

Раскалиев Арлен Нурланулы

970624300955@enu.kz

Магистрант 2-го курса кафедры «Ядерная физика, новые материалы и технологии»,
Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
Научный руководитель – А.Усеинов

Разработка датчиков легких газов с высоким диапазоном чувствительности и расширенной функциональностью продолжает вызывать большой интерес. Все экспериментальные результаты показывают, газовые датчики на основе наноструктурированного оксида цинка (ZnO) (наностержни/нанопроволоки), благодаря своей большой площади поверхности, обладают потенциалом для высокочувствительного и селективного обнаружения широкого спектра различных молекул газа и биомолекул в режиме реального времени.[1-3].

Целью нашей работы является компьютерное моделирование с применением методов вычислительной химии и физики процесса адсорбции/десорбции молекулы углекислого газа на поверхности ZnO на поверхности. Между тем, важной задачей является определение электронной структуры системы «адсорбент-поверхность», влияния собственных дефектов на сорбцию и возможности образования новых молекулярных комплексов. Вычисления выполнены в программе CRYSTAL.

Атомная структура ZnO показана на рис. 1. Для моделирования адсорбции диоксида углерода на поверхности ZnO была смоделирована периодическая модель атомной пленки с индексами сечения $(1\bar{0}0)$ конечной толщины вдоль оси z (5 слоев) и протяженной вдоль осей x и y . Интегрирование обратного пространства в модели атомной плиты было выполнено с помощью сетки Пак-Монкхорста $4 \times 4 \times 1$ [4].

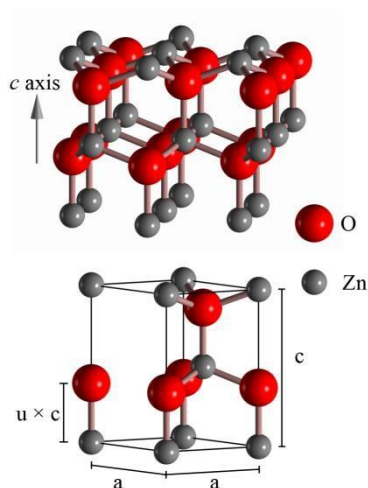


Рисунок 1 - Схематическое представление структуры вюрцита ZnO (слева), и позиции, на которых может абсорбироваться междуузельный водород (справа). ВС указывает на положения в центре химических связей, а АВ обозначают места вне связи, параллельно или перпендикулярно ей

Для подтверждения достоверности использованного метода расчета мы провели расчеты параметров решетки (a , c , u), запрещенной зоны (E_g) и объемного модуля (B) объемного образца ZnO со структурой вюрцита, которые приведены в таблице 1 вместе с аналогичными расчетными и экспериментальными данными.

Таблица-1 - Рассчитанные параметры решетки (a, c, u), рассчитанная запрещенная зона (E_g), рассчитанный модуль упругости (B).

	PBE0	GGA [5]	LDA+U [6]	Эксп. [7]
a , Å	3.274	3.28	3.148	3.249
c , Å	5.267	5.29	5.07	5.187
U	0.382	-	0.379	0.381
E_g , эВ	3.57	0.74	1.51	3.43
B , ГПа	153	-	-	143[8]

Мы рассмотрели несколько геометрических конфигураций адсорбированной молекулы CO_2 (рис. 2 а, b, с, d, е, f). Концентрация адсорбата составляла 1/12 (8 ат.%). Концентрацию примеси CO_2 рассчитывали как отношение числа молекул к общему числу атомов первого слоя плиты. Для экономии времени вычислений и учета малой релаксации нижних слоев сляба расчеты проводились с частичной оптимизацией геометрии - оптимизировались положения атомов только верхних четырех атомных слоев и молекулы адсорбата, а пятый слой был зафиксирован как в объеме кристалла.

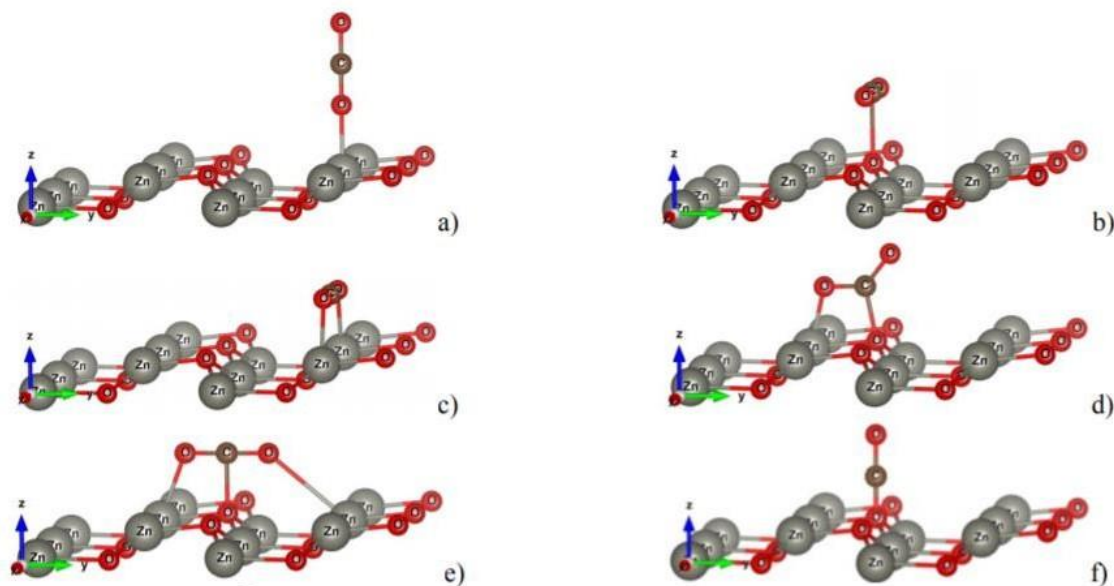


Рисунок 2 - Модели поверхности $(10\bar{1}0)$ ZnO с CO_2 в различных конфигурациях: (а) монодентат-1; (b) монодентат-2; (с) бидентат-1; (d) бидентат-2; (е) тридентат; (f) в вакансии

Для простоты показаны только два верхних слоя плиты. Средние красные шары-это атомы O, а большие серые шары-атомы Zn, средние коричневые шары-атомы C. Для упрощения показаны только верхние 2 слоя поверхности.

Результаты расчетов энергии адсорбции E_{ads} , эффективных ионных зарядов q_{eff} , расстояний d и углов α между поверхностью и молекулой, а также расстояния между атомами молекулы и угла изгиба молекулы (O1-O2) представлены в таблице 2.

Таблица 2

	монодентат-1	монодентат-2	бидентат-1	бидентат-2	Тридентат
E_{ads} (эВ)	-0.56	-0.31	-0.36	-1.3	-1.64
$q_{eff}(\text{O1/C/O2}), e$	-0.59/+1.2/-0.52	-0.56/+1.1/-0.56	-0.54/+1.2/-0.54	-0.65/+0.92/-0.69	-0.67/+0.9/-0.66
$d(\text{C-O}_{surf}), \text{Å}$	-	2.81	-	1.41	1.38

$d/(Zn_{surf}-O_1/Zn_{surf}-O_2), \text{\AA}$	2.26/-	-	2.49/2.49	1.97/2.76	2.05/2.17
$\alpha, ^\circ$	68.49	0	0	-	-
$C=O_2), \text{\AA}$	1.16/1.17	1.16/1.16	1.16/1.16	1.22/1.27	1.26/1.25
$\angle (O_1-O_2), ^\circ$	177	171	-	130	130

На рис. 3 показаны PDOS для всех рассмотренных конфигураций CO₂. Адсорбция приводит к образованию уровней молекулярной энергии в пределах запрещенной зоны ZnO. Первые три слабо связанные молекулярные конфигурации создают уровни в области от -5 до -6 эВ, вызванные орбиталями CO₂ 2p, сопровождающиеся уменьшением химической связи ближайших атомов Zn и O. В отличие от этого другие конфигурации показывают перекрытие орбиталей CO₂ 2p и O_{surf} 2p в широком диапазоне энергий (от -1 до -8 эВ). Это указывает на сильную ионную связь. В отличие от бидентатной структуры (d), тридентатная структура (e) демонстрирует значительное взаимодействие (энергетические уровни около -6 эВ) между орбиталями Zn_{surf} 4s и CO₂ 2p из-за химической связи поверхностных атомов Zn и атомов O в молекуле.

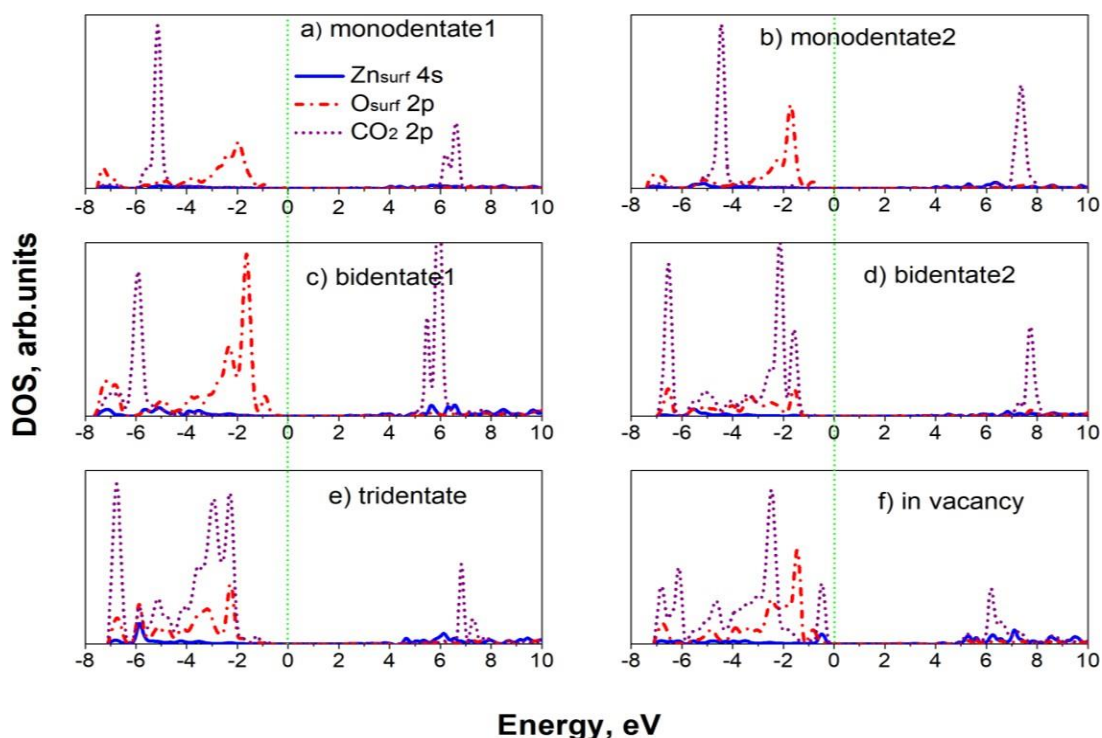


Рисунок 3 - Плотность электронных состояний (Projected density of states-PDOS) для молекулы CO₂ в различных конфигурациях (рис. 2). Уровень Ферми (E_F) обозначен вертикальной пунктирной линией при 0 эВ

Согласно нашим результатам по энергии адсорбции (Таблица 2), наиболее выгодной конфигурацией адсорбции CO₂ является тридентатная конфигурация, но с учетом отрицательных значений энергий адсорбции других конфигураций мы не исключаем существование возможных менее устойчивых состояний. На основании полученных результатов и результатов исследования адсорбции CO₂ на других оксидных поверхностях делается вывод о том, что тридентатная структура начинает проявляться и накапливаться при высоких температурах в виде карбонатов. Увеличение покрытия молекулы не изменяет энергию адсорбции, а поверхностные вакансии только уменьшают ее. Возможным

объяснением наблюдаемых результатов по адсорбции CO₂ может быть образование на поверхности нового химического продукта H₂CO в результате взаимодействия CO₂, например, с адсорбированным H₂.

Список использованных источников

1. Cho P.S., Kim K.W., Lee J.H. NO₂ sensing characteristics of ZnO nanorods prepared by hydrothermal method // J. Electroceramics. – 2006. – Т. 17. - № 2. - С. 975-978. doi: 10.1007/S10832-006-8146-7.
2. Devi G.S., Subrahmanyam V.B., Gadkari S.C., Gupta S.K. NH₃ gas sensing properties of nanocrystalline ZnO based thick films // Anal. Chim. Acta. – 2006. – Т. 568. - № 1–2. - С. 41-46. doi: 10.1016/J.ACA.2006.02.040.
3. Gong H., Hu J.Q., Wang J.H., Ong C.H., Zhu F.R. Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO // Sensors Actuators B Chem. – 2006. – Т.115. - № 1. - С. 247–251. doi: 10.1016/J.SNB.2005.09.008.
4. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. – 1976. – Т. 13. - № 12. - P. 5188. doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
5. Oba F., Togo A., Tanaka I., Paier J., Kresse G. Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2008. – Т. 77. - № 24. -P. 245202. doi: 1103/PHYSREVB.77.245202/FIGURES/3/MEDIUM.
6. Janotti A., Van De Walle C.G. Native point defects in ZnO // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2007. – Т. 76. - № 16. - P. 165202. doi:10.1103/PHYSREVB.76.165202/FIGURES/13/MEDIUM.
7. Karzel H., Potzel W., Köfferlein M., Schiessl W., Steiner M., Hiller U., Kalvius G., Mitchell D., Das, T. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures // Phys. Rev. B. – 1996. – Т. 53. - № 17. - P. 11425. doi: 10.1103/PhysRevB.53.11425.
8. Karzel H., Potzel W., Köfferlein M., Schiessl W., Steiner M., Hiller U., Kalvius G., Mitchell D., Das, T. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures // Phys. Rev. B. – 1996. – Т. 53. - № 17. - P. 11425. doi: 10.1103/PhysRevB.53.11425.

ӘОЖ 544.64:544.032.4

Pd/Ag/ПЭТФ ҚҰРАМДЫ БИКОМПОНЕНТТІ КОМПОЗИТТІ ТРЕКТІ МЕМБРАНАЛАРДЫ АЛУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ОРГАНИКАЛЫҚ БОЯҒЫШТАРДЫҢ ФОТОКАЛИТИКАЛЫҚ ҮДЫРАУ РЕАКЦИЯСЫНДА ҚОЛДАНУ

Рахымов Өркен Манарбекұлы

orken_97.zaisan@mail.ru

Физика-техникалық факультетінің 2-курс магистранты
Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ, Нұр -Сұлтан, Қазақстан
Ғылыми жетекшісі – Машенцева А.А.

Органикалық және бейорганикалық лаптағыш заттардан әртүрлі шығу тегі бар суды тазартудың қолданыстағы әдістерінің сан алуандығы бар технологияларды іздеу және жетілдіру қажеттілігін алға тартады [1]. Атап айтқанда, фотохимиялық тотығу технологиялары ең үлкен артықшылықты көрсетеді, өйткені олар табиғи күн энергиясын пайдалануға мүмкіндік береді. Технологияның ерекшелігі нанофотокатализдің жаңартылатын энергиясын пайдалану нәтижесінде деструктивті процестерді жүзеге асыруда [2]. Улы химикаттар су жүйесіне адамның әртүрлі әрекеттері арқылы енеді. Органикалық лаптағыш заттардың жалпы түрлеріне эндокриндік бұзылулар, пестицидтер, органикалық бояғыштар,