сенсорного сигналу S(O_2) нанопорошкового *ZnO* характеризується станом його власнодефектної та домішкової структур в умовах дії електростатичного радіусу Дебая (рис. 4.3.4) та визначається характером заряджання наногранули при адсорбції газів. Встановлено, що, при цьому, реалізується зниження адсорбційної здатності *ZnO* в міру зменшення розміру наногранул (d≤40 нм), що викликає необхідність використання для газової сенсорики нанопорошків збільшених розмірів гранул d≥40÷60 нм.

4.4. Основні засади і фізико-хімічні основи створення сенсорів на основі нанопорошкових матеріалів

Принцип роботи газосенсорної системи ґрунтується на змінах електронних станів, в тому числі поверхневих, в залежності від концентрації та роду газових частинок в оточуючому середовищі. Електронний сигнал відображає властивості напівпровідникового адсорбента при появі на його поверхні детектованих частинок. Частинки газу, що адсорбувалися, в залежності від їх донорного чи акцепторного стану проявляють здатність взаємодіяти з власнодефектним та домішковим станами нанопорошкового *ZnO* зі зміною, при цьому, його електронних властивостей. Саме висока чутливість електронних властивостей *ZnO* до адсорбції газів та змога керувати нею і створюють можливість виготовлення на їх основі газочутливих сенсорів. Такі сенсори є відносно дешеві, мають малі розміри, високу чутливість та селективність. Синтезовані та використані нами напівпровідникові матеріали на основі *ZnO*, TiO_2, SnO_2, мають добру адсорбційну здатність та достатню хімічну стійкість не формувати стійких хімічних сполук з адсорбованими частинками. Саме таким вимогам відповідають вибрані нами напівпровідникові оксиди, що мають високу чутливість до адсорбції в умовах низької концентрації власних вільних носіїв заряду. Газосенсорні системи повинні володіти високою селективністю відклику по відношенню до певного газу та володіти, при цьому, високою стабільністю відтворюваності сигналу на протязі тривалої роботи сенсора. Ця

проблема нами вирішувалася шляхом періодичної регенерації поверхні із-за її нагріву, вакуумування, УФ-опромінення тощо.

Основною перевагою і особливістю побудованої нами газосенсорної системи є детектація не традиційно електричного сигналу, як це має місце в діючих газових сенсорах, а реєстрація фотолюмінісцентного спектру свічення матеріалу металооксиду при адсорбції на ньому газових частинок. Сформовані, при цьому, поверхневі електронні енергетичні рівні в адсорбенті, адсорбованими частинками, забезпечують спостереження індивідуальних спектральних характеристик адсорбованих атомів, забезпечує їх селективну детектацію.

Головна проблема селективності зумовлена тим, що адсорбція частинок газів різної природи в кінцевому випадку здатна формувати однотипні чи близькі між собою зміни поверхневих електронних властивостей адсорбента, що може ускладнювати детектування певної компоненти газової суміші. Для усунення цієї проблеми пропонуються використання адсорбентів як різних металооксидів, так і їх відмінних модифікованих власнодефектних структур. Нанесення певних домішок (~(1-5)%) каталітично активних металів дає змогу зміщувати максимум чутливості в бік вибраного газу. Зокрема, адсорбовані на поверхні *ZnO* атоми металів можуть вести до зменшення чутливості для атомів водню внаслідок блокування основних центрів адсорбції. При цьому, з ростом ступеня легування змінюється характер впливу атомів водню на адсорбційні центри надлишкових атомів металу.

З іншого боку, процеси легування нанопорошкового матеріалу чи його лазерна модифікація може збільшувати довжину екранування Дебая і, відповідно, призводити до росту кількості адсорбованих частинок на низькодисперсних структурах *ZnO*. В свою чергу, відповідний вибір структури і роду адсорбента та його розмірів також дає змогу проводити селективну адсорбцію активних газових частинок. Механізм детектування газових частинок запропонованим нами люмінесцентним методом, що дає змогу підвищити селективність, чутливість та швидкодію детектування газів моделює схема наведена на рис. 4.4.1.

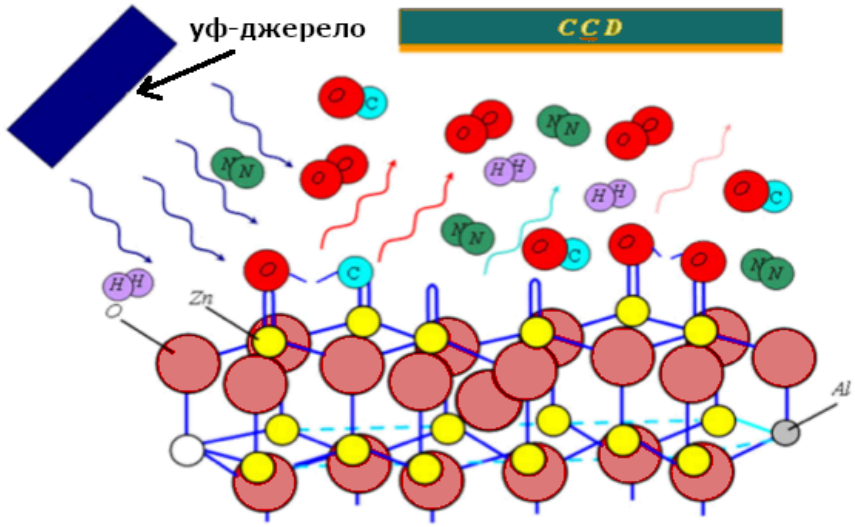


Рис. 4.4.1. *Схема реєстрації газів люмінесцентним методом з використанням нанопорошкового оксиду цинку.*

З метою реалізації запропонованого методу було використано мультисенсорну багатоканальну систему (рис. 4.4.2), яка має серію адсорбентів металооксидів різної природи і модифікації, які характеризуються відмінними чутливостями по відношенню до різних частинок газу (рис. 4.4.3), де має місце одночасне вимірювання сигналів усіх комірок нанопорошків (рис. 4.4.4) за допомогою ПЗС-матриці. При цьому, цифрова обробка системи дає можливість значно підвищити селективність аналізу та визначати концентрації і хімічний склад багатьох адсорбованих газових частинок одночасно на поверхні металооксиду. Було створено алгоритм та програму розпізнавання газових компонент шляхом аналізу характеру спектрального світіння комірок матриці та встановлено дієздатність створеної газосенсорної системи для розпізнавання і аналізу газів. Сенсори повинні володіти селективністю відклику по відношенню до певного роду газу та мати при цьому високу стабільність відтворюваності сигналу на протязі тривалого періоду роботи сенсора з можливості регенерації. Ця проблема нами вирішується шляхом періодичної реадсорбції поверхні нанопорошків шляхом нагрівання, вакуумування, УФ-опромінення тощо.

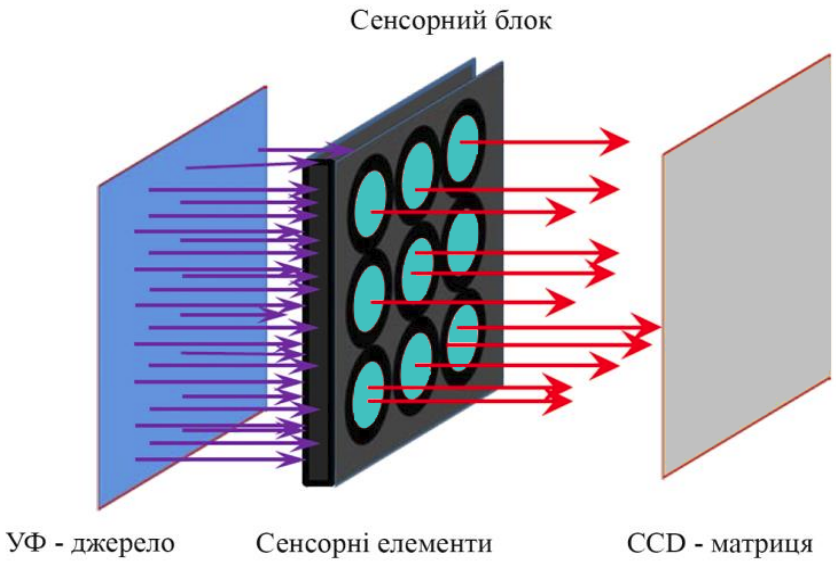


Рис. 4.4.2. *Принципова схема лабораторного макету газосенсорної системи.*

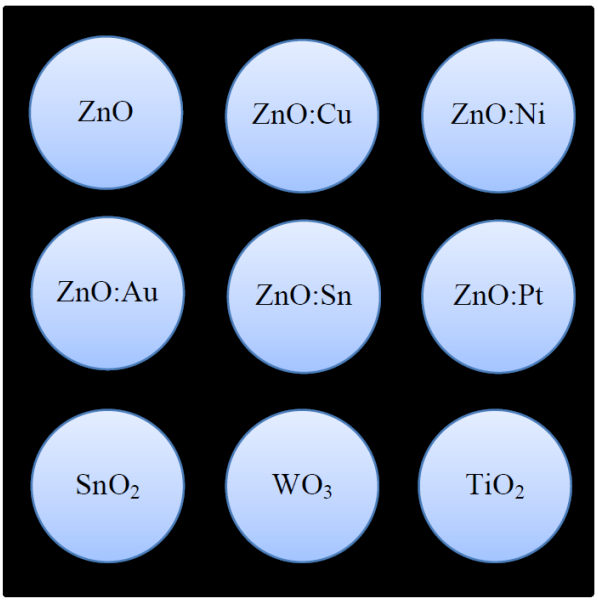


Рис. 4.4.3. *Схематичне зображення комірок газосенсорної матриці.*

Газочутливість нашої газосенсорної системи підвищується шляхом легування нанопорошкового матеріалу *ZnO* відповідними металічними домішками різного роду, при цьому, в процесі легування має місце формування як поверхневих адсорбційних центрів, так і додаткових домішкових рівнів в забороненій зоні

напівпровідника поблизу зони провідності і, відповідно, збільшення ймовірності заповнення цієї зони електронами.

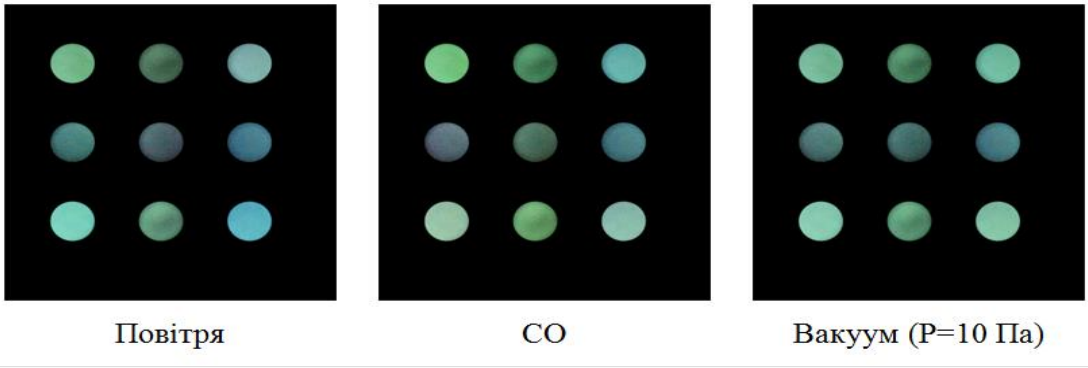


Рис. 4.4.4. *Фотолюмінісцентне свічення комірок сенсорної матриці в газовому середовищі (T=23°C).*

В міру росту вологості повітря (ψ ≥ 70%) має місце деяке зниження газочутливості нанопорошкових матеріалів. В процесі легування нанопорошкового матеріалу має місце зміна газочутливості. При цьому, ця чутливість змінюється при легуванні матеріалів.

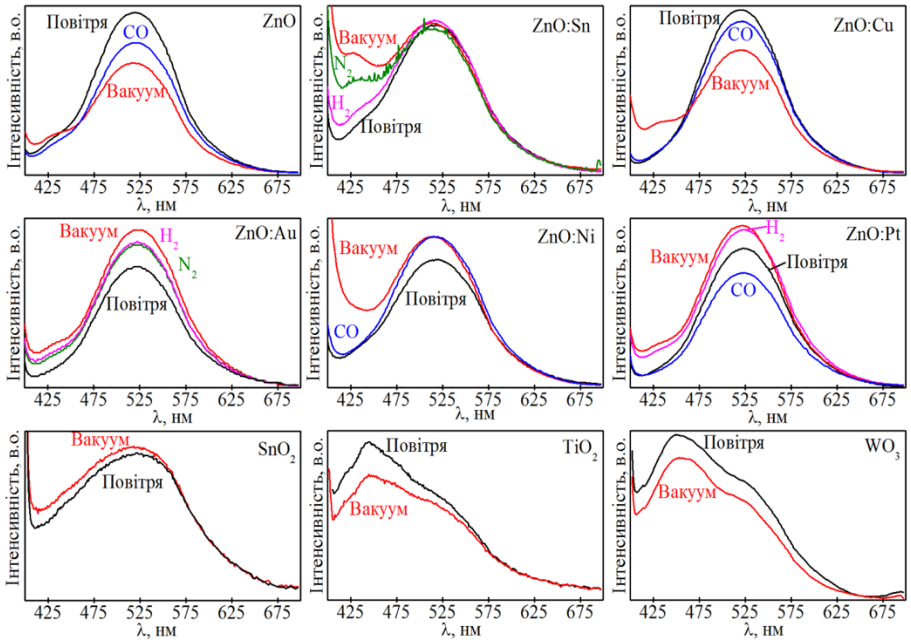


Рис. 4.4.5. *Залежності інтенсивності фотолюмінесценції нанопорошкових металооксидів від роду оточуючого середовища.*

У розділі проведено моделювання методом молекулярної динаміки процесів адсорбції газу O_2 на нанокластерах ZnO. Встановлено, що весь процес адсорбції можна розділити на два етапи, перший етап характеризується швидким ростом кількості адсорбованих молекул, другий - зростанням флуктуацій в зміні адсорбованих молекул на поверхні з часом. При цьому, більшому тиску газу в системі відповідає більша кількості молекул O_2, що дифундують в об'єм нанокластера ZnO, а кристалічна структура поверхні нанокластера ZnO стає аморфною.

Проведено дослідження структури та фотолюмінесцентних властивостей нанопорошкових металооксидів в газах. Встановлено, що нанопорошки ZnO характеризуються кристалічною структурою вюрциту, а розмір досліджуваних нанопорошків становив 3÷100 нм. Встановлено, що типовий діаметр одержуваних нанопорошків ZnO/TiO_2 та ZnO/SnO_2 знаходиться в межах 30–100 нм. У енергодисперсійному спектрі нанопорошків ZnO/TiO_2 та ZnO/SnO_2 виявлено піки, які відповідають елементам Zn, Ti (Sn) та O без наявності піків, що відповідають домішкам та стороннім фазам.

Виявлено інтенсивні смуги в ультрафіолетовій ($\lambda_{макс}$=385 нм) та у видимій областях спектру ($\lambda_{макс}$=525 нм) фотолюмінесценції нанопорошкового ZnO при кімнатній температурі, де напуск O_2 в реакційну камеру ($P_{O2}=10^{-5}$-10^{2} Па) веде до гасіння чи підсилення інтенсивності люмінесценції в залежності від характеристик власнодефектної структури матеріалу. Встановлено високу чутливість нанопорошкових металооксидів ZnO легованими металами до адсорбції газів. Виявлено, що для нанопорошкового TiO_2 спектр фотолюмінесценції характеризується ростом інтенсивності свічення (λ=350-700 (нм)), в міру збільшення довжини хвилі збудження (λ=265-405(нм)), без помітної зміни характеру самого спектра свічення. Встановлено аномальний ріст газочутливості для наноструктур Zn—ZnO типу «ядро—оболонка».

Вивчені фотолюмінесцентні властивості складних нанопорошків ZnO/TiO_2, ZnO/SnO_2, $Zn_2SiO_4:Mn$ та $Zn_2SiO_4:Ti$ в різних газових середовищах та встановлено, що зміна складу навколишнього газу призводить до значних змін інтенсивності спектру фотолюмінесценції та його деформації.

Виявлено високу швидкодію газочутливості нанопорошкового *ZnO*, що складає ~100 мсек і менше та встановлено, що швидкодія легованого нанопорошкового *ZnO* помітно вища ніж у вихідному. Виявлено, що має місце зниження адсорбційної здатності *ZnO* в міру зменшення розміру наногранул ($d \leq 40$ нм), що викликає необхідність використання для газової сенсорики нанопорошків збільшених розмірів гранул ($d \geq 40 \div 60$ нм).

На основі проведених комплексних досліджень газосенсорних властивостей нанопорошкових металооксидів в газах (адсорбційна здатність, швидкодія, чутливість, селективність) вибрано конструкцію і оптимальні матеріали для побудови реєструючої багатокомпонентної матриці газосенсорної системи.

Література до розділу:

107, 110-127

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Методом молекулярної динаміки проведено математичне моделювання процесів конденсації і утворення нанокластерів ZnO в хімічно-активному середовищі з лазерної плазми та встановлені залежності розмірів, форми, структури і кількості отриманих наночастинок від швидкості охолодження системи та її початкової конфігурації (тиску газу). Встановленні оптимальні початкові умови ($T_{кінц}$=300 K, U=0,0003 пс$^{-1}$) для утворення стабільних нанокластерів ZnO.
2. Виявлені закономірності процесів окислення нанокластерів Zn в кисневому середовищі і утворення структур типу «ядро-оболонка» методом молекулярної динаміки. Встановлені залежності структури та форми отриманих нанокластерів від початкових температур системи, концентрації газу та розмірів нанокластерів Zn.
3. Встановлені закономірності залежності товщини та щільності оксидного шару сформованих наноструктур типу «ядро-оболонка» Zn-ZnO від початкових температур системи, концентрації газу та розмірів нанокластерів Zn. Для отримання структурованих наночастинок температура системи повинна наближатися до кімнатної, а для кластерів менших за 4 нм не спостерігається розділення між ядром і оболонкою. Проаналізовано та встановлено характер формування внутрішніх механічних напружень в системі Zn-ZnO.
4. Встановлено характер адсорбції кисню на нанокластерах ZnO, де процес адсорбції можна розділити на два етапи, перший етап характеризується швидким ростом кількості адсорбованих молекул, другий - зростанням флуктуацій в зміні адсорбованих молекул на поверхні з часом, при цьому, ріст тиску газу в системі веде до активних дифундуючих ефектів і, тому кристалічна структура поверхні нанокластера ZnO стає аморфною.

5. Вивчені газоадсорбційні процеси на поверхні наночастинок ZnO, легованих домішками благородних металів (Ag, Au, Pt) та визначено чутливість нанопорошку до адсорбованих газів. Встановлено тенденцію до зниження адсорбційної здатності нанопорошків ZnO зі зменшенням розмірів нанограну л до 40-60 нм. При цьому, характер газосенсорного сигналу нанопорошкових металооксидів визначається станом власнодефектних та домішкових електронних станів.
6. Встановлені закономірності газосенсорних властивостей складних нанопорошків ZnO/TiO_2, ZnO/SnO_2, Zn_2SiO_4:Mn і Zn_2SiO_4:Ti в різних газових середовищах. Виявлено, що зміна газового середовища навколишнього середовища призводить до значних змін інтенсивностей спектрів фотолюмінесценції та їх деформації.
7. Виявлені особливості фотолюмінесцентних властивостей нанопорошкових металооксидів на основі ZnO, TiO_2, SnO_2, в т.ч. лазерно-модифікованих та поверхнево-легованих домішками Ni, Cu, Sn в газах O_2, N_2, H_2, CO, CO_2. Виявлено характер і особливості газосенсорних властивостей нанопорошкових металооксидів в газах (адсорбційна здатність, швидкодія, чутливість, селективність) та вибрано конструкцію і оптимальні матеріали для побудови реєструючої багатокомпонентної матриці (3 х 3).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. **S.S. Savka,** D.I. Popovych, A.S. Serednytski Molecular Dynamics Simulations of the Formation Processes of Zinc Oxide Nanoclusters in Oxygen Environment // Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. NANO 2016. Springer Proceedings in Physics. -2016. -195. -P.145-156.
2. Bovhyra R.V., Zhyrovetsky V.M., Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S. Development and Creating of Gas-Sensor System Based on Low Diensional Metal Oxides // Science and Innovation. -2016 -12. №6. -P.59-65.
3. Бовгира Р.В., Жировецький В.М., Попович Д.І., **Савка С.С.,** Середницький А.С. Спосіб розпізнавання газів // Патент України № 112955, -2017.
4. Zhyrovetsky V.M., Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S. Nanopowder Metal Oxide for Photoluminescent Gas Sensing // Nanoscale Research Letters. -2017 -12. -P.132(5).
5. Bobitski Ya.V., Bovhyra R.V., Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S., Shevchuk V.N., Venhryn Yu.I. The Influence of Surface Doping on Adsorption Ability of Nanopowder Metal Oxides for Gas Sensors // Journal of Nano- and Electronic Physics. -2017. -9. №5. -P.05008(5pp).
6. Bovhyra R.V., Mudry S.I., Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S., Venhryn Yu. I. Photoluminescent properties of complex metal oxide nanopowders for gas sensing // Applied Nanoscience. -2018.
7. **Savka S.S.,** Venhryn Yu. I., Serednytski A.S., Popovych D.I. Molecular Dynamics Simulations of the Formation Processes and Luminescence Properties of Zn-ZnO Core-Shell Nanostructures // Jouranl of Nano- and Electronic Physics 10(3), 03008(5).
8. **Савка С.С.,** Венгрин Ю. І., Середницький А.С., Попович Д.І. Моделювання методом молекулярної динаміки процесів формування наноструктур Zn-ZnO типу «ядро-оболонка» // Журнал Фізичних Досліджень - 2019 - 23. № 2. - 2603(6).

9. Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S. Gas Sensing Properties of Metal Oxide Nanopowders // XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 11-16 May, 2015). -Book of abstracts. Ivano-Frankivsk: Vasyl Sterfanyk Precarpathian National Universuty. -2015. -P.200.
10. Попович Д.І., **Савка С.С.,** Середницький А.С. Моделювання процесів формування наночастинок оксиду цинку методом молекулярної динаміки // V Наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» (Київ, Україна, 1-2 грудня, 2016). -2016. -P.104.
11. Zhyrovetsky V.M., Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S. Nanopowder Metal Oxide for Luminescent Gas Sensing // 4th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2016) (Lviv, Ukraine, 24 - 27 August, 2016). -Abstract Book. -Lviv: Eurosvit. -2016. -P.617.
12. **Savka S.S.,** Popovych D.I., Serednytski A.S. Molecular dynamics study of the condensation of zinc oxide from the gas phase // 4th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2016) (Lviv, Ukraine, 24 - 27 August, 2016). -Abstract Book. -Lviv: Eurosvit. -2016. -P.562.
13. Попович Д.І., Середницький А.С., Бовгира Р.В., **Савка С.С.,** Венгрин Ю.І. Газосенсорна система // Перспективи розвитку озброєння та військової техніки Сухопутних військ. -Національна академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного. -2017. -P.283-284.
14. Ostafiychuk B.K., Bovgyra R.V., Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S., Venhryn Y.I. Obtaining, Structure and Physicochemical Properties of Nanopowder Metal Oxides for Gas Sensors // XVI International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems. -Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. -2017. -P.240.
15. Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S., Venhryn Y.I. Photoluminescent Properties of the Complex Metal Oxide Nanopowders // E-MRS 2017 Spring

Meeting. Symposium N : Semiconductor nanostructures towards electronic and opto-electronic device. - E-MRS. -2017.

16. **Savka S.S.,** Popovych D.I., Serednytski A.S. Molecular dynamics simulations of the oxidation of zinc nanoclusters // 5th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2017) (Chernivtsi, Ukraine, 23 - 26 August, 2017). -Abstract Book. -Kiev: Burlaka. -2017. -P.515.
17. Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S., Venhryn Y.I. Photoluminescent properties of complex metal oxide nanopowders for gas sensing // 5th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2017) (Chernivtsi, Ukraine, 23 - 26 August, 2017). -Abstract Book. -Kiev: Burlaka. -2017. -P.341.
18. Venhryn Y.I., Bovgyra R.V., **Savka S.S.,** Serednytski A.S., Popovych D.I. Photoluminescent properties of doped ZnO nanopowders for gas sensors // 6th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2018) (Kyiv, Ukraine, 27 - 30 August, 2018). -Abstract Book. -Kiev: Burlaka. -2018. -P.522.
19. Venhryn Y.I., **Savka S.S.,** Bovgyra R.V., Zhyrovetsky V.M., Serednytski A.S., Popovych D.I. Obtaining, Structure and Gas Sensors Properties of Nanopowder Metal Oxides // XVII International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems. -Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. -2019. -P.28.
20. C. W. Bunn A Comparative Review of ZnO Materials and Devices / C. W. Bunn // Proc. Phys. Soc. London -1935. 47. -P. 835.
21. S. Bethke Luminescence of heteroepitaxial zinc oxide / S. Bethke, H. Pan, and B. W. Wesseis // Appl. Phys. Lett. – 1988. 52. -P. 138.
22. L. Liao Field emission property improvement of ZnO nanowires coated with amorphous carbon and carbon nitride films / L. Liao, J. C. Li, D. F. Wang, C. Liu, C. S. Liu, Q. Fu, L. X. Fan // Nanotech. – 2005. 16. -P. 985.

23. D. R. Lide (Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73rd Edition, CRC Press, New York, 1992.
24. J. C. Phillips, Bonds and Bands in Semiconductors, Academic, New York, 1973.
25. Brown E.H. Zinc oxide: Properties and applications. / Brown E.H. – N.Y.: Pergamon press, - 1976. – 112 p.
26. Bolzan A. Structural studies of rutile-type metal dioxides / A. Bolzan, C. Fong, B. Kennedy, C. J. Howard // Acta Crystallogr. — 1997. — B53. — P. 373—380.
27. Qin G. Q. Structural, electronic and optical properties of Sn1−xSbxO2 / G. Q. Qin, D. C. Li, Z. W. Chen, Y. Hou Z. Feng S. Liu // Comp. Mater. Sci. — 2009. — 46, No. 2. — P. 418—424.
28. Миронюк І.Ф. Будова та морфологія частинок SnO2, одержаних пірогенним і рідкофазним методами / І. Ф. Миронюк, В. Л. Челядин, В. О. Коцюбинський та Л. І. Миронюк // Фізика і хімія твердого тіла. — 2011. — 12, No 1. — С. 174—181.
29. M. Batzill The surface and materials science of tin oxide / M. Batzill, U. Diebold. // Progr. Surf. Sci.,79, 47(2005).
30. C. Wang Preparation, characterization and photocatalytic activity of nano-sized ZnO/SnO2 coupled photocatalysts / C. Wang, J.C. Zhao, X.M. Wang, B.X. Mai, G.Y. Sheng, P.A. Peng, J.M.Fu, Appl. Catal. B: Environ. 39 (2002) 271–273.
31. Cromer D.T. The structures of anatase and rutile / Cromer D.T., Herrington K. // Journal American Chemical. Society. 1955. V.77. No18. P. 4708-4709.
32. Mo S. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite / Mo S., Ching W.// Physical Review B. 1995 V.51. No19. P. 13023-13032.
33. Thompson T. L. Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO2 –New Photochemical Processes / Thompson T. L., Yates J. T. // Chemical Reviews. 2006. V.106. No10. P. 4428-4453.

34. Meyer R. Computer simulations of the condensation of nanoparticles from the gas phase / Meyer R., Gafner J. J., Gafner S. L., Stapper S., Rellinghaus B., Entel P. // Phase Transition. 2005. 78, 35

35. K. Gouriet Formation of nanoparticles by short and ultra-short laser pulses / K. Gouriet, T. E. Itina, S. Noel, J. Hermann, M. Sentis, and L. Zhigilei // Proc. SPIE 7005 70050T 2008.

36. Воронцов, А.Г. Моделирование зарождения и роста металлических наночастиц в процессе конденсации из пересыщенного пара / А.Г. Воронцов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2009. – Вып. 1. – № 22(155). – С. 39–44.

37. Luemmen, N. Investigation of the formation of iron nanoparticles from the gas phase by molecular dynamics simulations / Luemmen, N., T. Kraska. // Nanotechnology. 2004. 15, 525.

38. Palacios, F. J. Molecular-dynamics study of the structural rearrangements of Cu and Au clusters softly deposited on a Cu (001) surface / Palacios, F. J., M. P. Iniguez, M. J. Lopez and J. A. Alonso // Phys. Rev. 1999 B 60, 2908.

39. Amendola, V. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles / V. Amendola, M. Meneqhetti // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009. –V. 11. –P. 3805-3821.

40. Yang, G.W. Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals / G.W. Yang // Progress in Materials Science. –2007. –V. 52(4). –P. 648-698.

41. Bäuerle, D. Nanosecond-Laser Ablation / D. Bäuerle // Laser Processing and Chemistry. –2011. –P. 237-278.

42. Hamad, S. Influence of picosecond multiple/single line ablation on copper nanoparticles fabricated for surface enhanced Raman spectroscopy and photonics applications / S. Hamad, G.K. Podagatlapalli, S.P. Tewari, S. Vengugopal // Journal of Physics D. Applied Physics. –2013. –V. 46(48). –P. 107-112.

43. D. A. Willis Heat transfer and phase change during picosecond laser ablation of nickel / D. A. Willis, X. Xu // Appl. Surf. Sci.197–198,118 2002.

44. C. Liu Nanosecond and Femtosecond Laser Ablation of Brass: Particulate and ICPMS Measurements / C. Liu, X.L. Mao, S.S. Mao, X. Zeng, R. Greif, R.E. Russo // Anal.Chem. 76 (2004) 379.

45. Kabashin, A.V. Synthesis of nanoparticles with femtosecond laser pulses / A.V. Kabashin, M. Meunier // Phys. Rev. –2004. –V. 94(12). –P. 7941-7943.

46. Ageev, L.A. Coloring of silica glass with silver nanoparticles / L.A. Ageev, V.K. Miloslavskii, E.D. Makovetskii // Optics and Spectroscopy. –2007. –V.102(3). –P. 442–448.

47. Alonso, J.C. Thin films of silver nanoparticles deposited in vacuum by pulsed laser ablation using a YAG:Nd laser / J.C. Alonso, R. Diamant, P. Castillo, M.C. Acosta-Garcia, N. Batina, E. Haro-Poniatowski // Applied Surface Science. –2009. –V. 255(9). –P. 4933-4937.

48. Dolgaev S.I. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment / Dolgaev S.I., Simakin A.V., Voronov V.V., et al. // Appl. Surf. Sci. 2002. Vol. 186. P. 546.

49. Murray, P.T. Formation of silver nanoparticles by through thin film ablation / P.T. Murray, E. Shin // Materials Letters. –2008. –V. 62(28). –P. 4336-4338.

50. T. Tsuji Watanabe and M. Tsuji, Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size / T. Tsuji, K. Iryo, N. // Appl. Surf. Sci., 2002,202, 80–85.

51. Phuoc, T.X. Synthesis of Ag-deionized water nanofluids using multi-beam laser ablation in liquids / T.X. Phuoc, Y. Soong, M.K. Chyu // Optics and Lasers in Engineering. –2007. –V. 45(12). –P. 1099-1106.

52. Courrol, L.C. A simple method to synthesize silver nanoparticles by photo-reduction / L.C. Courrol, F.R. de Oliveira Silva, L. Gomes // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. –2007. –V. 305(1-3). –P. 54-57.

53. C. H. Bae Formation of silver nanoparticles by laser ablation of a silver target in NaCl solution / C. H. Bae, S. H. Nam, S. M. Park // Appl. Surf. Sci. 2002,197, 628.
54. Nikov, R.G. Processing condition influence on the characteristics of gold nanoparticles produced by pulsed laser ablation in liquids / R.G. Nikov, A.S. Nikolov, N.N. Nedyalkov, P.A. Atanasov, M.T. Alexandrov, D.B. Karashanova // Applied Surface Science. –2013. –V. 274. –P. 105-109.
55. A. Plech Femtosecond laser near-field ablation from gold nanoparticles / A. Plech, V. Kotaidis, M. Lorenc and J. Boneberg // Nat. Phys., 2005, 2, 44–47.
56. Pelaez, R.J. Selective gold nanoparticles formation by pulsed laser interference / R.J. Pelaez, G. Baraldi, C.N. Afonso, S. Riedel, J. Boneberg, P. Leiderer // Applied Surface Science. –2012. –V. 258(23). –P. 9223-9227.
57. Nguyen, T.B. Preparation of platinum nanoparticles in liquids by laser ablation method / T.B. Nguyen, T.D. Nguyen, Q.D. Nguyen, T.T. Nguyen // Nanosci. Nanotechnol. –2014. –V. 5(3). –P. 035011.
58. Kazakevich, P.V. Production of copper and brass nanoparticles upon laser ablation in liquids / P.V. Kazakevich, A.V. Simakin, G.A. Shafeev // Quantum Electronics. –2004. –V. 34(10). –P. 951-956.
59. Tsuji, T. Photoinduced morphological conversions of silver nanoparticles prepared using laser ablation in water-enhanced morphological conversions using halogen etching / T. Tsuji, Y. Okazaki, M. Tsuji // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. –2008. –V. 194(2-3). –P. 247-253.
60. Tarasenko, N.V. Laser-induced modification of metal nanoparticles formed by laser ablation technique in liquids / N.V. Tarasenko, A.V. Butsen, E.A. Nevar // Applied Surface Science. –2005. –V. 247. –P. 418-422.
61. Yan, Z. Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostructure generation / Z. Yan, D.B. Chrisey // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. –2012. –V. 13(3). –P. 204-223.

62. Paszti Z. Laser ablation induced formation of nanoparticles and nanocrystal networks / Z. Paszti, G. Peto, Z.E. Horvath, A. Karacs // Applied Surface Science. –2000. –V. 168(1-4). –P. 114-117.

63. Gerko Oskam. Synthesis of ZnO and TiO2 nanoparticles / Gerko Oskam, Felipe de Jesús Peet Poot // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2006. – V. 37, No3. – P. 157-160.

64. Michel G. Ultrafine ZrO2 Powder by Laser Evaporation: Preparation and Properties / Michel G., Muller E., Oestreich Ch., Staupendahl G., Henneberg K. // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. – 2004. – V. 27, No7. – P. 345–349.

65. Balasz, L. Expansion of laser-generated plumes near the plasma ignition threshold / L. Balasz, V.A. Gijbels // Anal Chem. – 1991. –V. 63(4). –P. 314-320.

66. Batani, D. Short-pulse laser ablation of materials at high intensities: influence of plasma effects / D. Batani // Laser and Part. Beams. –2010. –V. 28(2). –P. 235- 244.

67. Shchukin, D.G. Sono-chemical nanosynthesis at the engineered interface of a cavitation micro bubble / D.G. Shchukin, H. Mohwald // Phys. Chem. Chem. Phys. –2006. –V.8. –P. 3496-3506.

68. Nichols, T. Laser ablation of a platinum target in water. I. Ablation mechanisms / T.Nichols, I. Sasaki, N. Koshizaki // J. Appl. Phys. –2006. –V. 100(11). –P. 114911-114911-6.

69. Вавилов, С. И. Глаз и Солнце. О «теплом» и «холодном» свете / С. И. Вавилов. – М. Издательство Академии Наук СССР, 1961. – 160 с.

70. Электролюминесцентные источники света / И. К. Верещагин, Б. А. Ковалев, Л. А. Косяченко, С. М. Кокин; Под ред. И. К. Верещагина. – М. : Энергоатомиздат, 1990. – 168 с.

71. Стоунхэм, А. М. Теория дефектов в твердых телах. Том 1. / А. М. Стоунхэм. – М.: Мир, 1978. – 566 с.

72. Z. G. Wang Green luminescence originates from surface defects in ZnO nanoparticles / Z. G. Wang, X. T. Zu, S. Zhu, and L. M. Wang // Physica E 35, 199 2006.

73. C. T. Lee Fabrication Methods and Luminescent Properties of ZnO Materials for Light-Emitting Diodes / C. T. Lee // Materials. 2010. Vol. 3. No 4. P. 2218 – 2259.

74. R. Dingle Luminescent Transitions Associated With Divalent Copper Impurities and the Green Emission from Semiconducting Zinc Oxide / R. Dingle // Phys. Rev. Lett. 1969. Vol. 23. No 11. P. 579 – 581.

75. Ü. Özgür A comprehensive review of ZnO materials and devices / Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. No 4. P. 103.

76. K. Vanheusden Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors / K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 68. No 11. P. 403 – 405.

77. M. Liu Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese / M. Liu, A. H. Kitai, and P. Mascher, J. Lumin. // Journal of Luminescence 54, 35 1992.

78. F. Fabbri Zn vacancy induced green luminescence on non-polar surfaces in ZnO nanostructures / F. Fabbri, M. Villani, A. Catellani, A. Calzolari, G. Cicero,D. Calestani, G. Calestani, A. Zappettini, B. Dierre, T. Sekiguchi and G. Salviati // Sci. Rep., 2014,4, 5158.

79. Y. W. Heo Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy / Y. W. Heo, D. P. Norton, S. J. Pearton // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. No 7. P. 073502.

80. Y. F. Li Realization of p-type conduction in undoped MgxZn1−xO thin films by controlling Mg content/ Y. F. Li, B. Yao, Y. M. Lu et al // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. No 2. P. 021915.

81. F.I. Ezema Effect Of Annealing Temperature On The Structural And Optical Properties Of Zinc Oxide(Zno) Nanocrystals Prepared By Sol Gel / F.I. Ezema, U. O. A. Nwankwo // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 2010. Vol. 5. No 4. P. 981 – 988.
82. L. S. Vlasenko, G. D. Watkins. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. No 12. P. 125210.
83. L. A. Kappers EPR and optical study of oxygen and zinc vacancies in electron-irradiated ZnO/ L. A. Kappers, O. R. Gilliam, S. M. Evans et al // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2008. Vol. 266. No 12-13. P. 2953 – 2957.
84. D. C. Reynolds Similarities in the bandedge and deep-centre photoluminescence mechanisms of ZnO and GaN / D. C. Reynold, D. C. Look, B. Jogai et al // Solid State Commun. 1997. Vol. 101. No 9. P. 643 – 646.
85. Huang, X. H. Luminescence from Cu-Doped ZnO Nanorods: Role of Zn Vacancies and Negative Thermal Quenching / Huang, X. H., Zhang, C., Tay, C. B., Venkatesan, T., Chua, S. J. Green // Appl. Phys. Lett. 2013, 102, 111106.
86. R. Cuscó Temperature dependence of Raman scattering in ZnO / R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, and M. J. Callahan// Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. No 16. P. 165202.
87. A. Janotti Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor / A. Janotti, C. G. Van de Walle // Rep. Prog. Phys. 2009. Vol. 72. No 12. P. 126501 – 126530.
88. E. V. Lavrov Dominant hydrogen-oxygen complex in hydrothermally grown ZnO / E. V. Lavrov, J. Weber, F. Börrnert // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66. No 16. P. 165205.
89. M. A. Reshchikov, H. Morkoc, B. Nemeth et al // Physica B. 2007. Vol. 401-402. P. 358 – 361.
90. M. A. Reshchikov, J. Garbus, G. Lopez et al // Res. Soc. Proc. 2007. Vol. 957. P. K07 – K19.
91. McCammon J.A. Protein dynamics. / McCammon J.A. // Rep. Prog. Phys. – 1984. – V. 47. – P. 1 – 46.

92. Frenkel D. Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications / Frenkel D. Smit B.// New-York, USA: Academic Press, 2002. – 638 p.
93. Haile J.M. Molecular dynamic simulation elementary methods / Haile J.M. // USA: John Wiley & Sons. Inc, 1997. – 517 p.
94. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике / Хеерман Д.В. // М.: «Наука», 1990. – 176 с.
95. Tuckerman M.E. Integrating the Car-Parrinello equations. 1. Basic integration techniques / Tuckerman M.E., Parrinello M. // J. Chem. Phys. – 1944. – V. 101. – No 2 – P. 1302 – 1315.
96. Verlet L. Computer "experiments" on classical fluids. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / Verlet L. // Physical Review. – 1967. – V. 159. – No 1. – P. 98 - 103.
97. Rapaport D.C. The art of molecular dynamics simulations – Cambridge, USA: Cambridge University Press., 2005. – 565 p.
98. Haile J.M. Extensions of the molecular dynamics simulation method. Isothermal systems / Haile J.M., Gupta S. // J.Chem.Phys. – 1983. – V. 79. – P. 3067 – 3076.
99. Berendsen J.C. Molecular dynamics with coupling to an external bath / Berendsen J.C., Postma J.P.M., Gunsteren W.F., et al. // J. Chem. Phys. – 1984. – V. 81. – P. 3684 – 3690.
100. Andersen H.C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature / Andersen H.C. // J. Chem. Phys. – 1980. – V. 72. – P. 2384 – 2393.
101. Idrees K. Data structure and algorithms in unified parallel C for molecular dynamics / Idrees K. // Institut für Parallele und Verteilte Systeme, 2012. – 78.
102. van Duin A. C. T. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons / van Duin A. C. T., Dasgupta S., Lorant F., Goddard III W. A. // J. Phys. Chem. A 105: 9398 (2001).
103. van Langeveld A. D. Correlation of bulk and surface thermodynamics of some transition-metal oxides - applications to exhaust-gas catalysts / van Langeveld A.

D., van Duin A. C. T., Bijsterbosch J. W., Kapteijn F., Moulijn J. A. // Stud. Surf. Sci. and Catal., vol. 75, pp.2693-2696 (1993).

104. van Duin A. C. T. Comparison of calculated equilibrium mixtures of alkylnaphthalenes and alkylphenanthrenes with experimental and sedimentary data; The importance of entropy calculations / van Duin A. C. T., Baas J. M. A., van de Graaf B., de Leeuw J. W., Bastow T. M., Alexander R. // Org. Geochem., vol 26, pp. 275-280 (1997)
105. Nielson K. D. Development of the ReaxFF reactive force field for describing transition metal catalyzed reactions, with application to the initial stages of the catalytic formation of carbon nanotubes / Nielson K. D., van Duin A. C. T., Oxgaard, J., Deng W., Goddard III W. A. // J. Phys. Chem. A., vol. 109, pp.493-499 (2005).
106. Ludwig, J. Dynamics of the dissociation of hydrogen on stepped platinum surfaces using the ReaxFF reactive force field / Ludwig, J., Vlachos, D. G., van Duin A. C. T. and Goddard, W. A., // Journal of Physical Chemistry B, vol. 110, pp.4274-4282 (2006).
107. Gafiychuk V.V. ZnO nanoparticles produced by reactive laser ablation / Gafiychuk V.V., Ostafiychuk B.K., Popovych D.I., Popovych I.D. and Serednytski A.S.// Applied Surface Science. – 2011 – V. 257 – P. 8396 – 8401.
108. Фок М.В. //Труди ФИАН. 1972. Т.59. С. 3-24.
109. J.D. Honeycutt Molecular-dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters / J.D. Honeycutt, H.C. Andersen // J. Phys. Chem. 91 (1987) 4950–4963.
110. F. Daan Understanding molecular simulation from algorithms to applications (2nd ed.) / F. Daan, S. Berend // San Diego: Academic Press: 2002.
111. Kelchner C. L. Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation / Kelchner C. L., Plimpton S. J. and Hamilton J. C. // Phys. Rev. B – 1998. 58. 11085–8.

112. Курик М.В. Правило Урбаха в оптиці конденсованого стану. / М.В. Курик. // Укр. Фіз. журн. – 1994. – Т. 39, № (11-12). – С. 1058–1063.
113. Mizokawa Y. Electron-spin resonance study of the g≈1,96 signal of zinc oxide / Mizokawa Y., Nakamura S. // Jpn. J. Appl. Phys. -1977.-V.16. - p.1073-1074.
114. Крылов О.В. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах / Крылов О.В., Киселев В.Ф. – Москва, 1981. – С.394.
115. Киселев В.Ф. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков / Киселев В.Ф., Крылов О.В. – М.:Наука, 1978. – 256 с.
116. Harutunian V.M. Surface excitons in ZnO crystals / Harutunian V.M., Margarian H.L., Melicksetian V.A., Panossian J.R. // J. Phys.: Condens. Matter – 1989. –V.1 – P. 847-854.
117. Соколов В.А. Люминесценция и адсорбция. / В.А.Соколов, А.Н. Горбань. – М.: Наука, 1969. – 187 с.
118. Lechev N.I. Interpretation of the green luminescence of ZnO. / Lechev N.I., Gochev D.K., Kynev K.D. // Болг. физ. журн. – 1975 –Т.2. –С.247-249.
119. Wei W. F. F+-center of ZnO. / Wei W. F. // Phys. Rev. B. – 1977. – V. 15. – P. 2250–2253.
120. Zhyrovetsky V.M., Popovych D.I., Serednytski A.S. Physicochemical properties of metal oxide nanopowders and core-shell structures on their basis. XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanostructures. – Ivano-Frankivsk, Ukraine. – 2015. –P.153.
121. Моррисон С.Р. Химическая физика поверхности твердого тела. / Моррисон С.Р. – М.: Мир,1982. – 583 с.
122. Mignolet J.C.P. Chemisorption. / Mignolet J.C.P. – L.: Wash. (D.C.): Butterworths, 1957. – 427 p.
123. И.А.Мясников Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. / И.А.Мясников, В.Я.Сухарев, Л.Ю.Куприянов, С.А.Завьялов. – М.: Наука, 1991 – 327 с.

124. Волькенштейн Ф.Ф. / Волькенштейн Ф.Ф., Рогинский С.З. // Журнал физической химии. – 1955. – Т.29. – С. 485–491.

125. Boudart M. Electronic Chemical Potential in Chemisorption and Catalysis/ Boudart M. // J.Amer.Chem.Soc. – 1952. – V.74. – P.1531–1540.

126. Сухарев В.Я. Двойной слой и адсорбция на твердых електролитах. / Сухарев В.Я., Мясников И.А. – Тарту.: Изд-во Тарт. Университета, 1985. – С. 307–309.

127. Daryakenari A.A. Effect of Pt decoration on the gas response of ZnO nanoparticles. / Ahmad Ahmadi Daryakenari, Aleksandra Apostoluk, Jean-Jacques Delaunay. // Phys. Status Solidi C. – 2013. – P. 1–4.

ДОДАТКИ

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **S.S. Savka,** D.I. Popovych, A.S. Serednytski Molecular Dynamics Simulations of the Formation Processes of Zinc Oxide Nanoclusters in Oxygen Environment // Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. NANO 2016. Springer Proceedings in Physics. -2016. -195. -P.145-156.
2. Bovhyra R.V., Zhyrovetsky V.M., Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S. Development and Creating of Gas-Sensor System Based on Low Diensional Metal Oxides // Science and Innovation. -2016 -12. №6. -P.59-65.
3. Бовгира Р.В., Жировецький В.М., Попович Д.І., **Савка С.С.,** Середницький А.С. Спосіб розпізнавання газів // Патент України № 112955, -2017.
4. Zhyrovetsky V.M., Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S. Nanopowder Metal Oxide for Photoluminescent Gas Sensing // Nanoscale Research Letters. -2017 -12. -P.132(5).
5. Bobitski Ya.V., Bovhyra R.V., Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S., Shevchuk V.N., Venhryn Yu.I. The Influence of Surface Doping on Adsorption Ability of Nanopowder Metal Oxides for Gas Sensors // Journal of Nano- and Electronic Physics. -2017. -9. №5. -P.05008(5pp).
6. Bovhyra R.V., Mudry S.I., Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S., Venhryn Yu. I. Photoluminescent properties of complex metal oxide nanopowders for gas sensing // Applied Nanoscience. -2018.
7. **Savka S.S.,** Venhryn Yu. I., Serednytski A.S., Popovych D.I. Molecular Dynamics Simulations of the Formation Processes and Luminescence Properties of Zn-ZnO Core-Shell Nanostructures // Jouranl of Nano- and Electronic Physics 10(3), 03008(5).
8. **Савка С.С.,** Венгрин Ю. І., Середницький А.С., Попович Д.І. Моделювання методом молекулярної динаміки процесів формування наноструктур Zn-ZnO

типу «ядро-оболонка» // Журнал Фізичних Досліджень - 2019 - 23. № 2. - 2603(6).

9. Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S. Gas Sensing Properties of Metal Oxide Nanopowders // XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 11-16 May 2015). -Book of abstracts. Ivano-Frankivsk: Vasyl Sterfanyk Precarpathian National Universuty. -2015. -P.200.
10. Попович Д.І., **Савка С.С.,** Середницький А.С. Моделювання процесів формування наночастинок оксиду цинку методом молекулярної динаміки // V Наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» (Київ, Україна, 1-2 грудня, 2016). -2016. -Р.104.
11. Zhyrovetsky V.M., Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S. Nanopowder Metal Oxide for Luminescent Gas Sensing // 4th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2016) (Lviv, Ukraine, 24 - 27 August 2016). -Abstract Book. -Lviv: Eurosvit. -2016. -P.617.
12. **Savka S.S.,** Popovych D.I., Serednytski A.S. Molecular dynamics study of the condensation of zinc oxide from the gas phase // 4th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2016) (Lviv, Ukraine, 24 - 27 August 2016). -Abstract Book. -Lviv: Eurosvit. -2016. -P.562.
13. Попович Д.І., Середницький А.С., Бовгира Р.В., **Савка С.С.,** Венгрин Ю.І. Газосенсорна система // Перспективи розвитку озброєння та військової техніки Сухопутних військ. -Національна академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного. -2017. -Р.283-284.
14. Ostafiychuk B.K., Bovgyra R.V., Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S., Venhryn Y.I. Obtaining, Structure and Physicochemical Properties of Nanopowder Metal Oxides for Gas Sensors // XVI International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems. -Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. -2017. -P.240.

15. Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S., Venhryn Y.I. Photoluminescent Properties of the Complex Metal Oxide Nanopowders // E-MRS 2017 Spring Meeting. Symposium N: Semiconductor nanostructures towards electronic and opto-electronic device. - E-MRS. -2017.
16. **Savka S.S.,** Popovych D.I., Serednytski A.S. Molecular dynamics simulations of the oxidation of zinc nanoclusters // 5th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2017) (Chernivtsi, Ukraine, 23 - 26 August 2017). -Abstract Book. -Kiev: Burlaka. -2017. -P.515.
17. Popovych D.I., **Savka S.S.,** Serednytski A.S., Venhryn Y.I. Photoluminescent properties of complex metal oxide nanopowders for gas sensing // 5th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2017) (Chernivtsi, Ukraine, 23 - 26 August 2017). -Abstract Book. -Kiev: Burlaka. -2017. -P.341.
18. Venhryn Y.I., Bovgyra R.V., **Savka S.S.,** Serednytski A.S., Popovych D.I. Photoluminescent properties of doped ZnO nanopowders for gas sensors // 6th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2018) (Kyiv, Ukraine, 27 - 30 August 2018). -Abstract Book. -Kiev: Burlaka. -2018. -P.522.
19. Venhryn Y.I., **Savka S.S.,** Bovgyra R.V., Zhyrovetsky V.M., Serednytski A.S., Popovych D.I. Obtaining, Structure and Gas Sensors Properties of Nanopowder Metal Oxides // XVII International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems. -Vasyl Stefanyk Precarpathian National University. -2019. -P.28.

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

- XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 11-16 May 2015);
- V Наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» (Київ, Україна, 1-2 грудня 2016);
- 4th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2016) (Lviv, Ukraine, 24-27 August 2016);
- Перспективи розвитку озброєння та військової техніки Сухопутних військ (Львів, Україна, 2017);
- XVI International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2017);
- E-MRS 2017 Spring Meeting. Symposium N: Semiconductor nanostructures towards electronic and opto-electronic device (Strasbourg, France, 2017);
- 5th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2017) (Chernivtsi, Ukraine, 23-26 August 2017);
- 6th International research and practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2018) (Kyiv, Ukraine, 27-30 August 2018);
- XVII International Conference On Physics And Technology Of Thin Films And Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2019).