

УДК 539.216.2:620.198

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ 1-D-РАЗМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА

Ташкенбаев К.А.

kanat.tashkenbaiev@mail.ru

Магистрант 1го курса ЕНУ им. Л.Н.Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Научный руководитель – Усеинов А.Б.

Введение

Сегодня существует большой интерес в развитии легких газовых сенсоров, имеющих высокий диапазон чувствительности (несколько атомов/молекул на миллион атомов/молекул кристалла (ppm)) и расширенную функциональность при малой мощности работы [1-3]. Газовые датчики на основе наноструктурного оксида цинка (ZnO) (наностержни/нанопроволки) дают возможность для высокочувствительного и селективного обнаружения широкого спектра разнообразных молекул газа и биомолекул в режиме реального времени. Принцип работы такого датчика газа зависит от электрохимического характера молекулы газа и основан на прямой модификации проводимости канала нанопроволоки полевого транзистора (ПТ) благодаря высокой химической активности наноструктур [4].

Неполярная (100) поверхность ZnO единогласно считается способной активировать CO₂ за счет образования поверхностного карбоната [5,6,7]. Однако до сих пор имеет место дискуссия о природе химической связи молекулы CO₂ с неполярной плоскостью. С помощью спектров тонкой структуры при ближнем крае рентгеновской адсорбции (NEXAFS) Дэвис и коллеги показали, что CO₂ соединен с оксидной подложкой через бидентатную связь. Однако недавние теоретические исследования противоречат этому аргументу, к примеру, вычисления ONIOM показали монодентатную адсорбционную структуру, тогда как вычисления методами теории функционала плотности обнаружили тридентатную форму адсорбции как наиболее стабильную геометрию связывания. Ранее опубликованные значения энергии связи CO₂ с поверхностью также расходятся. Согласно изотермам адсорбции типа Фрейндлиха, Хотан и др. обнаружили, что энергия адсорбции для CO₂ над ZnO (100) при различных концентрациях лежит в интервале от -1.45 до -0.67 эВ. В дальнейшем, в этой же работе они сузили диапазон от -1.04 до -0.83 эВ с использованием спектроскопического метода температурно-контролируемого осаждения (TPD). После этого другой эксперимент Вэга с сотр. по методу TPD дал гораздо более сильные энергии адсорбции (-1.59 – 1.13 эВ). Опять-таки, соответствующие теоретические значения, оцененные Таффом с сотр. (Taft et.al.) и Ванг с сотр. (Wang et.al.) на удивление гораздо слабее (-0.70-0.07 эВ), чем экспериментальные данные.

Из вышеуказанного можно сделать вывод, что механизм взаимодействия молекулы с поверхностью имеет сложный комплексный характер, требующий детального рассмотрения. В этой связи, возникает необходимость изучения механизма адсорбции на уровне компьютерного моделирования с использованием методов теории функционала плотности. С этой целью, в прошлом был сделан ряд экспериментальных и теоретических работ по адсорбции CO₂ на полярных и неполярных поверхностях ZnO. Однако стоит отметить, что

многие предыдущие теоретические исследования адсорбции выполнены с привлечением кластерной модели, которая страдает от размерных эффектов. Другие же вычисления сделаны с помощью обычных методов DFT, которые, в свою очередь, не способны должным образом описать свойства ZnO за счет ошибки самодействия. Поэтому в литературе имеется очевидный разброс значений таких важных параметров как энергия адсорбции и температура отжига адсорбатов.

В данном исследовании, мы представляем результаты компьютерного моделирования электронных свойств тонкой пленки (слэба) ZnO с адсорбированной молекулой CO₂ с помощью гибридных методов DFT в сравнении с известными экспериментальными результатами. Наши недавние работы по адсорбции водорода в ZnO показали, что гибридные обменно-корреляционные функционалы являются надежным инструментом при расчете основных свойств ZnO, в частности запрещенной зоны, что является очень важным фактором в определении энергии адсорбции и переходных уровней (потенциалов ионизации) различных дефектов. Целью данной работы является высокоточное описание процесса адсорбции/десорбции молекулы на поверхности, определение природы химической связи, электронных свойств и степени реакционной чувствительности поверхности в зависимости от концентрации примеси.

Модель и детали расчета

Для решения поставленной задачи были выполнены *неэмпирические* расчеты в приближении линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) с использованием гибридного нелокального обменно-корреляционного функционала PBE0. Все расчеты выполнены в программе CRYSTAL. Данная программа выполняет расчеты электронной структуры кристаллических систем с использованием методов Хартри-Фока, функционала плотности (DFT) и различных гибридных аппроксимаций в сочетании с базисом (набором) локальных гауссовских функций для периодических (3D, 2D) и точечных (1D) систем и зарекомендовала себя как надежный инструмент для описания разных свойств широкого ряда материалов. Для описания атомных орбиталей неприводимых атомов были выбраны следующие базисные наборы функций типа Гаусса: ZnO: 8-411d1G для кислорода, 86-411d31G для цинка; CO₂: 6-21G* для атома углерода и 6-31d1 для атома кислорода. В расчетах самосогласования (SCF) для кулоновских и обменных интегралов были выбраны следующие пределы точности 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-14} . Эффективные заряды атомов и заселенность связей на чистой поверхности и на поверхности с примесью были рассчитаны с помощью анализа Малликена.

Для моделирования адсорбции водорода на поверхности ZnO с индексами Миллера (100) была смоделирована модель атомной пленки (слэба) конечной толщины по оси z и расширенной по осям x и y как (3×2) (рис.1а). В отличие от расчетов с использованием других квантово-химических программ (VASP, ABINIT и др.), где модель слэба создается разделением объемного образца на две части (2 слэба) с созданием небольшой щели между образовавшимися поверхностями, в CRYSTAL модель атомного слэба лишена недостатка спонтанного электростатического взаимодействия периодически повторяющихся слэбов. Это делает систему абсолютно изолированной, улучшая, тем самым, показатели энергетики адсорбции примеси по сравнению с экспериментом. Интегрирование обратного пространства в модели атомного слэба выполнено с сеткой Пэка-Монкхорста 2×2×1.

Мы рассмотрели несколько геометрических конфигураций адсорбированной молекулы CO₂ (рис.1 *a,b,c,d*). Концентрация примеси на поверхности составила 1/12 (~8%). Концентрация рассчитывалась как отношение количества примеси к количеству атомов поверхностного слоя. С целью экономии времени вычислений, расчеты были проведены при частичной оптимизации геометрии – были оптимизированы позиции атомов только первых четырех атомных слоев и молекулы адсорбата. Пятый нижний слой был зафиксирован при экспериментальных параметрах решетки.

Энергия адсорбции водорода рассчитывалась из следующего соотношения:

$$E_{ad} = E \quad , \quad (1)$$

где $E_{ads/sub}$ и E_{sub} - полная энергия пластины с адсорбированной молекулой CO_2 и чистой платины, и E_{ads} - полная энергия изолированной молекулы в основном состоянии. Из (1) следует, что адсорбция имеет место только в том случае, когда энергия адсорбции E_{ad} отрицательна.

) b) c)
d) e)

Рисунок 1 – Модели чистой и с примесью CO_2 поверхности (100) ZnO: а) 5-слойный слэб b) монодентат-1; c) монодентат-2; d) бидентат; e) тридентат. Для упрощения показаны только верхние два слоя слэба. Оптимизированные модели приведены на рисунке 2.

Отметим, что во время адсорбции CO_2 на поверхности оксида происходит три изменения: структурные перестройки поверхности и молекулы, а также их взаимодействие. Соответственно, чтобы получить более глубокое понимание процесса адсорбции, мы применили следующую схему, аналогичную той, которая была впервые предложена Райбоу и др. [22], чтобы разложить энергию адсорбции на вклады в деформацию и взаимодействие. Энергия деформации для адсорбата $E_{def}(CO_2)$ оценивалась по формуле:

$$E^{CO_2} = E_{ads'} - E_{ads} \quad (2)$$

где $E_{ads'}$ обозначает энергию адсорбата с деформированной геометрической структурой, принятой в адсорбционном комплексе. По-видимому, параметр $E_{def}^{CO_2}$ можно рассматривать как меру степени активации поверхностной молекулы CO_2 . Аналогично вычислялась энергия деформации подложки, E_{def}^{sub} . Энергия взаимодействия E_{int} между двумя частями определяется как:

$$E_f = E_{ads'} - E_{ads} - E \quad , \quad (3)$$

где $E_{sub'}$ – энергия фрагмента поверхности и определяется аналогично $E_{ads'}$. Объединив уравнения (1), (2), (3) выражение для энергии адсорбции будет состоять из E_{int} и энергий деформации:

$$E_{ad} = E_f + E^{CO_2} + E \quad (4)$$

Из этого уравнения, очевидно, что энергия адсорбции это адекватный баланс между тремя конкурирующими термами. Из-за негативного воздействия E_{int} на энергию адсорбции, взаимодействие «адсорбат-подложка» представляет собой основную силу для любой адсорбции. Следует заметить, что энергия образования адсорбата может быть в значительной степени уравновешена электронными и структурными релаксациями большой системы. В этой ситуации, возможно, что значение конечной измеренной энергии хемосорбции близко напоминает типичные значения энергий физсорбции (от -0.43 до -0.09 эВ).

Результаты и их анализ

Бездефектная поверхность (100) ZnO

Прежде чем приступить к расчетам адсорбции примеси CO_2 на поверхности кристалла ZnO, очень важным вопросом остается решение условия стабильности поверхности от количества слоев, входящих в слэб. Для ответа на вопрос проведены тестовые расчеты поверхностной энергии и распределения заряда. Последнее не является уникальным способом проверки, однако анализ распределения заряда очень полезен, так как позволяет сравнивать полученные результаты, тем самым показывая тенденцию в стабилизации выбранной системы. Результаты расчетов приведены в таблице 2, из которой видно, что

поверхностная энергия слабо изменяется с ростом количества слоев. Поэтому, в дальнейших расчетах релаксации геометрии поверхности и характеристик электронных свойств поверхности с примесью CO₂ была выбрана модель 5-слойной пластины.

Из анализа результатов расчета абсолютных и относительных смещений поверхностных ионов следует, что после релаксации поверхностные ионы Zn смещаются вглубь пластины, а ионы O в направлении наружу. Это приводит к небольшому искажению поверхности.

Таблица 2

Поверхностная энергия E_s (Дж/м²) для (100) поверхности и эффективные заряды $q(e)$ ионов Zn и O на (100) поверхности ZnO

Количество слоев слэба	E_s		$q(\text{Zn/O})$
	Наш расчет	[23]	
5	1.1674	-	0.954/-0.916
7	1.1612	1.4	0.981/-1.001
9	1.1613	1.4	0.981/-1.001
11	1.1611	1.3	0.981/-1.001

Адсорбция CO₂ на поверхности

Результаты вычислений энергии адсорбции E_{ads} , ионного заряда q_{eff} , расстояния d и углов α между поверхностью и молекулой, а также расстояние между атомами молекулы и угла изгиба молекулы $\angle(\text{O}_1\text{-O}_2)$, представлены в таблице 3. После релаксации атомы на поверхности кристалла и атомы молекулы смещаются относительно друг друга, приводя к структурным изменениям в поверхности и в молекуле, оптимизированные структуры после релаксации показаны на рисунке 2. Из всех рассмотренных конфигураций энергетически наиболее выгодной является последняя – тридентатная конфигурация. Малые значения энергии адсорбции для других конфигураций показывает, что на них наблюдается слабая сорбция (физадсорбция) и эти позиции менее вероятны, хотя возможны как промежуточные состояния.

Таблица 3

Данные по адсорбции CO₂ на поверхности ZnO

Конфигурация (см. рис.2)	monodentate1	monodentate2	bidentate	tridentate
E_{ads} (эВ)	-0.56	-0.31	-0.36	-1.64
$q_{eff}(\text{O}_1/\text{C}/\text{O}_2)$, e	-0.59/+1.2/ -0.52	-0.56/+1.1/ -0.56	-0.54/+1.2/ -0.54	-0.67/+0.9/ -0.66
$d(\text{O}_1\text{-C-O}_2)$, Å	1.16/1.17	1.16/1.16	1.16/1.16	1.26/1.25
$d(\text{C-O}_{surf})$, Å	-	2.81	-	1.38
$d(\text{Zn}_{surf}\text{-O}_1/\text{Zn}_{surf}\text{-O}_2)$, Å	2.26/-	-	2.49/2.49	2.05/2.17
α , °	68.49	0	0	-
$\angle(\text{O}_1\text{-O}_2)$	177	176	-	130

В соответствии с расчетами Ванга с сотр. (Wang), наши результаты также не согласуются с экспериментальной работой на основе NEXAFS, которая обнаружила бидентатную адсорбированную конфигурацию для CO₂ на ZnO (100). Два атома O в фрагменте молекулы имеют почти эквивалентную связь с их ближайшими атомами Zn, с вновь образованными расстояниями связи с 2.05 и 2.17 Å. Внутренние C=O связи CO₂ удлинились при адсорбции от первоначального значения 1.16 Å до 1.26-1.24 Å, что на 0.12-

0.14 Å короче относительно внешней связей С-О. Хемосорбированная молекула обладает изогнутой структурой $O=C=O$ с углом около 130° .

Энергия связи для тридентатной связи CO_2 на ZnO (100) составила -1.64 эВ. Это значение превосходит диапазон энергий, полученных из экспериментов хемосорбции Хотана и др., а именно от -1.45 до -0.67 эВ, а также полученных изотермами адсорбции и от -1.04 до -0.83 эВ, оцененными измерениями TPD. Однако, тридентатная конфигурация не наблюдается в эксперименте, как было указано выше. Для тридентатной конфигурации наблюдается сильная релаксация как поверхности, так и молекулы, что может происходить при неравновесных условиях (в условиях выращивания кристалла) и, соответственно, в равновесных условиях практически не наблюдается. Мы продолжили исследовать влияние концентрации примеси на повышение стабильности адсорбированного CO_2 на ZnO (100) поверхности с использованием поверхностных моделей с покрытием 1/24 и использованием сетки k-точек ($4 \times 4 \times 1$). На бездефектной поверхности энергия адсорбции на молекулу CO_2 лишь на 0.01 эВ отличается от энергии адсорбции при 1/12 покрытия, что указывает на то, что более низкая концентрация не увеличивает адсорбцию. Расчет показал, что наличие точечных дефектов на ZnO (100) будет препятствовать, а не облегчать процесс адсорбции. Поэтому, энергии адсорбции CO_2 , опубликованные в работах [5] и [6], кажутся, по нашему мнению, сомнительными.

Выводы

В данной работе мы провели моделирование адсорбции молекулы CO_2 на поверхности оксида цинка с использованием гибридного метода теории функционала плотности в приближении линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО). Согласно нашим результатам наиболее выгодной конфигурацией адсорбции CO_2 является тридентатная, хотя мы не исключаем возможных «промежуточных» состояний в виде других рассмотренных конфигураций. Такой результат не согласуется с наблюдаемым в эксперименте, где установлен бидентатный режим связи молекулы с поверхностью. Увеличение концентрации примеси не ведет к существенному изменению энергии адсорбции, а собственные поверхностные дефекты только ослабевают ее. Еще одним объяснением наблюдаемой адсорбции CO_2 на поверхности может служить образование на поверхности нового химического продукта в результате взаимодействия CO_2 с H_2 .

Список использованных источников

1. Cho P.S., Kim K.W. and Lee J.H. BnO_2 sensing characteristics of ZnO nanorods prepared by hydrothermal method, [J. Electroceram. - 2006.- Vol. 17. - P. 975–978.
2. Devi G.S., Subrahmanyam V.B, Gadkari S.C. and Gupta S.K, BNH_3 gas sensing properties of nanocrystalline ZnO based thick films. *Analytica Chimica Acta*. -2006. -Vol. 568. - P. 41–46
3. Gong H., Hu J.Q, Wang J.H., Ong C.H. and Zhu F.R., Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO , [*Sens. Actuators B, Chem.* -2006. - Vol. 15. -P.247–251.
4. Wang H.T., Kang B.S., Ren F., Tien L.C., Sadik P.W., Norton D.P., Pearton S.J and Lin J., BH_2 -selective sensing at room temperature with ZnO nanorods, [*Appl. Phys. Lett.* - 2005. - Vol. 86. -P. 243503–243503.
5. Wang X.H., Ding Y.F., Zhang J., Zhu Z.Q., You S.Z, Chen S.Q. and Zhu J.Z, Humidity sensitive properties of ZnO nanotetrapods investigated by a quartz crystal microbalance, [*Sens. Actuators B, Chem.* - 2006. Vol. 15. - P.421–427.
6. Christoulakis S., Suche M., Koudoumas E., Katharakis M., Katsarakis N. and Kiriakidis G., Thickness influence on surface morphology and ozone sensing properties of nanostructured ZnO transparent thin films grown by PLD, *Appl. Surface Sci.* - 2006. - Vol. 252. -P. 5351–5354.