

О.В. Бовгира, М.В. Коваленко

Електронно-адсорбційні властивості неполярної поверхні ZnO

Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет, кафедра фізики твердого тіла, вул. Кирила і Мефодія, 8 Львів, 79005, e-mail: kovalenkomarry@gmail.com

Проведено першоприципні теоретичні дослідження адсорбції молекул H_2O , CO , NH_3 , O_2 , H_2 , метанолу, етанолу та ацетону на неполярній поверхні ZnO ($10\bar{1}0$). Визначено оптимальні параметри розташування і орієнтації досліджуваних молекул при їх адсорбції на поверхні кристала ZnO та обчислено їх енергії адсорбції. Розглянуто два механізми процесу адсорбції: реконструкція поверхні кристалу ZnO під впливом адсорбованих молекул; перенесення заряду між молекулами і поверхнею, яке приводить до зміни електронної структури поверхні ZnO.

Ключові слова: узагальнена градієнтна апроксимація, молекулярні орбіталі, адсорбція, енергія зв'язку, енергетична щільність.

Стаття поступила до редакції 25.10.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

Вступ

Незгасаюча увага до вивчення адсорбційних явищ обумовлена не тільки практичною цінністю отримуваних результатів, а й можливістю отримання інформації про фундаментальні фізико-хімічні процеси взаємодії твердого тіла з чужорідними атомами. Безсумнівний інтерес викликають дослідження впливу молекул газів на поверхневі властивості напівпровідникових плівок. Роз'яснення механізмів такого впливу потрібне, наприклад, для розуміння легування напівпровідникових кристалів в процесі їхнього росту, поверхневого очищення та травлення, а також для створення газових сенсорів.

ZnO був першим оксидом металу використаним у напівпровідникових газових сенсорах. Останнім часом з'являється багато публікацій щодо створення газових сенсорів на основі тонких плівок або наноструктур ZnO, використовуючи різні методи синтезу, імпульсного лазерного напилення, хімічного осадження з газової фази, молекулярно-променевої епітаксії тощо [1]. Це сприяє розробці достовірних та селективних сенсорів для детектування токсичних газів, легкозаймистих газів та органічних випарів, таких як чадний газ, метанол та ацетон [2-7].

Експериментальні вивчення нанорозмірних об'єктів на основі ZnO активізували розвиток теоретичних досліджень для кращого розуміння фізичних властивостей цих структур. Так у [8] представлено теоретичні дослідження механізмів газової чутливості при взаємодії поверхні ($10\bar{1}0$) ZnO та молекулами H_2 , CO , NH_3 , O_2 та етанолу у світлі поверхневої реконструкції та перенесенню

зарядів між адсорбатом та адсорбентом. У роботі [9] апробовано кластерний підхід для аналізу взаємодії молекул CO , H_2 , H_2O , NH_3 та CO_2 з поверхнею ($10\bar{1}0$) ZnO, використовуючи модель кластера $(ZnO)_{248}$. Останнім часом велика кількість теоретичних досліджень поверхонь ZnO була проведена Мейером та співавторами [10-12], які стали основою для розуміння хімічних властивостей поверхні ($10\bar{1}0$) ZnO.

Поверхня ($10\bar{1}0$) ZnO – це грань призми об'ємного кристалу ZnO, яка завдяки своїй високій стабільності та чітко визначеній структурі поверхні дає змогу виробувати високоякісні плівки та є хорошою модельною системою для теоретичних розрахунків. Крім того, у наноструктурах на основі оксиду цинку основними сенсорними поверхнями виступають неполярні поверхні ($10\bar{1}0$) та ($11\bar{2}0$) [13-15].

В даній роботі розглянуто взаємодію H_2O , CO , NH_3 , O_2 , H_2 , а також парів етанолу (C_2H_5OH), метанолу (CH_3OH) та, чи не вперше, ацетону (C_3H_6O) з найбільш стабільною неполярною поверхнею ZnO ($10\bar{1}0$) для кращого розуміння фізики та хімії газових сенсорів на основі ZnO. Вибір даних молекул не випадковий, так як наприклад водень, який містить лише один електрон в $1s$ -стані, є модельним об'єктом в теорії адсорбції, тоді як у випадку O_2 , в адсорбції приймає участь ряд молекулярних станів тощо.

I. Моделі та методика розрахунків

Для виявлення фундаментальних фізико-хімічних механізмів газових сенсорів встановлені різні моделі побудовані на експериментальних даних, в яких в першу чергу увага акцентується на перенесенні заряду. У свою чергу першопринципні методології, які базуються на теорії функціоналу густини, можуть дати точні розрахунки енергетичних властивостей процесу адсорбції.

Для моделювання поверхні кристала ZnO використано модель триперіодичної пластини [16-18]. У даній роботі ми розглядаємо найбільш стабільну неполярну $(10\bar{1}0)$ поверхню ZnO. В об'ємному кристалі ZnO атоми Zn і O перебувають у тетракоординатному оточенні. На поверхні кристала ZnO один із цих зв'язків розривається. Атом цинку опускається всередину поверхні, формуючи планарні sp^2 зв'язки, тоді як атом кисню піднімається вгору, формуючи тетраедричні sp^3 зв'язки. Модель тонкої плівки, у наших розрахунках, являла собою 4 шари Zn-O, у якій два верхні шари відображали поверхню, а два нижні – шари об'ємного кристала. Ширина вакуумної щілини над поверхнею становила 15 Å.

У роботі розрахунки повної енергії досліджуваної системи виконані в межах теорії функціоналу електронної густини із використанням ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербілта [19]. Для представлення цих псевдопотенціалів вимагається менший базис плоских хвиль, ніж у випадку нормозберігаючих псевдопотенціалів, що скорочує час машинних розрахунків. Критерієм збіжності ітераційної процедури самоузгодження, тобто різниці електронних енергій на послідовних кроках встановлено величину $2 \cdot 10^{-6}$ eV.

Квазіостовні 3d-орбіталі атомів Zn, розглядалися як стани валентної зони. Для обмінно-кореляційного функціоналу використано узагальнену градієнтну апроксимацію (GGA), параметризовану у вигляді Пердю-Вонга (PW91) [20]. Відомо, що використання цієї апроксимації приводить до того, що значення відстані між адсорбатом і поверхнею буде дещо завищене, і відповідно, значення енергії зв'язку – занижене. Її перевага над іншими наближеннями полягає в тому, що при отриманні стабільної

модельної конфігурації системи молекула-поверхня можна однозначно стверджувати, що така конфігурація є стабільною і у реальній системі.

Для моделі поверхні $(10\bar{1}0)$ ZnO спочатку була проведена оптимізація геометричних параметрів (знаходження рівноважних координат іонів, за яких повна електронна енергія системи є мінімальною), а потім на поверхню додавались молекули CO, NH₃, H₂O, H₂, O₂, етанолу, метанолу та ацетону. Геометричні параметри такої системи знову оптимізувались. Збіжність релаксаційної процедури оптимізації вважалась досягнутою, коли величини сил, які діють на атоми ставали меншими 0,05 eV/Å.

Енергія адсорбції молекул газів на поверхні ZnO обчислювалася згідно виразу:

$$E_{ad} = E_{sm} - (E_s + E_m),$$

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

Аналіз електронних заселеностей орбіталей та, відповідно, перенесення заряду проводилися за методикою Маллікена [21] та Хіршвельда [22].

II. Результати та обговорення

На рис. 1 а зображено структуру неполярної поверхні $(10\bar{1}0)$ до оптимізації геометричних параметрів та на рис. 1 б – після оптимізації. В результаті релаксації атоми цинку опускаються всередину поверхні на 0.4 Å, що узгоджується із попередніми дослідженнями [23].

На рис. 2 наведено зонну діаграму чистої неполярної поверхні ZnO $(10\bar{1}0)$, розраховану вздовж високосиметричних ліній поверхневої зони Брілюена (рис. 3). Вершину валентного комплексу формують s-орбіталі цинку та p-орбіталі кисню. Дно зони провідності утворюється за рахунок змішування s- та p-орбіталей цинку. Пряма заборонена енергетична щілина знаходиться у т. Г зони Брілюена. Після перебудови поверхні повна енергія системи зменшується, частка електронної густини

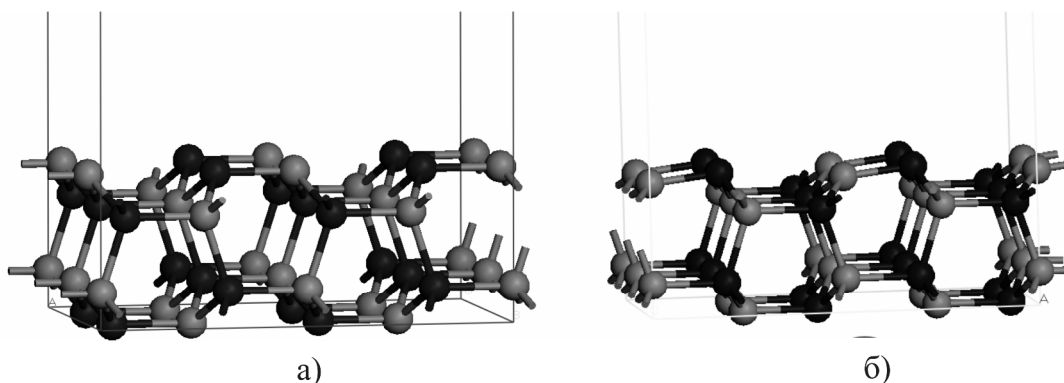


Рис. 1. Модель неполярної поверхні $(10\bar{1}0)$ кристала ZnO (темні і світлі кульки відображають атоми O та Zn, відповідно): а) неоптимізована поверхня; б) поверхня після оптимізації.

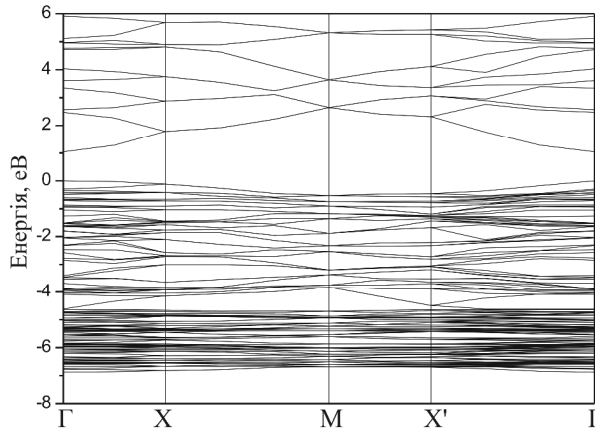


Рис. 2. Зонна діаграма неполярної поверхні ZnO (10 $\bar{1}0$).

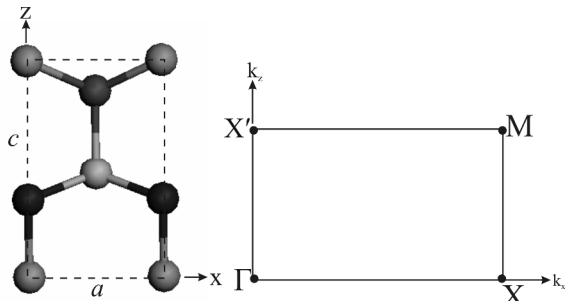


Рис. 3. Елементарна комірка та зона Бріллюена для поверхні (10 $\bar{1}0$) кристала ZnO.

($\Delta q = 0,037e_0$ за Маллікеном) переходить із поверхні в об'єм кристала.

Отримане значення ширини забороненої зони E_g для поверхні ZnO становить 1.02 eV, що є менше за експериментальне значення ширини забороненої зони. Загальна властивість розрахунків у межах теорії функціоналу густини полягає у заниженні значення ширини забороненої зони напівпровідників. Проте таке заниження E_g не має впливу на аналіз електронної структури у нашій роботі, оскільки ми порівнюємо різниці енергій чистої поверхні ZnO і поверхні з адсорбованими молекулами газів, використовуючи при цьому той самий метод

розрахунків.

Для кожного типу адсорбату (H_2O , CO , NH_3 , H_2 , O_2 , C_2H_5OH , CH_3OH та C_3H_6O) на поверхні ZnO (10 $\bar{1}0$) 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 та характеризується слабким переносом заряду між адсорбованою молекулою і поверхнею адсорбента.

Принцип дії напівпровідникових газових сенсорів базується на зміні електропровідності напівпровідникового газочутливого шару при хімічній адсорбції газів на його поверхні. Цей принцип дозволяє ефективно використовувати їх у сенсорних приладах різного призначення, як альтернативу до оптичних, електрохімічних і термокаталітичних сигналізаторів. У газочутливому шарі резистивного напівпровідникового сенсора при взаємодії із адсорбованими молекулами газу протікає сукупність взаємопов'язаних процесів: електронні процеси обміну між адсорбратом і адсорбентом, поверхнева та об'ємна дифузія адсорбованих атомів і молекул, перенос носіїв між гранулами полікристалічних зразків. Відповідно опис відклику газового сенсора проводять на основі теорій, що встановлюють взаємозв'язок між молекулярними та електронними процесами на поверхні кристала, переважно за електронною теорією хемісорбції. Процес переносу заряду між гранулами кристалітів розраховується у межах теорії перколяції, моделі поверхневих пасток і бар'єрної провідності.

У нашій роботі характер міжмолекулярної взаємодії обговорюємо у світлі розгляду розподілів густини електронних станів і вигляду найвищої заповненої молекулярної орбіталі (НОМО) 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 НОМО- і LUMO-орбіталей адсорбату. Якщо НОМО лежить вище рівня Фермі чистої поверхні, то відбувається перенос

Таблиця 1

Енергія адсорбції E_{ad} , величина перенесення заряду Δq від молекули газу до поверхні ZnO, зміна ширини забороненої зони ΔE_g , довжина зв'язку між атомом молекули і атомом поверхні d (Å) та довжина водневого зв'язку d_1 (Å) під час адсорбції молекули газу на неполярній поверхні (10 $\bar{1}0$) оксиду цинку

	E_{ad} , eV	Δq (e) (за Маллікеном)	Δq (e) (за Хіршфельдом)	ΔE_g , meV	d (Å)	d_1 (Å)
H_2O	-1.14	0.07	0.0094	-35	2.13	1.53
CO	-0.50	0.143	0.138	50	2.21	
етанол	-1.29	0.102	0.034	-22	2.10	1.57
метанол	-1.25	0.096	-0.0031	-20	2.11	1.57
NH_3	-1.41	0.184	0.137	10	2.10	1.76
H_2	-0.23	0.084	0.0216	52	2.23	2.43
O_2	-0.61	-0.252	-0.122	100	2.21	
ацетон	-2.71	0.113	0.104	0	2.16	2.06

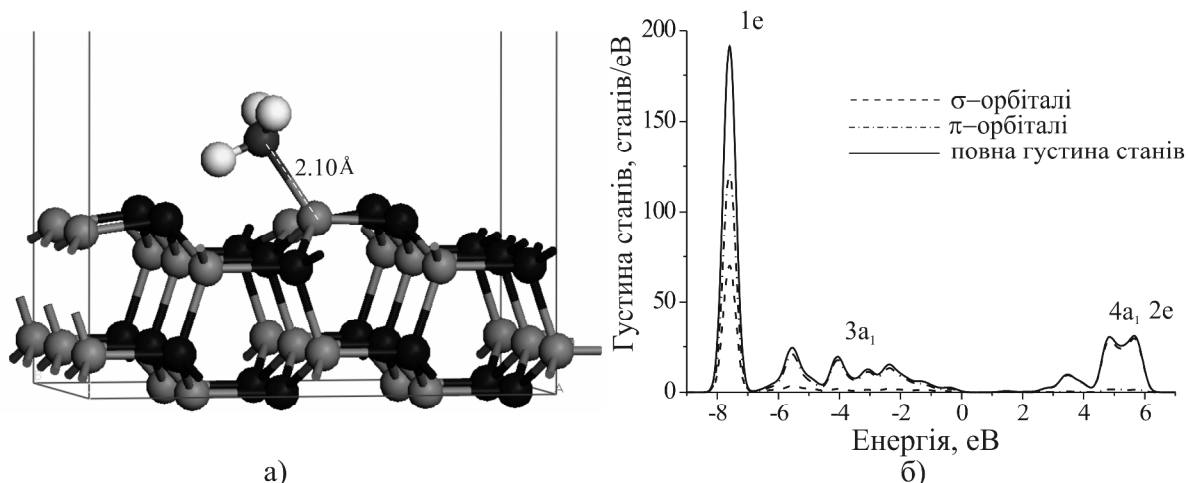


Рис. 6. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули NH_3 на поверхні $(10\bar{1}0)$.

заряду до ZnO . Якщо LUMO знаходиться нижче рівня Фермі, то відбувається перенос заряду до адсорбованої молекули; б) перенос заряду між молекулою адсорбату і поверхнею ZnO визначається гібридизацією НОМО- і LUMO-орбіталей молекули із електронними орбіталами поверхні оксиду цинку.

У таблиці 1 наведено отримані значення енергії адсорбції E_{ad} (eV), зміни ширини забороненої зони системи молекула-поверхня ZnO ΔE_g (meV), перенесення заряду Δq (e) та довжини зв'язку між атомом молекули і атомом поверхні d (Å) у найбільш стабільних конфігураціях системи молекула-

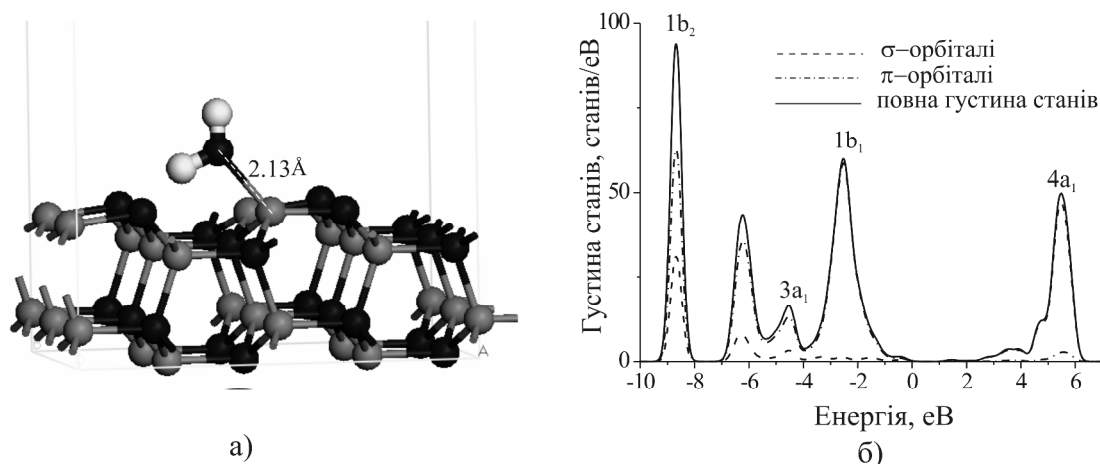


Рис. 4. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули H_2O на поверхні $(10\bar{1}0)$.

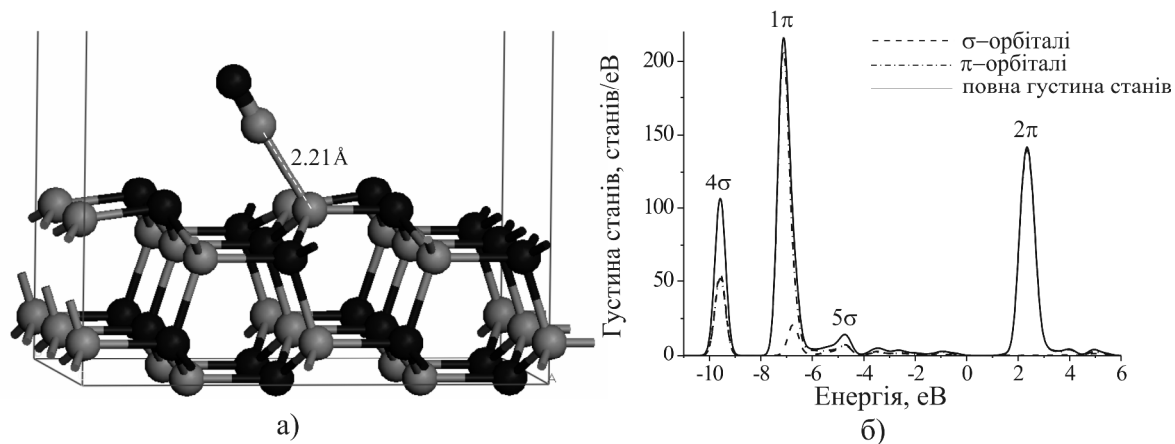


Рис. 5. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули CO на поверхні $(10\bar{1}0)$.

поверхня ZnO, d_1 (Å) – найменша відстань між атомом гідрогену молекули та атомом кисню поверхні ($10\bar{1}0$) (довжина водневого зв'язку).

2.1. H₂O на поверхні ($10\bar{1}0$) ZnO.

Важливу інформацію про адсорбцію води можна отримати, знаючи енергію зв'язку молекул на поверхні кристала. Точне визначення цієї величини експериментальним шляхом є важким завданням внаслідок впливу дефектів поверхні, тобто відповідь на питання, чи вода на ідеальній поверхні адсорбується у молекулярній чи у дисоційованій формі експериментально визначити важко, оскільки вода дисоціює на кисневих вакансіях. Перші експериментальні дослідження адсорбції і конденсації води на неполярній поверхні ZnO показали, що дисоціація води не відбувається, тобто H₂O на поверхні перебуває у молекулярній формі, у роботі [24] було визначено енергію зв'язку H₂O, адсорбовану на бездефектних частинах поверхні ($10\bar{1}0$) кристала ZnO, яка становить 1.02 еВ. Це дозволяє зробити пряме порівняння і перевірку адекватності теоретичних розрахунків, які у свою чергу можуть стати основою для цілеспрямованої постановки експериментів. За даними наших розрахунків молекула H₂O на поверхні ($10\bar{1}0$) ZnO

знає молекулярної хемisorбції з енергією зв'язку 1.14 еВ (див.табл. 1).

НОМО-орбіталь ($1b_1$) у молекулі води повністю локалізована на атомі кисню, тоді як LUMO-орбіталь ($4a_1$) переважно на атомах гідрогену. Перенесення заряду між адсорбентом та поверхнею ($10\bar{1}0$) частково визначається гібридизацією НОМО- та LUMO-орбіталей молекули H₂O із електронними орбіталями поверхні. Це є наслідком форми НОМО- і LUMO-орбіталей молекули H₂O та їх розташування відносно рівня Фермі (див. рис. 4). Молекула в результаті адсорбції отримує додатний заряд, тобто стає донорною. Достатньо велике значення енергії зв'язку також пов'язується із формуванням водневого зв'язку (на що вказує мале значення параметра d_1 у табл. 1) між атомом гідрогену молекули H₂O та атомом кисню поверхні ZnO.

2.2. CO на поверхні ($10\bar{1}0$) ZnO.

Стабільною конфігурацією адсорбції молекули чадного газу є випадок зв'язування атома вуглецю із поверхневим атомом цинку (рис. 5 а), яке приводить до перенесення заряду від молекули CO на поверхню ZnO. У випадку адсорбції молекул CO відзначимо залежність величини перенесення заряду від орієнтації молекули відносно поверхні кристала. Ця

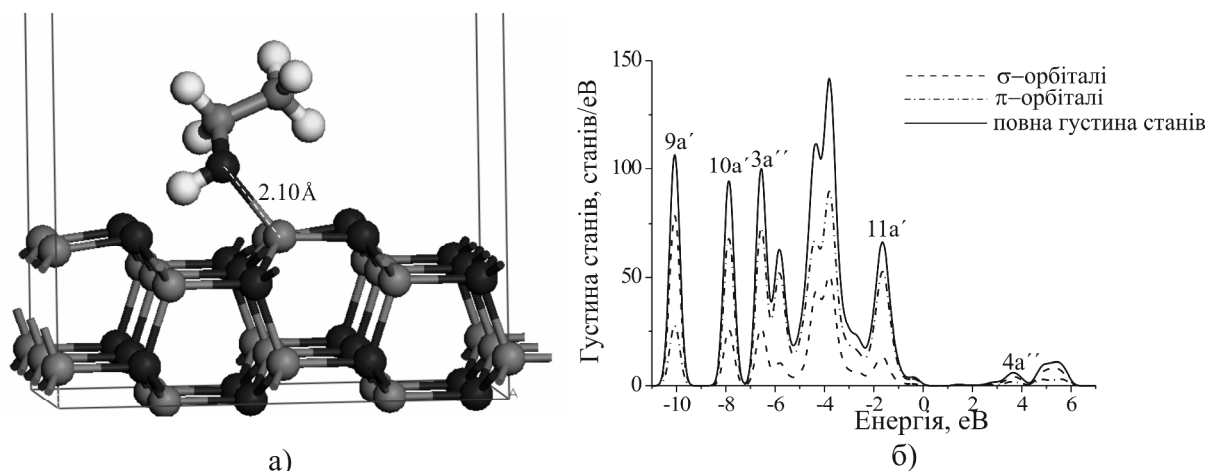


Рис. 7. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули C₂H₅OH на поверхні ($10\bar{1}0$).

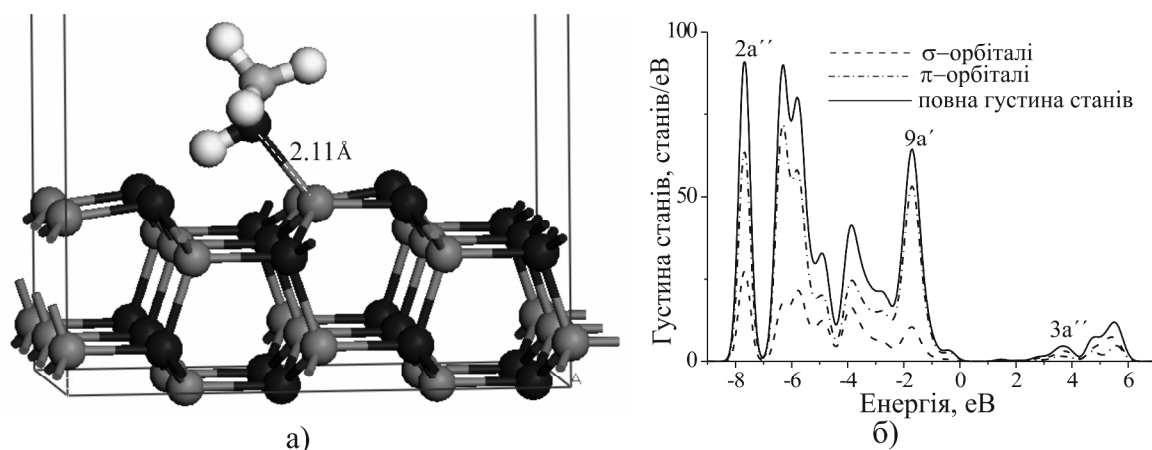


Рис. 8. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули CH₃OH на поверхні ($10\bar{1}0$).

залежність виникає внаслідок різного ступеня перекриття 5σ НОМО-орбіталі СО із станами ZnO, яка відіграє визначальну роль у донорному характері зв'язування даних молекул із сенсорною поверхнею, на відміну від LUMO 2π -орбіталі, яка, проте, знаходиться ближче до рівня Фермі поверхні, ніж НОМО (рис. 5,6). Для розуміння цього потрібно розглянути симетрію 2π -орбіталі СО і станів вершини валентної зони поверхні оксиду цинку. Вершину валентного комплексу ZnO формують зв'язуючі атомні s -орбіталі цинку та p -орбіталі кисню. Дно зони провідності утворюється за рахунок змішування розрихлюючих s -та p -орбіталей цинку. Повністю асиметрична 2π -орбіталь СО взаємодіє із станами дна зони провідності ZnO, що не приводить до виникнення жодного перенесення заряду.

Значення довжини зв'язку для молекули CO^+ становить 1.115 \AA , тоді як для СО – 1.141 \AA [25]. Тому, іншим підтвердженням донорного характеру зв'язування молекули СО із поверхнею ZnO є зменшення довжини зв'язку С-О 1.141 \AA для вільної молекули СО до 1.134 \AA – для адсорбованої молекули. Отримане зменшення довжини зв'язку С-О узгоджується із експериментальними даними [26].

2.3. NH_3 на поверхні $(10\bar{1}0)$ ZnO

У випадку адсорбції NH_3 ситуація є подібною до адсорбції СО. Молекули аміаку зазнають молекулярної хемісорбції на поверхні кристала і стають донорами носіїв заряду (рис. 6). НОМО ($3a_1$) є єдиною орбіталлю, яка зазнає суттєвого перекриття із станами поверхні поблизу рівня Фермі. Аналіз заселеності окремих орбіталей вказує, що заряд втрачають іони водню, тоді як нітроген у молекулі практично не змінює заряду.

Донорний характер перенесення заряду узгоджується із даними експериментальних досліджень, згідно з якими електронна провідність у тонких плівках оксиду цинку n -типу зростає під впливом парів H_2O , NH_3 і СО [27-28].

2.4. CH_3OH та $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на поверхні $(10\bar{1}0)$ ZnO

На рис. 7 - 8 зображено результат взаємодії молекул метанолу та етанолу із поверхнями ZnO. При наближенні молекул до поверхонь їх взаємодія порушує початкову конфігурацію, індукуючи процес хемісорбції молекул газу на поверхні. Атоми О (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) формують зв'язок із атомом цинку поверхні, атоми метилової (етилової) групи не взаємодіють із поверхнею. Вісь С-О метанолу (етанолу) нахилена від нормалі до поверхні на кут $50,84^\circ$ ($50,79^\circ$). Відстані між атомами ОН-груп, які взаємодіють із поверхнею, зростають на $0,06 \text{ \AA}$ для обох молекул у порівнянні із відповідними значеннями для вільних молекул. Відстань між атомами Н (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) та О (ZnO) становить $1,57 \text{ \AA}$, що вказує на присутність водневого зв'язку, так як вона є суттєво меншою суми відповідних Ван-дер-Ваальсових радіусів атомів ($2,72 \text{ \AA}$).

Крім згаданого зростання довжини молекулярного зв'язку у ОН-групах, геометрія молекул метанолу та етанолу після адсорбції на

поверхні ZnO практично не змінюється. Значення кута СОН зростає лише на 1° , довжини зв'язків С-О зростають не більше ніж на $0,015 \text{ \AA}$. Зміни у довжинах зв'язків С-Н є незначними, тоді як кут НСН змінюється в межах $1,5^\circ$. Тоді як геометричні зміни у молекулах CH_3OH і $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ є незначними, адсорбція цих молекул приводить до значних змін у структурі поверхні ZnO. Найбільш значною зміною є зміщення атомів Zn вздовж нормалі до поверхні на $0,2 - 0,25 \text{ \AA}$.

Енергетичний вигравш в адсорбції молекул метанолу та етанолу по відношенню до чистої поверхні кристала та вільних молекул у газовій фазі становить $1,25 \text{ eV}$ та $1,29 \text{ eV}$, відповідно. Як згадано вище, адсорбція молекул приводить до значних деформацій поверхні $(10\bar{1}0)$ кристала ZnO, отже, енергія адсорбції складається із енергетичних затрат на деформацію поверхні та енергетичного вигравшу від утворення зв'язку молекула-поверхня, яке приводить до змін електронної густини. Обчислені затрати на деформацію поверхні становлять $0,13 \text{ eV}$ та $0,14 \text{ eV}$, відповідно. Це становить 10% від енергії адсорбції, що вказує на суттєвий внесок зміни геометрії поверхні у енергетику адсорбційного процесу.

Аналіз розподілів електронної густини та заселеностей орбіталей за Маллікеном вказує на те, що НОМО-орбіталі молекул метанолу та етанолу відіграють визначальну роль у перенесенні заряду завдяки суттєвому змішуванню із електронними станами оксиду цинку поблизу рівня Фермі. Відбувається перенесення заряду від молекул газів до атомів поверхні кристалу, яке супроводжується зростанням електронної густини між атомами О (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) та Zn і формуванням донорно-акцепторного зв'язку, в якому «одинок» електронна пара кисню є донором для акцептора – іона цинку. У поверхневій області найбільш значні зміни полягають в перерозподілі електронної густини поряд із іонами О поверхні, внаслідок відштовхувальної взаємодії із іонами кисню молекул. Зменшення електронної густини на атомі водню узгоджується із зростанням О-Н зв'язку у молекулах, і є додатковим підтвердженням внеску водневого зв'язку Н-О(ZnO) у механізм зв'язування молекул з поверхнею кристалу.

2.5. H_2 на поверхні $(10\bar{1}0)$ ZnO

Взаємодія молекули H_2 із поверхнею $(10\bar{1}0)$ ZnO описується процесом фізичної адсорбції, який супроводжується незначним зростанням довжини внутрішнього зв'язку Н-Н до $0,762 \text{ \AA}$ від значення $0,748 \text{ \AA}$ для вільної молекули водню (рис. 9). Відстань між поверхневим атомом цинку і адсорбованою молекулою H_2 є більшою, ніж довжина зв'язку Zn-О для кристалу ZnO, яка становить $1,890 \text{ \AA}$.

Мала величина енергії адсорбції ($-0,23 \text{ eV}$) узгоджується із даними розрахунків ($13,1 \text{ кДж/мол.}$) напівемпіричним ЛКАО методом [29] та експериментальними підтвердженнями стабільної фізичної адсорбції молекулярного водню при

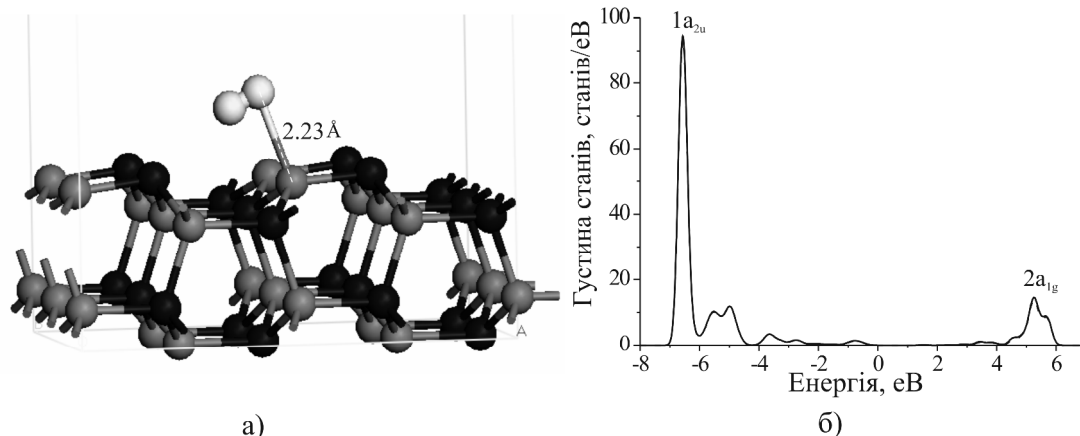


Рис. 9. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули H₂ на поверхні (10 $\bar{1}0$).

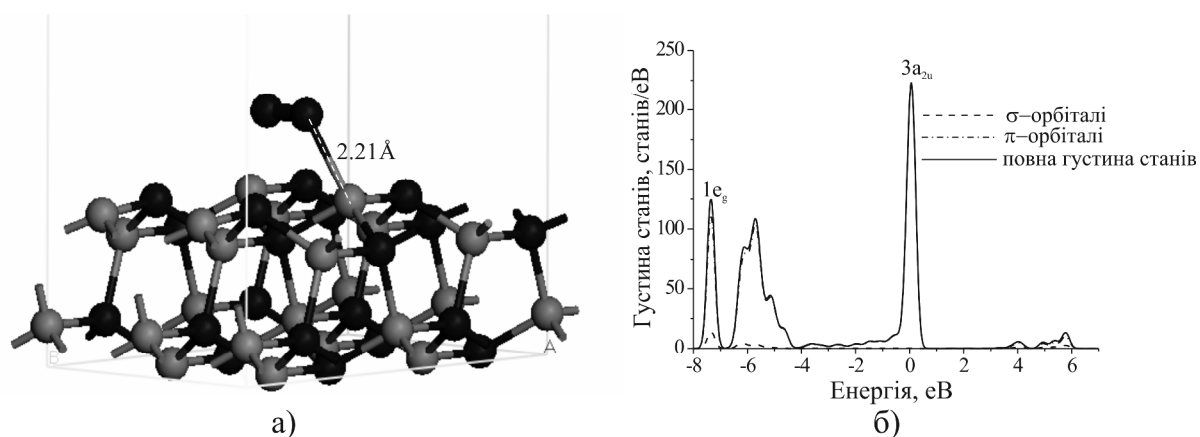


Рис. 10. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули O₂ на поверхні (10 $\bar{1}0$).

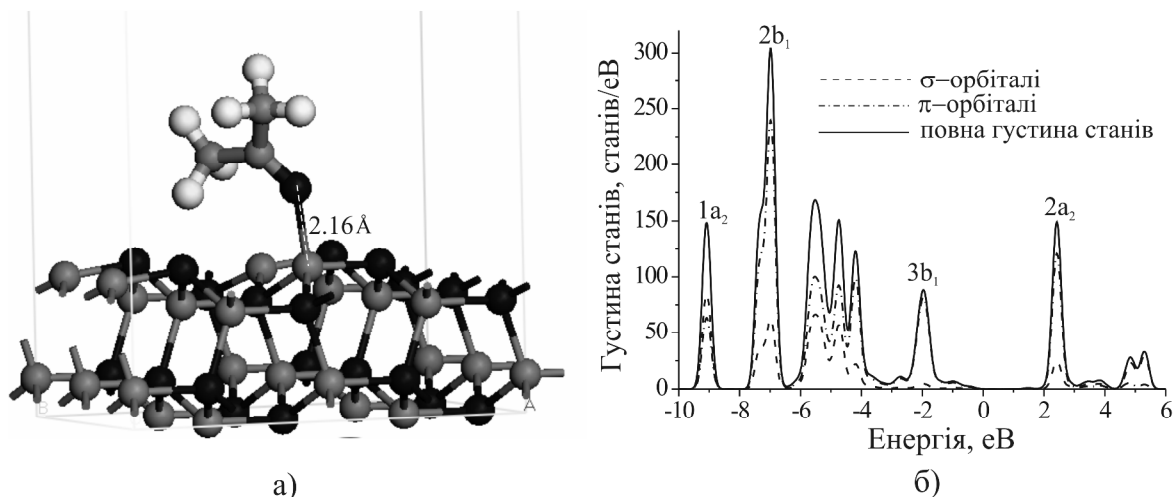


Рис. 11. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули ацетону на поверхні (10 $\bar{1}0$).

низьких температурах [30-31].

2.6. O₂ на поверхні (10 $\bar{1}0$) ZnO

Взаємодія молекулярного кисню із неполярною поверхнею оксиду цинку описується процесом фізичної адсорбції. Довжина зв'язку вільної молекули дорівнює 1,226 Å, а адсорбованої на поверхні – 1,286 Å. У випадку взаємодії молекули кисню на поверхні (10 $\bar{1}0$) в зоні провідності з'являється

акцепторний рівень O₂ (рис. 10 б).

В результаті процесу адсорбції молекула кисню отримує заряд, тобто відбувається перенесення заряду від поверхні ZnO на молекулу O₂. В результаті утворюється негативно заряджена поверхня та позитивно заряджені донори у межах поверхневої області просторового заряду. Отримані результати співпадають з даними експерименту [32].

2.7. $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ на поверхні $(10\bar{1}0)$ ZnO

У випадку адсорбції молекули ацетону атом кисню $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ формує зв'язок з атомом цинку (ZnO), при цьому кут нахилу зв'язку С-О ацетону до нормалі поверхні становить $43,1^\circ$ (рис. 11,а). Внаслідок релаксаційної процедури довжина зв'язку С-О молекули ацетону змінюється на $0,02 \text{ \AA}$, а довжини зв'язків С-С всередині молекули зменшуються приблизно на $0,01-0,02 \text{ \AA}$. Значення кутів ОСС змінюються в межах $2,5^\circ$, а значення кутів НСН – в межах 1° , при цьому зміни в довжинах зв'язків С-Н є незначними.

Варто відзначити найбільше значення енергії адсорбції серед досліджуваних молекул, отримане при хемісорбції молекул ацетону на поверхні ZnO . Аналіз заселеностей за Малікеном та Хіршвельдом показують внутрішній перерозподіл заряду у молекулі та частковий перехід зарядової густини від молекули до поверхні кристала ($\Delta q_m = 0,113e$, $\Delta q_x = 0,104e$).

Важливість структурної релаксації досліджуваних моделей молекула-поверхня кристалу підтверджується розрахунком енергії адсорбції молекул газів на ідеальній чистій поверхні $(10\bar{1}0)$ ZnO , в якій всі атоми є «замороженими» у своїх просторових позиціях. Наприклад, для молекули ацетону обчислена енергія адсорбції без релаксації геометричних параметрів поверхні є меншою на $0,83 \text{ eV}$ у порівнянні із розрахунками, що передбачають релаксаційну процедуру.

Висновки

Результати роботи можна узагальнити наступним чином: рівноважні параметри оптимізованих моделей, значення енергій зв'язку для системи ZnO -молекула узгоджуються з іншими теоретичними дослідженнями і даними експерименту, модель триперіодичної пластини адекватно відображає поверхні кристала ZnO ; релаксація поверхні вносить важливі внутрішні зміни іонних позицій вздовж напрямку z . Показано важливість врахування релаксації поверхні для аналізу процесів адсорбції молекул газів на поверхні оксиду цинку.

Обґрунтовуються два механізми сенсорної сприйнятливості поверхонь ZnO : адсорбційно-індукована реконструкція поверхні; перенесення заряду, яке приводить до зміни електронної структури поверхні ZnO і в результаті до зміни електропровідності.

Зонна структура поверхні ZnO змінюється відповідно зі зміною типу адсорбату і E_{ad} . Адсорбція молекул газу приводить до реконструкції поверхні і сприяє обміну електронами між адсорбованими молекулами і поверхнею плівки. В результаті змінюється робота виходу системи і поверхнева концентрація носіїв. Зміна електронної провідності може спостерігатись на експерименті.

- [1] G. Eranna, B.C. Joshi, D.P. Runthala, R.P.Gupta, Crit.Rev. Sol. State Mater. Sci 29, 111 (2004).
- [2] C.S. Rout, A.R. Raju, A. Govindaraj, C.N.R. Ra, Solid State Commun. 138, 136 (2006).
- [3] J. Xu, Q. Pan, Y. Shun, Z. Tian, Sens.Actuators B Chem. 66, 277 (2000).
- [4] S.M. Chou, L.G. Teoh, W.H. Lai, H.P. Su, M.H. Hon, Sensors 6, 14201427 (2006).
- [5] G.S.T. Rao and D. T.Rao, Sen.Actuators B: Chem. 55, 166 (1999).
- [6] P.P. Sahay, J. Mat. Sci. 40, 4383 (2005).
- [7] L. Wu, F.F. Song, X. Fang, Z.-X. Guo and S Liang, Nanotechnology 21, 475502 (2010).
- [8] Q. Yuan, Y.-P. Zhao, L. Li, T. Wang, J. Phys. Chem. C 113, 6107 (2009).
- [9] J.B.L. Martins, E. Longo, O.D.R. Salmon, V.A.A. Espinoza, C.A. Taft, Chem. Phys. Lett. 400, 481 (2004).
- [10] B. Meyer, Phys. Rev. B 69, 045416 (2004).
- [11] B. Meyer, D. Marx, O. Dulub, U. Diebold, M. Kunat, D. Langenberg, C. Wöll, Angewandte Chemie-International Edition 43, 6642 (2004).
- [12] B. Meyer, D. Marx, Phys. Rev. B 67, 035403 (2003).
- [13] D. Scarano, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina and C. Lamberti, Surf. Sci. 276, 281 (1992).
- [14] F. Patolsky, B.P. Timko, G. Zheng, C.M. Lieber, MRS Bulletin 32, 142 (2007).
- [15] Z.W. Pan, Z.R. Dai, Z.L.Wang, Science 291, 1947 (2001).
- [16] R.A. Evarestov, Quantum Chemistry of Solids. The LCAO First-Principles Treatment of Crystals (Springer, Berlin-Heidelberg, 2007).
- [17] A.V. Bandura, R.A. Jevarestov, Nejempiricheskie raschety kristallov v atomnom bazise (SpbGU, SPb, 2004).
- [18] M.J. Gillan, P.J.D. Lindan, L.N. Kantorovich, S.P. Bates, Mineralog. Magazine 62(5), 669 (1998).
- [19] David Vanderbilt, Phys. Rev. B. 41(11), 7892 (1990).
- [20] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [21] R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23, 1833 (1955).
- [22] F.L. Hirshfeld, Theor. Chim. Acta B 44, 129 (1977).
- [23] A. Beltran, J. Andrés, M. Calatayud, J.B.L. Martins, Chem. Phys. Lett. 338, 224 (2001).
- [24] O. Dulub, B. Meyer, and U. Diebold, Phys. Rev. Lett. 95, 136101 (2005).

- [25] W.J. Hehre, L. Radom, P.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory* (Wiley, New York, 1986).
- [26] E.I. Solomon, P.M. Jones, J.A. May, *Chem. Rev.* 93, 2623 (1993).
- [27] J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, *Nanotechnology* 17, 4995 (2006).
- [28] Z. Fan, J. G. Lu, *Appl. Phys. Lett.* 86, 123510 (2005).
- [29] J.B.L. Martins, C.A. Taft, E. Longo, J. Andres, *J. Mol. Struct -Theochem* 398, 457 (1997).
- [30] B. Fubini, E. Giamello, G. Dellagatta, G. Venturello, *J. Chem.Soc.* 78, 153 (1982).
- [31] V. Bolis, B. Fubini, E. Giamello, A. Reller, *J. Chem. Soc.* 85, 855 (1989).
- [32] Q. H. Li, T. Gao, Y. G. Wang, T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 86, 123117 (2005).
- [33] O.V. Bovgyra, M.V. Kovalenko

Electronic-Adsorption Properties of Nonpolar $(10\bar{1}0)$ ZnO Surface

Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine

The adsorption of H₂O, CO, NH₃, O₂, H₂, methanol, ethanol, and acetone on nonpolar $(10\bar{1}0)$ ZnO surface were investigated using first principles calculations. The optimal adsorption positions and orientations of considered molecules on ZnO surface are determined and the adsorption energies are calculated. Two mechanisms of adsorption process are considered: adsorption-induced reconstruction of the ZnO surface; charge transfer between the molecules and the surface, that lead to the changes of electronic structure of the ZnO surface.