

УДК 539.21

М.В.Коваленко¹, О.В. Бовгира¹, А.В. Франів¹, Р.В. Бовгира²

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка

79005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8а

² Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України

79060, Львів, вул. Наукова, 3-б

e-mail: marry111@ukr.net

ДОСЛІДЖЕННЯ З ПЕРШИХ ПРИНЦИПІВ СЕНСОРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОТРУБОК ОКСИДУ ЦИНКУ

У межах теорії функціоналу густини проведено дослідження адсорбції молекул різних газів (O_2 , H_2O , CO , NH_3 , CH_3OH і C_2H_5OH) на поверхні нанотрубок ZnO . На основі обчислених значень енергії зв'язку визначено оптимальні конфігурації молекул на поверхні нанотрубок. З метою встановлення донорний чи акцепторний характер молекулярної адсорбції визначено ступінь перенесення заряду на нанотрубки.

Ключові слова: функціонал густини, адсорбція, нанотрубка, електронна структура.

Вступ

Оксид цинку – одна з найбільш відомих сполук, що широко використовується у різних областях промисловості, техніки і медицини. Різноманіття цікавих фізичних і хімічних властивостей, таких, як анізотропна кристалічна структура, наявність напівпровідникових властивостей при великій ширині забороненої зони, амфотерні хімічні властивості тощо, роблять цей матеріал справді унікальним.

В числі інших застосувань, оксид цинку був в значній мірі вивчений як матеріал для сенсорів газів. Переважно такі метал-оксидні матеріали є товстими полікристалічними плівками, які мають обмежену чутливість для газосенсорних застосувань. Альтернативою стають наноструктури ZnO , які за рахунок вищого відношення поверхня-об'єм та сильної залежності електричної провідності від кількості адсорбатів на поверхні, показують значно вищу чутливість і селективність газових сенсорів [1]. Вже зараз існують розробки газових сенсорів на основі вуглецевих нанотрубок, які можуть працювати з різними газами та їх

сумішами [2]. Проте, вуглецеві нанотрубки окислюються в атмосфері за великих значень іонізаційного струму, і пристрої на їх основі виходять з ладу. З іншого боку, оксид цинку завдяки своїй хімічній стабільності може використовуватись в якості газових сенсорів замість вуглецевих нанотрубок [3, 4].

У даній роботі представлено теоретичні дослідження в межах теорії функціоналу густини взаємодії молекул різних газів (O_2 , H_2O , CO , NH_3 , CH_3OH , C_2H_5OH) на модельних одностінкових нанотрубках ZnO ідеальної структури.

Моделі і методики розрахунків

Розрахунки із перших принципів проведено у межах теорії функціоналу електронної густини, яка успішно використовувалась для дослідження взаємодії молекулярних адсорбатів із одностінковими вуглецевими нанотрубками [5, 6].

Для опису обмінно-кореляційної енергії електронної підсистеми використано функціонал у наближенні узагальненого градієнта (GGA) в параметризації Пердю, Бурке і

Ернцерхофа [7]. Відомо, що використання даного наближення у розрахунках приводить до кількісної недооцінки величини енергії зв'язку системи і завищених відстаней між адсорбатом і адсорбентом. З іншого боку, альтернативний опис обмінно-кореляційної взаємодії у межах апроксимації локальної густини (LDA) приводить до завищених значень енергії зв'язку у порівнянні із експериментальними даними. Використання наближення GGA у даній роботі дає можливість при аналізі результатів розрахунків стверджувати, що якщо модельна система молекула-нанотрубка буде стабільною, то і реальна система також буде стабільною.

Були розглянуті моделі одностінкових нанотрубок ZnO у вигляді згортки одного шару ZnO так, що два еквівалентні місця гексагональної ґратки співпадають. Подібно до опису одностінкових вуглецевих нанотрубок, хіральність нанотрубок ZnO може бути визначена парою цілих чисел (n, m) . Обчислення проводились для гексагональної надґратки $18.5 \times 18.5 \times 9.8 \text{ \AA}$ у випадку нанотрубки (4,4) та $19 \times 19 \times 11 \text{ \AA}$ для (8,0). За таких параметрів надґратки стінки сусідніх нанотрубок віддалені одна від одної на відстань 12 \AA , що забезпечує можливість нехтування взаємодією між нанотрубками. У дослідженні розглянуто нанотрубки ZnO типу «крісло» (4,4) і «зигзаг» (8,0) (рис. 1-2).

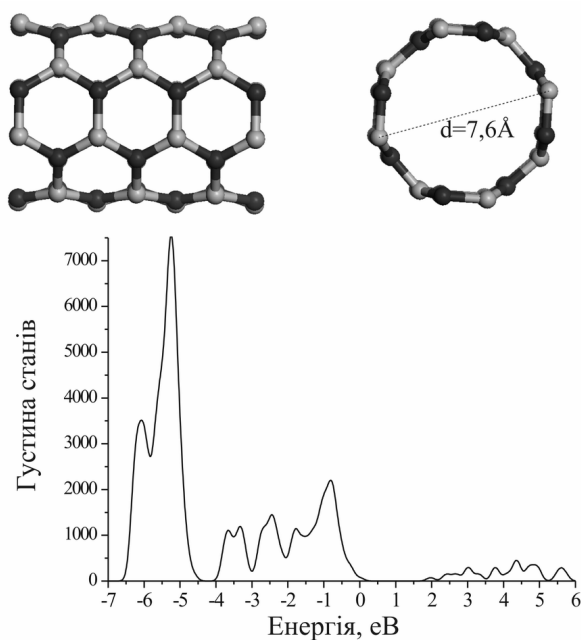


Рис. 1. Структурна модель (атоми Zn – темні кульки, атоми O – світлі кульки) та розподіл повної густини станів одностінкової нанотрубки типу (4,4).

Електронні функції електронів розкладались у базисі атомних орбіталей, включаючи d-орбіталі. Основні електрони описувались ефективним потенціалом із врахуванням релятивістських поправок. Інтегрування у першій зоні Бріллюена проводилось у спеціальних точках k-простору, згенерованих за схемою Монкроста-Пака [8].

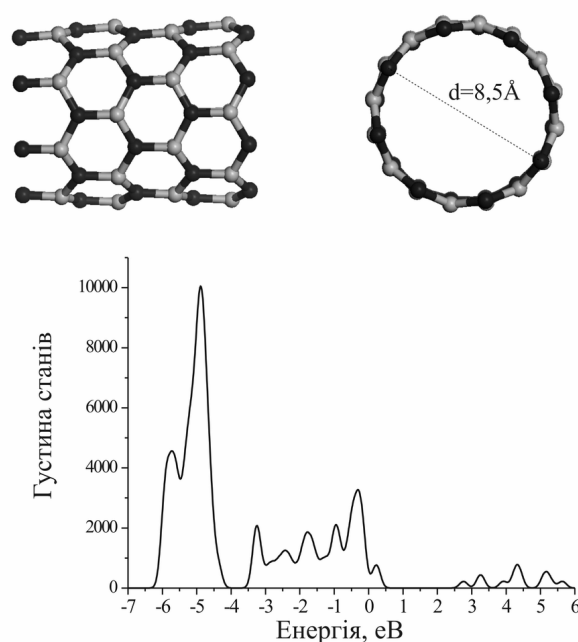


Рис. 2. Структурна модель (атоми Zn – темні кульки, атоми O – світлі кульки) та розподіл повної густини станів одностінкової нанотрубки типу (8,0).

Для цих моделей спочатку була проведена оптимізація (релаксація) геометрії (знаходження рівноважних координат іонів, за яких повна електронна енергія системи є мінімальною), а потім на поверхню додавались молекули O_2 , CO , NH_3 , H_2O , етанолу та метанолу. Геометричні параметри такої системи знову оптимізувались. Оптимізація здійснювалась за ефективним алгоритмом

делокалізованих внутрішніх координат [9]. Збіжність релаксаційної процедури вважалась досягнутою, коли величини сил, які діють на атоми ставали меншими $0,05 \text{ eV/\AA}$.

Нанотрубки оксиду цинку (4,4) і (8,0) проявляють напівпровідникові властивості. Ширини забороненої зони нанотрубок (4,4) і (8,0) є більшими від значення E_g для об'ємного кристалу ZnO на $0,99 \text{ eV}$ і $1,04 \text{ eV}$, і становлять $1,96$ та $2,01 \text{ eV}$. Загальною властивістю розрахунків у межах теорії функціоналу густини є значення ширини забороненої зони напівпровідників. Зниження абсолютного значення ширини забороненої зони не має впливу на аналіз електронної структури у нашій роботі, оскільки ми порівнюємо різниці енергій чистої поверхні нанотрубок ZnO і поверхні з адсорбованими молекулами газів, використовуючи при цьому той самий метод розрахунків. При зміні типу нанотрубки, тобто її хіральності та діаметру, розподіл енергетичних станів не змінюється. Порівняння розподілів густини станів для нанотрубки і об'ємного кристалу ZnO вказує на незначне зміщення 3d-станів цинку в електронному спектрі нанотрубки в область нижчих енергій.

Аналіз отриманих результатів розрахунків із використанням різних наближень обмінно-кореляційного потенціалу дозволяє стверджувати, що використання узагальненої градієнтної апроксимації (GGA) для опису обмінно-кореляційного потенціалу замість апроксимації локальної густини (LDA) приводить до покращення узгодження із даними експерименту в кількісній величині

забороненої щілини, структура валентної зони та дно зони провідності відображаються адекватно. Проте, слід зазначити, що енергетичне положення 3d зон цинку у межах даного розрахунку залишається завищеним.

Для дослідження переносу заряду використовувався аналіз заселеностей молекулярних орбіталей за Малікеном, який полягає у розрахунку різниці зарядів ізольованої молекули та молекули адсорбованої на поверхні нанотрубки.

Результати та їх обговорення

Для кожного типу адсорбату (O_2 , CO, NH_3 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ та CH_3OH) на поверхні нанотрубок розглянуто різні можливі геометричні положення молекул над поверхнею (над атомами Zn і O, над зв'язком Zn–O) та різні типи адсорбції, такі як фізична адсорбція, хемісорбція і молекулярна хемісорбція. Остання є проміжним випадком між фізичною адсорбцією і хемісорбцією і характеризується слабким переносом заряду між адсорбованою молекулою і поверхнею адсорбента.

Енергія адсорбції молекул газу на поверхні нанотрубки ZnO обчислювалася за таким виразом:

$$E_{ad} = E_{nm} - (E_n + E_m),$$

де E_n і E_m – відповідають енергіям чистої поверхні нанотрубки ZnO і вільної молекули газу, а E_{nm} – повна енергія системи після адсорбції молекул газу. Вище від'ємне значення енергії адсорбції вказує на більш енергетично вигідну конфігурацію системи.

Таблиця 1

Енергія адсорбції E_{ad} (eV), ширина забороненої зони E_g (eV), перенесення заряду Δq (e) та довжина зв'язку d (Å) адсорбатів на поверхні нанотрубки (4,4)

	E_{ad} (eV)	E_g (eV)	Δq (e)	d (Å)
CO	-0,16	1,96	0,050	2,91
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-0,56	1,96	0,126	2,21
CH_3OH	-0,3	1,93	0,113	2,22
H_2O	-0,3	1,96	0,101	2,24
NH_3	-1,25	1,94	0,233	2,16
ZnO		1,96		

Енергія адсорбції E_{ad} (eV), ширина забороненої зони E_g (eV), перенесення заряду Δq (e) та довжина зв'язку d (Å) адсорбатів на поверхні нанотрубки (8,0)

	E_{ad} (eV)	E_g (eV)	Δq (e)	d (Å)
CO	-0,16	2,01	0,052	2,94
C ₂ H ₅ OH	-1,22	2,00	0,093	2,24
CH ₃ OH	-0,79	1,98	0,115	2,23
H ₂ O	-0,79	2,01	0,102	2,26
O ₂	-0,08	1,69	-0,152	2,34
NH ₃	-1,32	1,98	0,223	2,16
ZnO		2,01		

Характер міжмолекулярної взаємодії обговорюємо у світлі розгляду розподілів густини електронних станів і вигляду найвищої заповненої молекулярної орбіталі (HOMO) і найнижчої незаповненої молекулярної орбіталі (LUMO) молекул адсорбату. Розглядаються два механізми переносу заряду: а) перенос заряду виникає в залежності від відносного розташування на графіку густини станів системи HOMO- і LUMO-орбіталей адсорбату. Якщо HOMO лежить вище рівня Фермі чистої нанотрубки, то відбувається перенос заряду до ZnO. Якщо LUMO знаходиться нижче рівня Фермі, то відбувається перенос заряду до адсорбованої молекули; б) перенос заряду між молекулою адсорбату і нанотрубкою ZnO визначається гібридизацією HOMO- і LUMO-орбіталей молекули із електронними орбіталами нанотрубки.

Далі ми описуємо взаємодію молекул із поверхнею нанотрубки ZnO у порядку зростання комплексності механізму переносу заряду. У таблицях 1 і 2 наведено отримані значення енергії адсорбції E_{ad} (eV), ширини забороненої зони системи молекула-нанотрубка ZnO E_g (eV), переносу заряду Δq (e) та довжини зв'язку між атомом молекули і атомом поверхні нанотрубки d (Å) у найбільш стабільних конфігураціях системи молекула-нанотрубка ZnO. Адсорбція молекул на поверхні нанотрубки змінює локальну геометричну структуру нанотрубки у місці зв'язку.

У випадку адсорбції H₂O НОМО-орбіталь молекули повністю локалізована на атомі оксигену, тоді як LUMO – на атомах гідрогену. НОМО відіграє визначальну роль у перенесенні заряду завдяки невеликому змішуванню із електронними станами нанотрубки вище рівня Фермі (рис. 3). Присутня також сильніша гібридизація із станами нижче рівня Фермі, проте вона не викликає перенесення заряду, оскільки усі ці стани є заповненими. Отже, молекула H₂O виступає донором носіїв заряду, підвищуючи провідність системи.

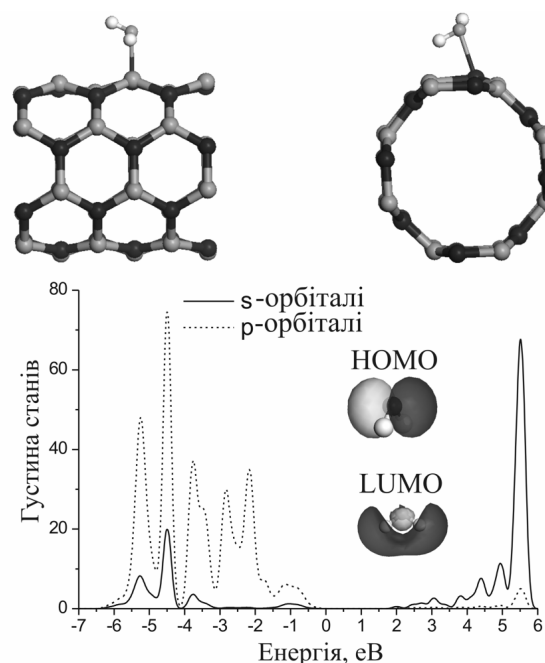


Рис. 3. Оптимізована структурна модель адсорбції H₂O на поверхні нанотрубки (4,4), розподіл густини станів та НОМО і LUMO молекули H₂O у системі нанотрубка-адсорбат.

У випадку адсорбції NH_3 ситуація є подібною. Молекули NH_3 зазнають молекулярної хемisorбції на поверхні нанотрубок і стають донорами носіїв заряду (рис. 4). НОМО є єдиною орбітальною, яка зазнає суттєвого перекриття із станами нанотрубок поблизу рівня Фермі. Аналіз заселеності орбіталей вказує, що заряд втрачають іони нітрогену

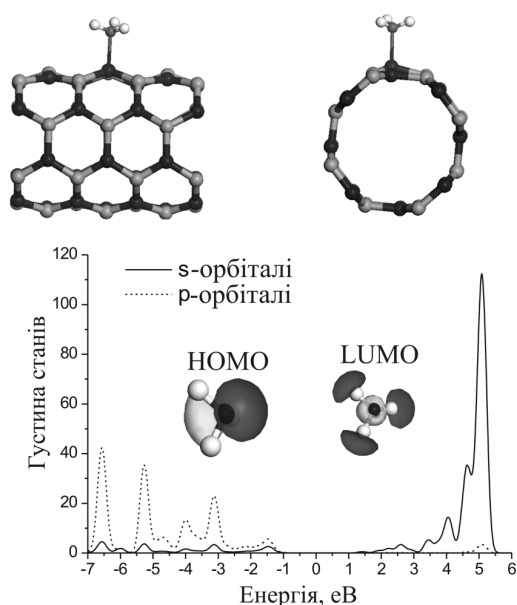


Рис. 4. Оптимізована структурна модель адсорбції NH_3 на поверхні нанотрубки (4,4), розподіл густини станів та НОМО і LUMO молекули NH_3 у системі нанотрубка-адсорбат.

($\Delta q_N = 0.276$), тоді як гідрогени у молекулі практично не змінюють заряду.

У випадку адсорбції молекул CO відзначимо залежність величини перенесення заряду від орієнтації молекули відносно поверхні нанотрубки. Ця залежність виникає внаслідок різного ступеня перекриття 5σ НОМО орбіталей CO із станами ZnO . Проте, визначальну роль у донорному характері зв'язування даних молекул із сенсорною поверхнею відіграє LUMO 2π -орбіталь, оскільки вона знаходиться ближче до рівня Фермі нанотрубки, ніж НОМО (рис. 5).

Такий донорний характер перенесення заряду узгоджується із даними експериментальних досліджень, згідно з якими електронна провідність у наностержнях оксиду цинку n -типу зростає під впливом парів H_2O , NH_3 і CO [10-11].

Взаємодія молекул O_2 із поверхнею нанотрубки індукує акцепторні домішкові стани вище рівня Фермі (рис. 6), що свідчить про перенесення електронів від нанотрубки до O_2 . Акцепторний характер перенесення заряду від нанотрубки до молекули O_2 підтверджений даними експериментальних досліджень сенсорних властивостей нанодотин ZnO [12].

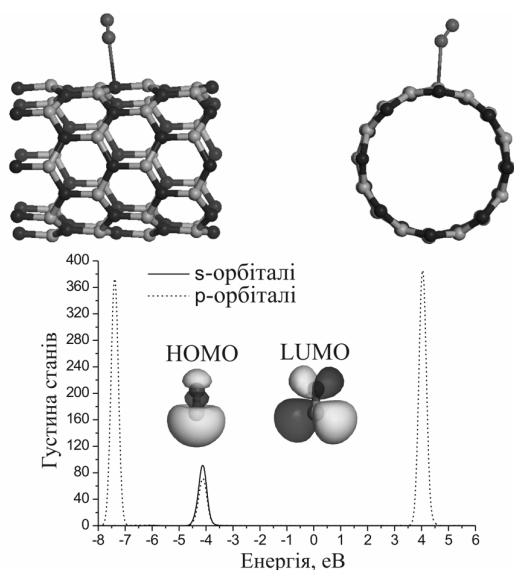


Рис. 5. Оптимізована структурна модель адсорбції CO на поверхні нанотрубки (8,0), розподіл густини станів та НОМО і LUMO молекули CO у системі нанотрубка-адсорбат.

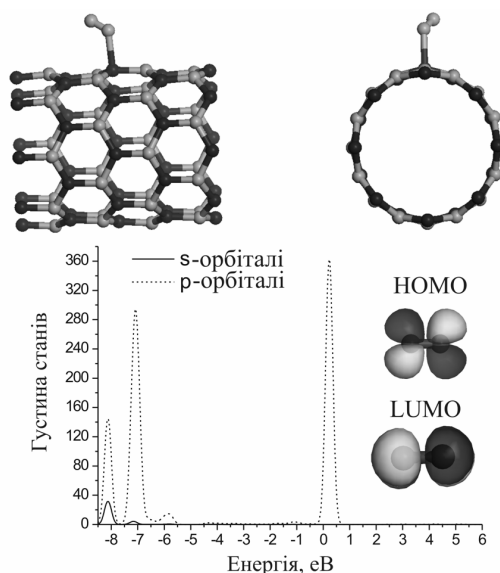


Рис. 6. Оптимізована структурна модель адсорбції O_2 на поверхні нанотрубки (8,0), розподіл густини станів та НОМО і LUMO молекули O_2 у системі нанотрубка-адсорбат.

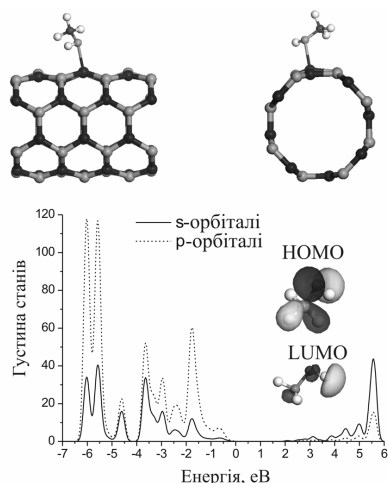


Рис. 7. Оптимізована структурна модель адсорбції CH_3OH на поверхні нанотрубки (4,4), розподіл густини станів та НОМО і LUMO молекули CH_3OH у системі нанотрубка-адсорбат.

На рис. 7-8 зображено результат взаємодії молекул метанолу та етанолу із нанотрубками ZnO . При наближенні молекул до нанотрубки їх взаємодія порушує початкову конфігурацію, індукуючи процес хемісорбції молекул газу на поверхні. Атоми O (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) формують зв'язок із атомом цинку нанотрубки. Відстань між H ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) та O (ZnO) становить 1.94 \AA , що вказує на присутність водневого зв'язку. Слабка взаємодія між молекулами газів і атомами нанотрубок спричинює повертання C-C зв'язку. НОМО відіграє визначальну роль у перенесенні заряду завдяки суттєвому змішуванню із електронними станами нанотрубки поблизу рівня Фермі. Спостерігається залежність величини перенесення заряду Δq від хіральності нанотрубок.

Адсорбція молекул спричинює також зменшення ширини забороненої зони нанотрубок. Найрізкіше зменшення спостерігається для молекул O_2 , а серед донорних молекул найбільший вплив здійснюють молекули NH_3 та метанолу.

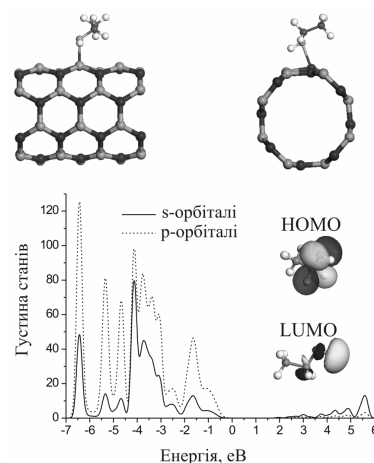


Рис. 8. Оптимізована структурна модель адсорбції $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на поверхні нанотрубки (4,4), розподіл густини станів та НОМО і LUMO молекули $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ у системі нанотрубка-адсорбат.

Висновки

Досліджено структурні та електронні властивості модельних одностінкових нанотрубок ZnO ідеальної структури. Встановлено, що на відміну від аналогічних вуглецевих нанотрубок усі досліджені нанотрубки оксиду цинку проявляють напівпровідникові властивості. У порівнянні з шириною забороненої зони об'ємного кристалу ZnO , ширина забороненої зони нанотрубок ZnO зростає.

Досліджено сенсорні властивості нанотрубок ZnO , на прикладі їх взаємодії із молекулами O_2 , H_2O , CO , NH_3 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Встановлено, що молекули H_2O , CO , NH_3 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ збільшують концентрацію основних носіїв (електронів) у сенсорній системі, тоді як молекули O_2 знижують їх концентрацію. Розглянуто два механізми перенесення заряду від адсорбатів до сенсорної поверхні. Для розглянутих молекул адсорбатів знак часткового перенесення заряду узгоджується із експериментальними даними.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. C. Jagadish, S. Pearton, Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing Properties and Applications (Elsevier, 2006).
2. Y. Wang, and J.T.W. Yeow, Journal of Sensors, 2009, 1-24 (2009).
3. Jia Grace Lu, Paichun Chang and Zhiyong Fan, Materials Science and Engineering: R: Reports 52, 49-91 (2006).
4. M.-W. Ahn, K.-S. Park, J.-H. Heo, D.-W. Kim, K.J. Choi, J.-G. Park, Sensors and

- Actuators B: Chemical, 138,168-173 (2009).
5. J. Zhao, A. Buldum, J. Han, and J. P. Lu, Nanotechnology 13, 195 (2002).
 6. J.A. Robinson, E.S. Snow, S. Badescu, T.L. Rienekie, F.K. Perkins, Nano Letters 6, 1747-1751 (2006).
 7. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
 8. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1971).
 9. J. Andzelm, D. King-Smith and G. Fitzgerald, Chem. Phys. Lett. 335, 321 (2001).
 10. J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y. C. Lee, O. K. Tan, L. Vayssieres, Nanotechnology 17, 4995 (2006).
 11. Z. Fan, J. G. Lu, Appl. Phys. Lett. 86, 123510 (2005).
 12. Z. Fan, D. Wang, P. C. Chang, W. Y. Tseng, J. G. Lu, Appl. Phys. Lett. 85, 5923 (2004).

Стаття надійшла до редакції 30.05.2011

M.V.Kovalenko¹, O.V.Bovgyra¹, A.V.Franiv¹, R.V.Bovgyra²

¹ Ivan Franko National University of Lviv, Lviv

² Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics
NANc Ukraine, 79060, Lviv, Naukova Str., 3-b

AB INITIO STUDY OF ZnO NANOTUBES SENSING PROPERTIES

A density functional theory study of the adsorption of various gas molecules (O_2 , H_2O , CO , NH_3 , CH_3OH and C_2H_5OH) on a ZnO nanotubes (NTs) were performed. We determine their exact orientation on the NT wall and their preferential binding site by calculating their binding energy. Their charge transfer to the NT wall is investigated in order to determine the donor or acceptor character of the molecular adsorbates. Particular attention is paid to understanding the modification of electronic structures of ZnO NTs by the gas-molecule adsorbates.

Key words: density functional, adsorption, electronic structures, donor, acceptor.

М.В.Коваленко¹, О.В. Бовгира¹, А.В. Франив¹, Р.В. Бовгира²

¹ Львовский национальный университет имени Ивана Франко

79005, Львов, ул.Кирилла и Мефодия, 8а

² Институт прикладных проблем механики и математики им. Я. С. Подстригача НАН Украины
79060, Львов, ул. Наукова, 3-б

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ НАНОТРУБОК ZnO

В рамках теории функционала плотности проведено исследование адсорбции молекул различных газов (O_2 , H_2O , CO , NH_3 , CH_3OH и C_2H_5OH) на поверхности нанотрубок ZnO. На основе вычисленных значений энергии связи определены оптимальные конфигурации молекул на поверхности нанотрубок. С целью установления какой донорный или акцепторный характер имеет молекулярная адсорбция определена степень переноса заряда на нанотрубки.

Ключевые слова: функционал плотности, адсорбция, нанотрубка, электронная структура.