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

БОВГИРА Ростислав Вікторович

УДК 535.37, 538.915, 538.958, 621.315.592

СТРУКТУРА Й ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИНКУ

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.
_____Бовгира Р.В.

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

Львів 2019

АНОТАЦІЯ

Бовгира Р.В. Структура й електронні властивості наноструктур на основі оксиду цинку. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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

Робота присвячена комплексному теоретико-експериментальному дослідженню структурних, електронних, люмінесцентних і сенсорних властивостей наноструктур на основі ZnO (нанокластерів, нанотрубок, нанопорошків).

У першому розділі наведені результати аналізу теоретичних та експериментальних робіт по одержанню оксиду цинку та структур на його основі і їх властивостей. Описано параметри електронної структури та оптичні властивості кристалів ZnO. Проведений критичний аналіз робіт по вивченню особливостей структурних і оптичних властивостей наноструктур на основі оксиду цинку.

У другому розділі наведені методики першопринципних досліджень в межах теорії функціонала електронної густини (DFT). Описано метод псевдопотенціалу для самоузгоджених розрахунків зонно-енергетичної структури кристалів, де іонний потенціал описаний у схемі нормозберігаючих псевдопотенціалів Бачелета-Хамана-Шлютера та ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербільта у базисі плоских хвиль. Обмінно-кореляційну енергію розглянуто в апроксимації узагальнених градієнтів (GGA) та наближенні з використанням поправок Хабарда (GGA+U). Наведено ітераційну процедуру самоузгодження та обчислення повної енергії і густини електронних станів структур. Електронні хвильові функції розкладали у плоскохвильовому базисі, інтегрування у зоні Бріллюена проводили у k-точках, які генерували за алгоритмом Монкроста–Пака. 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 **λ**=1,06 мкм, тривалість імпульсу **τ**=10-15 або 120 нс, густина енергії **q**=$10^6 \div 5 \cdot 10^8$ Вт/см², частота повторення імпульсів **n**=14-56 Гц, діаметр пучка **d**=5 мм, енергія імпульсу $\mathbf{E}_{імах}$=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 ($\boldsymbol{\lambda}_{\mathbf{мах}}$=355 або 375 нм)).

Третій розділ дисертації присвячений результатам розрахунків у межах теорії функціонала електронної густини особливостей формування структури та електронних властивостей наноструктур на основі ZnO.

Встановлений характер закономірності формування структури та властивостей електронного спектра малих кластерів $(ZnO)_n$ (n = 2-12), ідеальної структури і легованих *3d*-домішками металів (Mn, Cu, Co). Виявлено, що зі зростанням кількості формульних одиниць у малих кластерах ZnO енергетично вигіднішими від кільцевих стають фулереноподібні структури, які містять чотирикутні і шестикутні грані та усі атоми мають координаційне число рівне трьом. При $n \geq 11$ кільцеві кластери стають нестабільними, що пов'язано з тим, що зі зростанням числа формульних одиниць n повна енергія кластера вже не може ефективно зменшуватись, тому іони цинку та оксигену утворюють координаційні сфери вищих порядків.

Далі було розглянуто модель нанокластера $Zn_{12}O_{12}$ – зрізаного октаедра, який складається з восьми шестикутних і шести чотирикутних граней У даній моделі кожний із 12 атомів цинку оточений трьома атомами оксигену (і навпаки), усі 36 зв'язків Zn-O sp^3-гібридизовані. Відсутність менш сильних негібридизованих міжіонних зв'язків Zn-Zn і O-O тому забезпечує стабільність таких нанокластерів.

Здійснено аналіз електронних та оптичних властивостей кластерів оксиду цинку із домішками *3d*-перехідних елементів (Mn, Co, Cu) для малого кластера

($ZnO)_{12}$, де за значеннями енергії зв'язку кластерів встановлено, що у порівнянні із ендоедральним легуванням більш енергетично вигідним є заміщення атома цинку атомом домішки. При цьому, енергії зв'язку кластерів із домішками, у порівнянні з чистими кластерами $(ZnO)_{12}$, зростають, що свідчить про вищу стабільність таких молекулярних сполук, а енергетичні щілини між найвищою заповненою (HOMO) і найнижчою незаповненою молекулярними орбіталями (LUMO) орбіталями зменшуються за рахунок *p-d* гібридизації орбіталей атома оксигену із орбіталями домішкового атома, що також вказує на наявність великих магнітних моментів. У випадку легування кластера двома атомами домішки спостерігається їхнє антиферомагнітне впорядкування, яке змінюється на феромагнітне за присутності дефектів у кластері.

Встановлено структурні властивості магічних нанокластерів $(ZnO)_{34}$ і $(ZnO)_{60}$ шляхом розгляду низки ізомерів, серед яких, моделювались порожнисті фулереноподібні структури та структури типу «клітки», які задовольняли так зване «правило шести ізольованих чотирикутників». Також було побудовано каркасні шаруваті структури $(ZnO)_6@(ZnO)_{28}$ та $(ZnO)_{12}@(ZnO)_{48}$ та моделі, що відображають содаліт-подібні структури складені зі структурних одиниць $(ZnO)_{12}$, а також фрагменти об'ємного кристалу гексагональної сингонії. Встановлено, що для $(ZnO)_{34}$ найбільш енергетично вигідними є фулереноподібні порожнисті структури; а для $(ZnO)_{60}$ – содаліт-подібна структура типу цеолітової гратки, складена із восьми кластерів $(ZnO)_{12}$ із спільними чотирикутні грані.

Проведено дослідження властивостей електронного спектра кластерів $(ZnO)_{34}$ та $(ZnO)_{60}$ із точковими дефектами, такими як: вакансії кисню (V_O), цинку (V_{Zn}), антивузлові дефекти кисню (O_{Zn}) та цинку (Zn_O). Одержані значення енергій формування дефектів, ширини забороненої зони та розподілів парціальних густин станів для кожного із кластерів та встановлено вплив дефектів на електронні властивості нанокластерів оксиду цинку. Встановлено, що серед досліджуваних дефектів найбільш енергетично вигідними є вакансії цинку та кисню.

Досліджено структурні та електронні властивості модельних одностінкових нанотрубок ZnO типу (4, 4) та (8, 0) ідеальної структури. Встановлено, що на відміну від вуглецевих нанотрубок аналогічної хіральності досліджені нанотрубки ZnO є напівпровідниками, в яких ширина забороненої зони у порівнянні з шириною забороненої зони об'ємного кристалу ZnO зростає.

Проведені теоретичні дослідження впливу легування атомами 3*d* перехідних металів (Mn, Co, Cu) на електронну структуру одностінкових нанотрубок оксиду цинку. Усі досліджені нелеговані нанотрубки ZnO є немагнітними напівпровідниками, тоді у нанотрубок із домішковими атомами з'являються великі магнітні моменти, що виникають внаслідок гібридизації 2*p*-оболонки атомів кисню із 3*d*-станами атомів перехідних металів. Найбільший магнітний момент проявляється для нанотрубок (8, 0) легованих атомами Mn (4,92 μB). Леговані нанотрубки ZnO є напівметалами із магнітними властивостями, які не залежать від хіральності нанотрубок. Наноструктури оксиду цинку із домішками 3*d* перехідних металів є перспективними матеріалами для нових магнітних напівпровідників, що можуть бути використані у приладах спінтроніки.

У четвертому розділі наведені результати теоретичних та експериментальних досліджень фотолюмінесцентних та газосенсорних властивостей наноструктур на основі оксиду цинку.

Встановлено тип взаємодії нанокластерів ZnO із молекулами різних газів (O_2, H_2O, NH_3, NO_2, CO, CH_3OH, C_2H_5OH і C_3H_6O) в умовах обміну електронами між адсорбатами і поверхнею кластерів. Характер адсорбції визначався аналізом розподілів густини електронних станів і вигляду найвищої заповненої молекулярної орбіталі (HOMO) і найнижчої незаповненої молекулярної орбіталі (LUMO) молекул адсорбату. Для встановлення характеру адсорбції розглянуто два механізми перенесення заряду: а) перенесення заряду виникає в залежності від відносного розташування на розподілі густини станів системи HOMO- і LUMO-орбіталей адсорбату. Зокрема, якщо HOMO лежить

вище рівня Фермі чистого кластера, то заряд переноситься до адсорбованої молекули; б) перенесення заряду між адсорбованою молекулою і поверхнею кластера ZnO визначається гібридизацією молекулярних HOMO- і LUMO-орбіталей із кластерними електронними орбіталями. За адсорбції молекул газу змінюється геометрична стуктура нанокластерів, яка сприяє обміну електронами між молекулами адсорбату і поверхнею кластерів. Встановлено, що адсорбція молекул H_2O, NH_3, CO, CH_3OH, C_2H_5OH приводить до зростання у сенсорній системі концентрації основних носіїв (електронів), у той час як адсорбція молекул O_2 та NO_2 – до зниження їх концентрації.

Проведено теоретичні розрахунки взаємодії різних молекул газу (O_2, H_2O, NH_3, NO_2, CO, CH_3OH, C_2H_5OH і C_3H_6O) з поверхнею нанотрубок оксиду цинку. Встановлено найбільш енергетично вигідні конфігурації молекула-адсорбент. Встановлено характер адсорбції молекул газів в залежності від перенесення заряду.

Встановлені закономірності формування кристалічної структури і фотолюмінесцентних властивостей наноструктур на основі ZnO, одержаних з допомогою лазера. Характер видимої області спектру фотолюмінесценції, що визначається наявністю у структурі власних дефектів залежить від технологічних параметрів одержання нанопорошків ZnO. Дослідження спектрів фотолюмінесценції нанопорошкового оксиду цинку в різних газових атмосферах дали змогу встановити, що характер свічення визначається власними дефектами матеріалу та появою адсорбційних поверхневих станів.

Встановлені закономірності впливу лазерного поверхневого легування благородними металами (Ag, Au, Pt) на адсорбційну здатність нанопорошового ZnO та виявлено зростання, сенсорної чутливості до газів. Встановлено особливості характеру газочутливості нанопорошкового матеріалу, що визначається станом його власнодефектної та домішкової структур в умовах прояву електростатичного радіуса Дебая за адсорбції молекул газу. В міру зменшення розміру наногранул ($d \leq 40$ нм) спостерігається зниження адсорбційної здатності нанопорошку, що зумовлює потребу використання для

газової сенсорики нанопорошків з розміром гранул $d \geq 40 \div 60$ нм.

Запропонований характер роботи напівпровідникового хімічного сенсора ґрунтується на ефекті трансформації ступеня адсорбції в електронний сигнал, інтенсивність якого відповідає кількості та різновиду молекул газів, адсорбованих з навколишнього середовища. Адсорбовані частинки газу проявляють здатність обмінюватися зарядом з об'ємними зонами адсорбента або безпосередньо взаємодіяти з електрично активними дефектами і домішками напівпровідникових металооксидів, змінюючи при цьому їхні електронні властивості. Головною особливістю побудованої нами газосенсорної системи є реєстрація фотолюмінісцентного спектру свічення нанопорошкового металооксиду з адсорбованими на ньому частинками газу. Встановлено характер зміни електронних властивостей нанопорошкових металооксидів (адсорбційна здатність, швидкодія, чутливість, селективність) при адсорбції газів та вибрано конструкцію та матеріали для побудови реєструючої багатокомпонентної матриці. Цифрова обробка сигналів дає можливість значно підвищити селективність та точність аналізів та визначати концентрації і різновид багатьох активних адсорбованих молекул газів водночас на поверхні металооксиду. Електронні енергетичні рівні, створені в адсорбенті приєднаними молекулами газів, дозволяють спостерігати індивідуальні спектральні електронні рівні адсорбованих атомів, що дає можливість їх селективно ідентифікувати. Створено алгоритм та програму розпізнавання газових компонент шляхом аналізу характеру світіння комірок матриці та встановлено дієздатність побудованої газосенсорної системи для розпізнавання та аналізу газів та їх сумішей.

Ключові слова: оксид цинку, наноструктури ZnO, метод теорії функціоналу густини, псевдопотенціал, густина станів, електронна структура, адсорбція, дефекти структури, лазерне легування, газосенсорна система.

ABSTRACT

Bovhyra R.V. Structure and electronic properties of zinc oxide nanostructures. – Qualifying scientific work on the rights of manuscripts. Dissertation for the candidate degree in physical and mathematical sciences (PhD), specialty 01.04.18 – Physics and chemistry of a surface. – Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics NASU, Lviv, 2019. – The Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, 2019.

The work is dedicated to the complex theoretical and experimental study of structural, electronic, luminescent and gas-sensing properties of nanostructures based on ZnO (nanoclusters, nanotubes, nanopowders).

The first section presents the results of the analysis of theoretical and experimental work on the production of zinc oxide and structures on its basis and their properties. The electronic structure and optical properties of ZnO crystals are described. The critical analysis of works on the study of the peculiarities of structural and optical properties of zinc oxide nanostructures is carried out.

In the second section, the first-principle research techniques within the density functional theory (DFT) are given. The pseudopotential method for self-consistent calculations of the band-energy structure of crystals is described, where the ion potential is described in the pattern of the norm-preserving pseudopotentials of Bachelet-Hamman-Schlütter and the ultra-soft pseudopotentials of Vanderbilt in the basis of plane waves. The exchange-correlation energy is considered in the generalization of gradient approximation (GGA) and the approximation using Habard corrections (GGA + U). The iterative self-agreement procedure and the calculation of total energy and density of electronic states of structures are given. The wave functions of the electrons were divided in the basis of plane waves, and the integration in the first Brillouin zone was carried out in the Monkhorst-Pack k-point set. The laboratory technological schemes of setups for pulsed laser obtaining, doping and annealing of nanopowders, created on the basis of high vacuum installtions VUP-5 and VUP-5M with the use of the optical quantum generator LT-205-1: YAG: Nd-laser (wavelength $\lambda = 1.06$ μm, pulse duration $\tau = 10\text{-}15$ or 120 ns, energy density q =

$10^6 – 10^8$ W/cm², pulse repetition frequency n = 14-56 Hz, beam diameter d = 5 mm, pulse energy E_{imax} = 0.35 J).

Photoluminescent studies of nanopowder oxides in gas environment were carried out on a mounted computerized installation using a dual monochromatograph DMR-4. Excited photoluminescence was carried out using UV-LED with λ_{max} = 355 or λ_{max} = 375 nm.

The third section of the dissertation is devoted to the results of calculations within the density functional theory of the peculiarities of the formation of the structure and electronic properties of nanostructures based on ZnO.

Character of the formation patterns of the structure and electronic properties of small clusters $(ZnO)_n$ (n = 2-12), of the ideal structure and doped with impurities of 3d-metals (Mn, Cu, Co) was establsihed. It was found that with increasing number of formula units in small ZnO clusters, fullerene-like structures with quadrilateral and hexagonal faces become more energy-efficient than ring structures, and all atoms have a coordination number equal three. With n≥11, the ring clusters become unstable, due to the fact that with increasing n the cluster energy can no longer effectively decrease, because atoms of Zn and O tend to form coordination spheres of higher orders.

Next, a model of a $Zn_{12}O_{12}$ nanocluster, a truncated octahedron, consisting of eight hexagons and six quadrangular faces, was considered. In this model, each of the 12 zinc atoms is surrounded by three oxygen atoms (and vice versa), all 36 Zn-O bonds are sp^3 hybridized. The lack of non-hybridized and therefore less potent Zn-Zn and O-O bonds ensures the existence of such nanoclusters and, accordingly, their stability.

An analysis of the electronic and optical properties of zinc oxide clusters with admixture of 3d transition elements (Mn, Co, Cu) for a small cluster $(ZnO)_{12}$ was performed and the obtained cluster binding energy values indicated that the substitution of the zinc atom by the atom of the impurity is more energy efficient than endohedral doping. In this case, the binding energy of clusters with impurities, as compared with pure clusters $(ZnO)_{12}$, is increasing, indicating a higher stability of

such molecular compounds, and the energy gaps between the highest filled (HOMO) and the lowest unbranched molecular orbitals (LUMO) orbitals are reduced due to the p-d hybridization of the oxygen atom orbitals with the impurity atom orbitals, which also indicates the presence of large magnetic moments. In the case of doping a cluster with two impurity atoms, their antiferromagnetic ordering is observed, which changes to ferromagnetic in the presence of defects in the cluster.

First principles studies of the structural and electronic properties of nanoclusters $(ZnO)_n$ (n = 34, 60) in different geometric configurations were performed. Among them were hollow fullerene-like structures and cage structures which met the rule of six isolated quadrangles. There were also sodalite-like structures composed of structural units of $(ZnO)_{12}$, as well as fragments of a bulk crystal type of wurtzite. Analysis of the total energy values shows that the most energetically favorable $(ZnO)_{34}$ nanoclusters are fullerene-like hollow structures. In the case of $(ZnO)_{60}$ nanoclusters the most stable is the sodalite structure which is built from seven $(ZnO)_{12}$ nanoclusters.

The properties of the electronic spectrum of clusters $(ZnO)_{34}$ and $(ZnO)_{60}$ with the following point-type defects: zinc vacancy (V_{Zn}), oxygen vacancy (V_O), zinc antisite (Zn_O), and oxygen antisite (O_{Zn}) have been studied. The values of the formation energy, band gap and partial density of states for each of the clusters were obtained and the influence of defects on the electronic properties of zinc oxide nanoclusters was established. It has been determined that the most favourable defects of the clusters structure were Zn and O vacancies.

Structural and electronic properties of model single-walled nanotubes (SWNT) ZnO of armchair (4, 4) and zigzag (8, 0) type of ideal structure are investigated. It has been found that, unlike similar carbon nanotubes, all investigated structures of zinc oxide exhibit semiconducting properties. The comparison of the band gaps between nanotubes and bulk crystal ZnO showed higher values for the nanotubes.

Theoretical studies of the influence of doping with 3d transition metal atoms (Mn, Co, Cu) on the electron structure of single-wall nanotubes of zinc oxide have been carried out. It has been determined that pure ZnO nanotubes are nonmagnetic

semiconductors, while doped nanotubes have large magnetic moments arising from the hybridization of O 2p-orbitals with the transition metal atoms 3d-states. The greatest magnetic moment is manifested for nanotubes (8, 0) doped with Mn atoms (4.92 μ_B). Alloyed nanotubes ZnO are semimetals with 100% spin polarization and with magnetic properties that do not depend on the chirality of nanotubes. Nanostructures of zinc oxide with admixtures of 3d transition metals are promising materials for new magnetic semiconductors that can be used in spintronic devices.

In the fourth section, the results of theoretical and experimental studies of photoluminescence and gas sensory properties of zinc oxide nanostructures are given.

First principles calculations of the adsorption of molecules of different gases (O_2, H_2O, NH_3, NO_2, CO, CH_3OH, C_3H_6O and C_2H_5OH) on the $Zn_{12}O_{12}$ nanoclusters surface have been carried out. The adsorption character was determined in light of the distribution of the density of electronic states and the shape of the highest filled molecular orbital (HOMO) and the lowest non-filled molecular orbital (LUMO) of the adsorbate molecules. To establish the nature of adsorption, two mechanisms of charge transfer are considered: a) the charge transfer depends on the relative positioning of the HOMO- and LUMO-orbitals of the adsorbate on the density of states of the system. In particular, if HOMO lies above the Fermi level of a pure cluster, then the charge transfer to the adsorbed molecule occurs; b) the transfer of charge between the adsorbate molecule and the ZnO cluster is determined by the hybridization of the HOMO- and LUMO-orbitals of the molecule with the electron orbitals of the cluster It was determined that the molecules of H_2O, CO, NO_2, NH_3, CH_3OH, C_3H_6O and C_2H_5OH increase the concentration of the main charge carriers (electrons) in sensor systems, whereas molecule O_2, reduce their concentration. Adsorption of molecules causes the reduction of the band gap of nanoclusters. The sharpest decrease is observed for O_2 molecules, and among donor molecules the greatest impact was observed with CO and NH_3 molecules.

DFT studies of the adsorption of various gas molecules (O_2, H_2O, CO, NH_3, CH_3OH and C_2H_5OH) on a surface of ZnO nanotubes were performed. The exact orientation on the nabotube wall and the preferential binding site of the molecules

was determined. The charge transfer from the gas molecule to the nanotube wall was investigated in order to determine the donor or acceptor character of the molecular adsorbates.

The regularities of the formation of the crystalline structure and photoluminescence properties of nanostructures based on ZnO obtained by means of pulse laser reactive technology are established. The nature of the visible region of the spectrum of photoluminescence, which is determined by the intrinsic defect structure of the material, depends on the technological parameters of obtaining nanopowders ZnO. Investigation of the spectra of photoluminescence of nanopowder zinc oxide in different gas atmospheres has made it possible to establish that the nature of the glow is determined by its intrinsic defect structure and the appearance of adsorption surface states.

The features of photoluminescent properties in gases of ZnO nanopowders including laser-modified and surface-doped with impurities of noble metals (Au, Ag, Pt) have been studied. The influence of laser modified and surface doping of ZnO nanopowders with impurities of noble metals on the adsorption ability have been studied and it was found that there is a growth in sensory sensitivity to gases. Established the tendency to reduce the adsorption ability of ZnO nanopowders with decreasing size of thenanogranules to ($d \leq 40$ nm), which necessitates the use of nanopowders with a granular size $d \geq 40 \div 60$ nm for the gas sensor.40-60 nm.

The operation of semiconductor chemical sensor is based on transformation of adsorption level into electronic signal corresponding to the number and type of gas particles adsorbed from the environment. The adsorbed gas particles are able to exchange charge with extensional areas of adsorbent or interact directly with electrically active defects and impurities of semiconductor metallic oxides thereby changing their electronic properties The main specific feature of the designed sensor system is registration of photoluminescence of nanopowder metallic oxide with gas particles adsorbed on it, instead of record of electric signal as in the conventional gas sensors. Gas sensor properties of nanopowder metallic oxides (adsorption capacity, speed of response, sensitivity, and selectivity) have been found, with configuration

and optimal materials for recording multicomponent matrix (3 × 3) chosen. The luminescence record using CCD matrix with further digital analysis of the signal obtained enables to determine gas components in analyzed environment in terms of quality and quantity. Their digital processing enables to significantly enhance the selectivity of analysis and to define simultaneously concentrations and type of many active gas particles adsorbed onto the surface of metallic oxide. Electronic energy levels created by adsorbed particles allow observing individual spectral electronic levels of adsorbed atoms, which enables them to be selectively identified. An algorithm and program for identification of gas components by analyzing spectral luminescence of matrix cells have been developed and the gas sensor system built has been established to be effective with respect to detection and analysis of gases and gas mixes.

Keywords: zinc oxide, ZnO nanostructures, density functional theory, pseudopotential, density of states, electronic structure, adsorption, structural defects, laser doping, gas sensor.

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Коваленко М.В., Бовгира О.В., Франів А.В., **Бовгира Р.В.** Дослідження з перших принципів сенсорних властивостей нанотрубок оксиду цинку. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. 2011. Випуск. 29. С. 47–53.
2. Бовгира О.В., **Бовгира Р.В.**, Коваленко М.В., Попович Д.І**.,** Середницький А.С. Вивчення структурних та електронних властивостей кластерів ZnO методом теорії функціонала густини. // Журнал нано-та електронної фізики. 2013. Т.5, №1. С.01027 (6сс).
3. Бовгира О., Коваленко М., **Бовгира Р.** Електронна структура легованих нанотрубок ZnO. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. 2014. № 35. С. 123–130.
4. Bovgyra O.V., **Bovgyra R.V.**, Popovych D.I., Serednytski A.S. The Density Functional Theory Study of Electronical Properties of $(ZnO)_{12}$ Clusters During

Gas Adsorption. // Journal of Nano- Electronic Physics. 2015. V.7, №4. P.04090(6).

5. **Bovhyra R.V.**, Zhyrovetskyy V.M., Popovych D.I., Savka, S.S., and Serednytskij A.S. Development and creation of gas-sensor system based on low dimensional metal oxides. // Sci. innov. 2016. V.12 (6). P. 57-62.
6. 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-Electronic Physics. 2017. V.9, №5. P.05008(5).
7. Пат.112955. Україна, МПК (2016.01) G01N 30/36. Спосіб розпізнавання газів. / **Бовгира Р.В.**, Жировецький В.М., Попович Д.І., Савка С.С., Середницький А.С. (Україна); заявник і власник патенту Інституту прикладних проблем механіки і математики ім.Я.С.Підстригача НАН України – №u201605475 заявл. 20.05.2016 р. опубл.10.01.2017, Бюл. №1.
8. **Bovhyra R.**, Popovych D., Bovgyra O. Serednytski A. Ab initio study of structural and electronic properties of $(ZnO)_n$ "magical" nanoclusters n=(34, 60). // Nanoscale Res. Lett. 2017. 12:76. URL:https://doi.org/10.1186/s11671-017-1848-8.
9. **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. P.1-6. URL:https://doi.org/10.1007/s13204-018-0697-9.
10. **Bovhyra R.**, Popovych D., Bovgyra O., Serednytsky A. First principle study of native point defects in $(ZnO)_n$ nanoclusters ($n = 34, 60$). // Applied Nanoscience. 2018. P.1-8. URL:https://doi.org/10.1007/s13204-018-0706-z.
11. Коваленко М. В., Франів А.В., **Бовгира Р.В.** Дослідження з перших принципів сенсорних властивостей нанотрубок оксиду цинку. // Міжнародна конференція молодих учених та аспірантів "ІЕФ'2011". Програма і тези доповідей, 24–27 травня 2011р. Ужгород, Україна. С. 84.

12. Коваленко М.В., Бовгира О.В., **Бовгира Р.В.** Адсорбційні властивості неполярних поверхонь оксиду цинку. // Всеукраїнська з міжнародною участю конференція молодих вчених «Хімія, фізика та технологія поверхні». Автореферати доповідей. 15-16 травня 2012р. Київ, Україна. С. 96.
13. Коваленко М., Бовгира О., Франів В., **Бовгира Р.** Атомна та електронна структура нанокластерів ZnO. // IV науково-практична конференція "Електроніка та інформаційні технології". Збірник матеріалів. 30 серпня-2 вересня 2012. Чинадієво, Україна. С. 159–160.
14. Popovych D.I., **Bovhyra R.V.,** Serednytski A.S. Modeling of the structure and electronic properties of ZnO nanoclusters. // 6th CHAOS 2013 International Conference, Yeditepe University, Istanbul, Turkey. Abstract book. 11-14 June 2013 – Istanbul, Turkey. P. 98.
15. Kovalenko M.V., Bovgyra O.V., **Bovhyra R.V.** Electronic structure and magnetism of 3d transition metal-doped ZnO nanotubes: an ab initio study // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2013)". Abstract book. 25 August-1 September 2013. Bukovel, Ukraine. P. 226.
16. Kovalenko M.V., Bovgyra O.V., **Bovhyra R.V.** Electronic structure and magnetism of 3d transition metal-doped ZnO nanostructures. // Матеріали VI Міжнародної наукової конференції "Фізика невпорядкованих систем". 14-16 жовтня 2013р. Львів, Україна. С. 58.
17. **Bovgyra R.V.**, Popovych D.I., Bovgyra O.V. Ab initio study of structural and electronical properties of ZnO nanoclusters. // International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. 11-16 May 2015. Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 160.
18. **Bovgyra R.V.**, Popovych D.I., Bovgyra O.V. Ab initio study of structural and electronical properties of ZnO nanoclusters. // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016)". Abstract book. 24-27 August 2016. Lviv, Ukraine. P. 38.

19. Гаврилів Д., Бовгира О., **Бовгира Р.** Моделювання структури та електронного енергетичного спектру малих кластерів ZnO. // Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2017. Тези доповідей. 16-18 травня 2017 р. Львів, Україна. с. Н8.
20. **Бовгира Р.** Вивчення структурних та електронних властивостей кластерів $(ZnO)_n$ методом теорії функціонала густини. // Конференція молодих вчених "Підстригачівські читання – 2017". Матеріали конференції. 23-25 травня 2017 р. Львів, Україна.
21. **Bovgyra R.V.**, Popovych D.I., Bovgyra O.V. First principle study of native point defects in ZnO nanoclusters. // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017)". Abstract book. 23-26 August 2017. Chernivtsi, Ukraine. P. 148.
22. Гаврилів Д., Бовгира О., **Бовгира Р.**, Коваленко М. Моделювання структури та електронного енергетичного спектру кластерів ZnO за допомогою методу функціоналу густини (DFT) оптимізованого молекулярною динамікою // Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2018. Тези доповідей. 15-17 травня 2018 р. Львів, Україна. с. С2.
23. Venhryn Yu.I., **Bovgyra R.V.**, Savka S.S., Serednytski A.S., Popovych D.I. Photoluminescent properties of doped ZnO nanopowders for gas sensors. // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018)". Abstract book. 27-30 August 2018. Kyiv, Ukraine. P. 522.
24. **Бовгира Р.**, Бовгира О., Попович Д., Середницький А. Дослідження власнодефектної структури нанокластерів $(ZnO)_n$ (n=34, 60) методом теорії функціонала густини. // Наукова конференція "Фізика невпорядкованих систем" (ФНС'2018). Матеріали конференції. 16 жовтня 2018 р. Львів, Україна.

ЗМІСТ

стор.

ВСТУП 19

РОЗДІЛ. 1. СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ТА НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИНКУ 25

1.1. Структура та властивості оксиду цинку 25

1.2. Електронна структура кристалів ZnO 27

1.3. Методи одержання оксиду цинку 33

1.4. Мас-спектроскопія продуктів лазерної абляції 36

1.5. Метод імпульсної лазерної абляції металічних мішеней 37

1.6. Нанопоруваті фази ZnO 42

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ 46

2.1. Методи розрахунків 47

2.1.1. Формалізм Гартрі-Фока і теорії функціонала електронної густини 47

2.1.2. Метод псевдопотенціалу в базисі плоских хвиль 50

2.1.3. Апроксимації для обмінно-кореляційного потенціалу 54

2.1.4. Самоузгоджена процедура розв’язку рівнянь Кона-Шема 57

2.1.5. Методи інтегрування за хвильових вектором у зоні Бріллюена 60

2.1.6. Кластерні методи моделювання поверхонь кристалів та наноструктур 62

2.1.7. Оптимізація рівноважної геометрії наноструктур 65

2.2. Методи синтезу наноструктур і експериментальних досліджень 69

2.2.1. Метод імпульсної лазерної абляції для одержання нанопорошкових матеріалів 69

2.2.2. Вивчення оптичних властивостей нанопорошкових металооксидів 73

РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРОННІ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ZnO 76

3.1. Структура та електронні властивості «малих» кластерів оксиду цинку 76
3.2. Структура та електронні властивості «магічних» кластерів оксиду цинку 94
3.3. Вплив дефектів на електронні властивості кластерів ZnO 102
3.4. Електронна структура та нанопоруватих фаз ZnO 111
3.5 Електронні властивості нанотрубок ZnO 113
РОЗДІЛ 4. ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОПОРОШКОВИХ МЕТАЛООКСИДІВ У ГАЗАХ 126
4.1. Електронні властивості кластерів $Zn_{12}O_{12}$ при адсорбції газів 126
4.2 Газосенсорні властивості нанотрубок ZnO 136
4.3. Люмінесцентні властивості нанопорошкових металооксидів 143
4.4. Газосенсорна система на основі низько вимірних металооксидів 151
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ 159
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 161
Додаток А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ 175

ВСТУП

Актуальність теми. Оксид цинку (ZnO) займає особливе місце серед широкозонних напівпровідників, які інтенсивно досліджуються завдяки багатогранності цінних властивостей та широкому використанню в різних галузях промисловості, техніки і медицини. Різноманітність оригінальних фізичних і хімічних властивостей, таких як, наявність напівпровідникових властивостей при великій ширині забороненої зони, нестехіометричний склад сполуки з добре вираженою власнодефектною структурою, люмінесцентні та фотопровідні властивості, інтенсивне поглинання в ультрафіолетовій ділянці спектру, каталітична активність, амфотерні хімічні властивості тощо, роблять цей матеріал справді унікальним.

Згадані властивості з особливістю проявляються у наноструктурованих системах. Наноструктури на основі ZnO є кандидатами для виготовлення УФ випромінювачів і перемикачів та газових сенсорів. Наноматеріали на основі ZnO синтезують у різноманітних формах, таких як нанотрубки, нанопорошки, наностержні, нанострічки, нанокільця та нанотетраподи, а дослідження поверхневих ефектів у них є перспективними як з фундаментальної, так із практичної точок зору. Разом з тим, лише добре узгодження результатів математичного моделювання з одержаними експериментальними даними, забезпечить глибоке розуміння фізичних явищ і процесів у досліджуваних матеріалах.

Встановлення залежності електронної структури від морфології і атомної структури досліджуваних об’єктів та її вплив на їхні оптико-спектральні властивості є важливою і актуальною проблемою. Особливу роль відіграють методи теоретичного моделювання, основані на першопринципних підходах обчислювальної квантової теорії, які успішно застосовуються для вивчення і прогнозування властивостей нових матеріалів поряд із експериментальними дослідженнями. Тому, головною метою виконання даної роботи стали першопринципні дослідження в межах теорії функціоналу електронної густини структурних, електронних і газосенсорних властивостей наноструктур на основі оксиду цинку та встановлення кореляції отриманих параметрів

електронної структури із експериментально одержаними оптико-спектральними характеристиками досліджуваних матеріалів, синтезованих методом лазерної абляції. Вивчення цих проблем є цінним з фундаментальної точки зору та дає змогу підібрати оптимальні умови створення ефективних нанопорошкових матеріалів із заданими властивостями для побудови газових сенсорів нового покоління, що є важливим з практичної точки зору.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційні дослідження виконані у відділі фізико-математичного моделювання низько вимірних систем Інституту прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України у рамках держбюджетних науково-дослідних тем: «Математичне моделювання та теоретико-експериментальні дослідження процесів формування низькорозмірних функціональних структур з використанням методів лазерної та іонно-променевої обробки» (2009-2011 рр., № держреєстрації 0109U000116), «Теоретико- експериментальні дослідження особливостей формування тонкоплівкових та нанопорошкових функціональних матеріалів під дією інтенсивних іонних та лазерних потоків» (2012-2014 рр., № держреєстрації 0111U008860), «Математичне моделювання та експериментальні дослідження процесів формування низькорозмірних твердотільних функціональних матеріалів з допомогою інтенсивних лазерних та іонних потоків» (2015-2017 рр., № держреєстрації 0115U003057), науково-технічних проектів: «Розробка та створення газосенсорної системи на основі низьковимірних металооксидів» (2015, № держреєстрації 0115U002937), «Створення газового сенсора на основі матричних (4x4) 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 рр.).

Об'єкт дослідження: структурні, електронні, сенсорні та люмінесцентні характеристики наноструктур на основі оксиду цинку.

Предмет дослідження: процеси формування структури, закономірності зміни електронних і оптико-спектральних властивостей наноструктур ZnO при адсорбції

газів.

Мета і задачі дослідження: встановлення закономірностей формування структури та її стабільності, параметрів енергетичного спектру, оптичних та газосенсорних люмінесцентних властивостей наноструктур на основі оксиду цинку одержаних з лазерної плазми.

Для досягнення поставленої мети розв'язувались наступні завдання:

- моделювання структури та електронних властивостей наноструктур на основі ZnO;
- вивчення впливу адсорбції молекул газів на електронну структуру та оптичні властивості наноструктур на основі оксиду цинку;
- встановлення особливостей впливу дефектів структури та домішок на електронні властивості наноструктур ZnO;
- виявлення закономірностей люмінесцентного свічення нанопорошків оксиду цинку при адсорбції газів;
- вивчення фізико-технологічних закономірностей побудови багатоелементної матричної системи для створення газового сенсора нового покоління.

Методи дослідження. Для розв'язання поставлених задач і досягнення кінцевої мети дисертаційної роботи використовувався комплекс взаємнодоповнюваних теоретико-експериментальних методів досліджень: метод псевдопотенціалу в наближенні теорії функціонала густини, градієнтні методи пошуку мінімумів на поверхні потенціальної енергії для оптимізації структурних моделей, Х-променева малокутова дифрактометрія, растрова електронна мікроскопія, енергодисперсійний аналіз, комплекс оптичного люмінесцентного спектрального аналізу та статистична обробка експериментальних даних.

Наукова новизна одержаних результатів. Робота носить оригінальний і цілісний характер, оскільки передбачає математичне моделювання процесів формування наноструктур, вивчення їх структури і властивостей та прогнозування використання спостережуваних ефектів для практичних цілей газової сенсорики. Застосування сучасного теоретичного апарату для моделювання процесів формування нанокластерів у поєднанні зі застосуванням комплексу прецизійних

експериментальних методів досліджень вперше дозволило отримати цілісні результати по встановленню закономірностей лазерного формування нанопорошкових матеріалів в умовах хімічно-активного середовища, дослідити особливості їхньої структури та оптико-спектральних властивостей. У дисертаційній роботі вперше отримано такі наукові результати:

1. встановлені умови формування атомної структури та параметрів енергетичного спектра електронів у малих (n=2-12) та великих (n=34, 60) кластерах ZnO сформованих з лазерної плазми;
2. виявлені стабільні структурні конфігурації та встановлені закономірності зміни електронної структури нанокластерів ZnO легованих атомами 3*d* перехідних хімічних елементів (Mn, Co, Cu) та визначений вплив даних атомів на магнітні властивості нанокластерів;
3. встановлені структурні та електронні властивості модельних одностінкових нанотрубок ZnO хіральності (4,4) та (8,0) ідеальної структури та легованих атомами *3d* перехідних металів і виявлені енергетичні параметри їхньої взаємодії з газами та проаналізовані їхні магнітні властивості;
4. встановлені закономірності люмінесцентного свічення нанопорошків на основі ZnO при адсорбції газів (O_2, H_2, N_2, CO) та виявлені особливості чутливості смуг свічення (λ=430, 525 нм) до природи адсорбованих молекул;
5. виявлені закономірності модифікації власнодефектної структури та фізико-хімічних властивостей нанопорошкового ZnO в процесі імпульсної лазерної імплантації домішок благородних металів (Ag, Au, Pt) та виявлено ріст сенсорної чутливості для оптимальних за розміром наногранул (40-60 нм) ZnO;
6. встановлені фізико-технологічні закономірності і засади побудови багатоелементної матричної системи для створення газового сенсора нового покоління.

Практичне значення одержаних результатів.

Одержані результати можуть бути покладені в основу розробки нових прогресивних способів створення низьковимірних твердотільних структур з використанням лазерної реактивної технології для цілей оптоелектроніки та газової сенсорики. В дисертаційній роботі:

- розвинуті мікроскопічні моделі електронної будови, хімічного зв'язку, енергетичних умов стабільності низьковимірних систем та отримані нові параметри енергетичного спектру наноструктур на основі ZnO, сформованих з лазерної плазми, цінні для практичних цілей газової сенсорики.
- вивчено вплив газового середовища на фотолюмінісцентні властивості нанопорошкових матеріалів, що дозволило спрогнозувати створення функціонально важливих елементів для газосенсорної системи нового покоління та побудувати діючий лабораторний макет такої системи.

Новизна розроблених методик захищена Патентом України на корисну модель.

Особистий внесок здобувача. 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, доктором ф.-м.н., ст.н.с. Поповичем Д.І..

У роботах [97, 104, 107, 112] дисертантом особисто проведені усі комп'ютерні розрахунки структурних властивостей, параметрів енергетичного спектра та розподілів густини станів досліджуваних об'єктів та їхніх модельних структур і прийнято участь в обговоренні одержаних результатів та їхньої інтерпретації. У роботах [110, 114] автором вивчені особливості формування структури та електронних властивостей нанотрубок на основі власнодефектного ZnO та обґрунтовані енергетичні параметри їхньої газочутливості. У роботах [112, 113, 119, 120] авторові належать: участь в обговоренні та інтерпретації особливостей фотолюмінесцентного свічення нанопорошкових матеріалів при їхньому поверхневому легуванні, аналіз особливостей функціонування матричних

елементів газосенсорної системи. Основні результати роботи доповідались особисто автором на наукових конференціях та семінарах.

Апробація результатів дисертації. Представлені в дисертаційній роботі результати доповідались та обговорювались на Міжнародній конференції молодих учених та аспірантів "ІЕФ'2011" (Ужгород, Україна, 2011), Всеукраїнській з міжнародною участю конференції молодих вчених "Хімія, фізика та технологія поверхні" (Київ, Україна, 2012), IV науково-практичній конференції "Електроніка та інформаційні технології" (ЕлІТ-2012) (Чинадієво, Україна, 2012), 6th Chaotic Modeling and Simulation International Conference CHAOS-2013 (Istanbul, Turkey, 2013), International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO 2013, 2016-2018), VI Міжнародній науковій конференції "Фізика невпорядкованих систем" (Львів, Україна, 2013), International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XV (Івано-Франківськ, Україна, 2015), Міжнародній конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА" (Львів, Україна, 2017, 2018), конференції молодих вчених "Підстригачівські читання" (Львів, Україна, 2017), науковій конференції "Фізика невпорядкованих систем" (Львів, Україна, 2018), Міжнародній науковій конференції "Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент" (Львів, Україна, 2018), наукових семінарах відділу фізико-математичного моделювання низьковимірних систем і конференціях молодих вчених Інституту прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи викладені у 24 наукових публікаціях, серед яких 9 наукових статей, опублікованих у профільних реферованих журналах, 6 з яких опубліковані у виданнях, що індексуються міжнародними наукометричними базами SCOPUS та/або WoS, 1 Патенті України на корисну модель та 14 матеріалах 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 180 сторінках друкованого тексту, містить 83 малюнків, 14 таблиць і 145 бібліографічних джерел.

РОЗДІЛ 1
СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ТА НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИНКУ

Оксид цинку займає особливе місце серед широкозонних напівпровідників, які інтенсивно досліджуються через свою багатогранність, широке використання в різних галузях промисловості, техніки і медицини [1]. Різноманітність оригінальних фізичних і хімічних властивостей, таких як, анізотропія кристалічної структури, напівпровідникові електронні властивості при великій ширині забороненої зони, нестехіометричний склад сполуки з добре вираженою власнодефектною структурою, фотогальванічні та фотохімічні властивості, люмінесцентні та фотопровідні властивості, лазерний і електрооптичний ефекти, висока відбивна здатність у видимій області та інтенсивне поглинання в ультрафіолетовій ділянці спектру, наявність сильного п’єзо- і піроефектів, низький коефіцієнт лінійного розширення, каталітична активність, амфотерні хімічні властивості, здатність сублімувати з розкладом тощо, роблять цей матеріал справді унікальним [2].

1.1. Структура та властивості оксиду цинку

Оксид цинку (ZnO) належить до широкого класу напівпровідникових сполук групи $A^{II}B^{VI}$. Існує три кристалічні модифікації структури оксиду цинку – кубічні структури сфалериту (рис. 1.1 а) і галіту, гексагональна структура вюрциту (рис. 1.1 б). За нормальних умов термодинамічно стабільною є структура вюрциту гексагональної сингонії [1].

Періоди гексагональної комірки ZnO (просторова група симетрії $P6_3mc$ або C_{6V}^4) за кімнатної температури приймають значення $a = b = 0{,}3249(6)$ нм і $c = 0{,}52042(20)$ нм. Напрям c-осі кристала позначають [0001], площина перпендикулярна до осі с є гексагональною площиною (0001).

Співвідношення c/a становить від 1,593 до 1,6035 на відміну від значення 1,633 для ідеальної гексагональної ґратки. Відхилення від ідеальної структури

вюрциту, ймовірно, забезпечується стабільністю решітки та іонністю. Густина ZnO складає 5,675 ± 0,012 г/см^3.

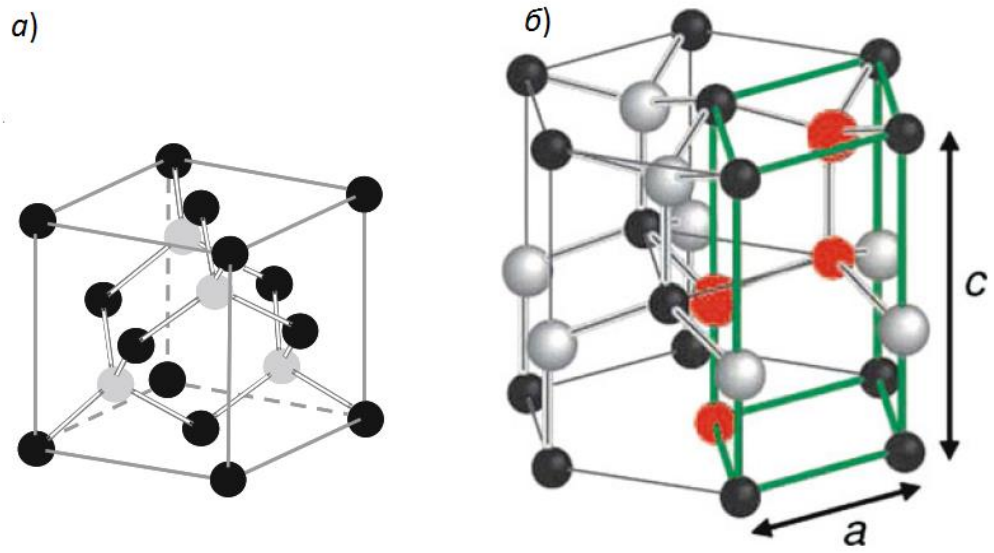


Рис. 1.1. Кристалічна структура оксиду цинку: а) кубічна сингонія (тип цинкової обманки), б) гексагональна структура (вюрцит). У гратці вюрциту червоним кольором виділено атоми формульні одиниці (2×ZnO), які формують примітивну комірку кристалу (виділено зеленими лініями).

Примітивна комірка у структурі вюрциту складається з двох формульних одиниць ZnO. Атоми оксигену утворюють щільне гексагональне упакування, тоді як атоми цинку розташовуються в центрах тетраедрів, утворених атомами оксигену (рис. 1.1). Найменша мідатомна відстань між оксигеном і цинку складає 1,992 Å у напрямі паралельно осі *c* і 1,97 Å в трьох інших напрямках найближчого тетраедричного оточення [2].

У структурі ZnO типу вюрцит відсутній центра симетрії, внаслідок чого кристали володіють полярною віссю, паралельною напрямку [0001]. Полярність зв’язку обумовлена дуже сильною електронегативністю кисню, яка дорівнює 3,5 за шкалою Полінга. Разом з досить низьким значенням електронегативності цинку 0,91, це призводить до іонності 0,616 за шкалою Філіпса. Висока полярність зв’язків відповідає за більш енергетично вигідну побудову структури вюрциту замість кубічної структури цинкової обманки, яка виникає для тетраедрально орієнтованих зв’язків з меншою полярністю (наприклад, у

багатьох сполуках групи II-VI і майже у всіх сполуках групи III-V, таких як GaAs).

Полярність протилежно заряджених іонів Zn^{2+} і O^{2-} може бути представлена у вигляді сітки незрівноважених постійних дипольних моментів, і результатом чого є наявність одиничної полярної осі, що приводить до характерного для кристалів ZnO прояву п'єзо і піровластивостей [2].

Експериментально спостережувана перевага кристалізації у структурі вюрциту підтверджується теоретичними результатами. Серед різних методів найкраще узгодження з експериментом було отримано для розрахунків у межах теорії функціоналу густини із застосуванням узагальненої градієнтної апроксимації (GGA), що дає значення енергії зв'язку ZnO -7,692 еВ для вюрциту, -7,679 еВ для сфалериту і -7,455 еВ для галіту [3].

1.2. Електронна структура кристалів ZnO

Оксид цинку у структурі вюрциту – це широкозонний напівпровідник (3,437 еВ за температури 2 К) із вдалим поєднанням корисних електрофізичних, оптичних та акустичних властивостей, що визначає області його застосування від оптоелектроніки до гетерогенного каталізу. Більшість цих застосувань вимагають лише полікристалічних матеріалів, однак останні успіхи у виробництві монокристалів великої площі дозволяють виробляти сині та ультрафіолетові світлодіоди та високотемпературні транзистори високої потужності [4].

В загальному електронна структура бінарних сполук груп III–V і II–VI є напівпровідниковою з валентною зоною, яка в основному формується ковалентно зв'язаними орбіталями (*s* і *p*). ZnO є прямозонним напівпровідником із найменшою забороненою енергетичною щілиною у точці Г зони Бріллюена. Зону провідності формують незаповнені 4*s*-стани іона Zn^{2+} або розрихлені sp^3-гібридизовані стани. Валентну зону формують заселені 2*p*-орбіталі іона O^{2-} або зв'язані sp^3-орбіталі, які розщеплюються під впливом

гексагонального кристалічного поля і спін-орбітальної взаємодії на три рівні (A, B та C).

У кристалах із структурою вюрциту електронні переходи у точці Г із валентних станів симетрії Γ_{7v}, Γ_{7v} і Γ_{9v}, розщеплених за рахунок спін-орбітальної взаємодії і дії кристалічного поля, та станами зони провідності Γ_{7c} симетрії (рис. 1.2).

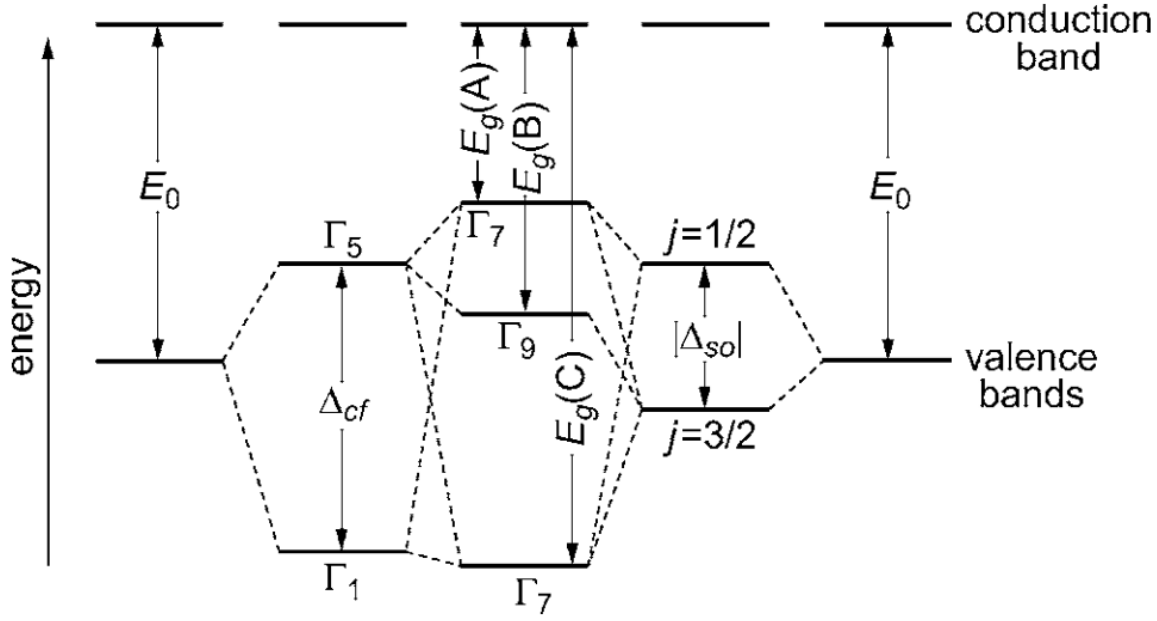


Рис. 1.2. Схема розщеплення енергетичних рівнів у кристалах зі структурою вюрциту під впливом кристалічного поля (*cf*) та спін-орбатільної взаємодії (*so*) [5].

Теоретико-груповий аналіз показує, що взаємодія дірки з рівня валентної зони Γ_{9v} з електроном із зони провідності Γ_{7c} симетрії створює екситонні стани симетрії Γ_5 і Γ_6, які є двократно виродженими. Екситонні переходи симетрії Γ_5 є дозволеними, а Γ_6 – забороненими. Основні параметри екситонів, а також ефективні маси електронів і дірок були встановлені з аналізу спектрів відбивання і пропускання (рис. 1.3).

Порядок розташування валентних зон у кристалах ZnO став предметом тривалої наукової дискусії. У ранніх роботах [6, 7] на основі вивчення спектрів відбивання для різних поляризацій світла встановлено, що електронні зони у валентній області розташовані наступним чином Γ_{7v}, Γ_{9v} і Γ_{7v}. Ця послідовність пояснюється параметром спін-орбітального розщеплення, який є негативним в

результаті гібридизації з *d*-станами Zn. В роботі [8] на основі аналізу спектрів поглинання та відбивання запропоновано наступний порядок зон: Γ_{9v}, Γ_{7v} і Γ_{7v}. Такий порядок підтверджено і роботами [9, 10] після аналізу поляризованих спектрів відбивання та магнетофотолюмінесценції. Всупереч цьому, експерименти з магнітооптичних властивостей зв'язаних екситонів [11, 12] свідчать про Γ_7 симетрію верхньої валентної зони.

Більше того, висновки про порядок зон Γ_{9v}, Γ_{7v} і Γ_{7v} піддають сумніву в теоретичних роботах [5, 13], основаних на першопринципних розрахунках в межах теорії функціоналу густини (ТФГ, density functional theory (DFT)) і автори стверджують, що вихідна послідовність, запропонована Томасом [6] і Хопфілдом [7], є правильною. Вказується, що електронна структура поблизу вершини валентної зони в ZnO і, таким чином, його оптичні властивості поблизу краю поглинання зазнають сильного впливу від гібридизації з 3*d*-станами Zn.

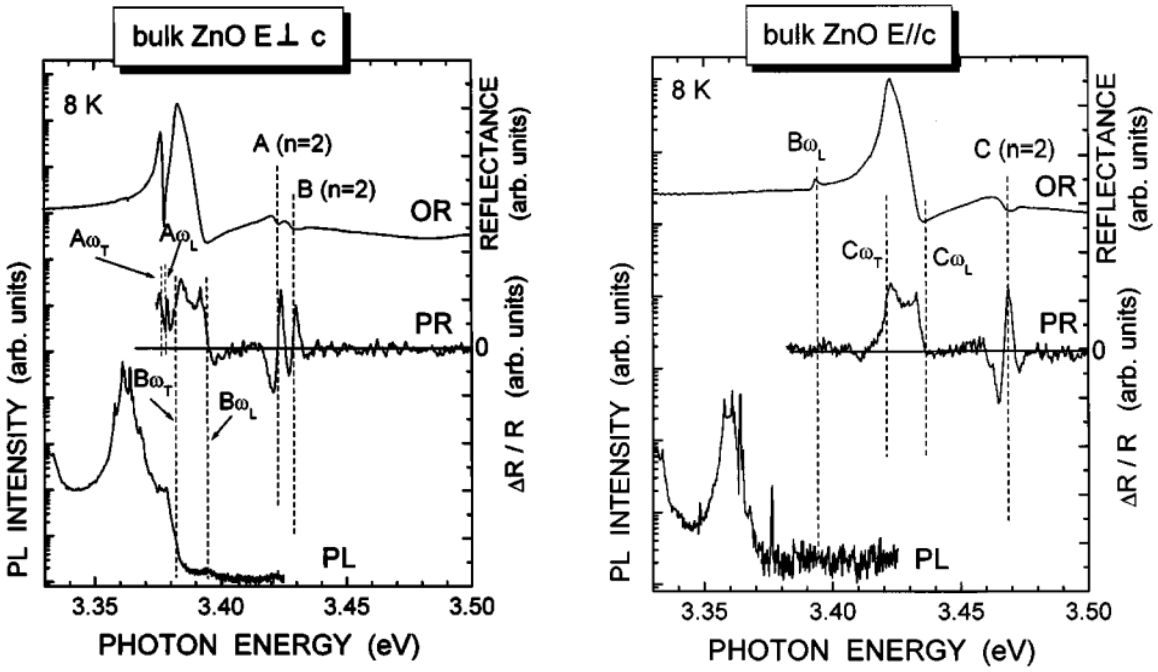


Рис. 1.3. Спектри оптичного відбивання (OR), фотомодульованого відбивання (PR) і фотолюмінесценції (PL) кристалів ZnO для різних поляризацій світла [14].

Параметри гратки змінюються з температурою, відповідно, зазнає змін ширина забороненої зони. Зменшення ширини забороненої зони з ростом температури описується емпіричною формулою [15]:

$$E_g(T) = E_g(T=0) - \frac{\alpha T^2}{T+\beta} \qquad (1.1).$$

де $\alpha = -5,05 \cdot 10^{-4}$ еВ/К, $\beta = -900$ К для діапазону температур до 300 К.

Екситонні переходи, пов'язані з верхніми валентними зонами A, B та C показують подібну залежність із параметрами $\alpha = -7,2 \cdot 10^{-4}$ еВ/К, $\beta = -1077$ К. Можливість плавної зміни ширини забороненої зони у напівпровіднику є дуже важливою при розробці оптико-електронних пристроїв. Утворення твердих розчинів напівпровідників з різними значеннями ширини забороненої зони дозволяє отримати матеріал з наперед заданою шириною забороненої зони і, відповідно, змінювати довжину хвилі екситонного випромінювання. У випадку ZnO синтез твердих розчинів із MgO чи з CdO дає змогу отримати системи із більшою чи меншою шириною забороненої зони.

Для обчислення повної енергії та дисперсії електронних зон в ZnO використовувалися різні теоретичні підходи [16-21]. Перші опубліковані дослідження зонної структури ZnO базувались на ККР методі із використанням функцій Гріна [16]. У роботі [17] із використанням емпіричних псевдопотенціалів 3*d* електрони цинку розглядали як остовні. У подальших роботах, зокрема [18], було показано, що такий підхід дає незадовільні результати. Якщо *d*-електрони розглядаються як електрони остова, розраховані періоди гратки є на 18% меншими у порівнянні з експериментальними значеннями, тоді як включення *d*-електронів у валентну зону дає дуже точні сталі гратки. Проте, теоретичні розрахунки із використанням наближення LDA дають досить неточні результати, пов'язані зі значним заниженням значення ширини забороненої зони та неузгодження в розташуванні зон *d*-електронів.

У роботі [19] запропоновано альтернативний підхід до досліджень електронної структури сполук A^2B^6 із врахуванням самоузгоджених поправок (SIC) в описі псевдопотенціалу (рис. 1.4.). Бачимо, що із врахуванням

самоузгоджених поправок у псевдопотенціал *d* зони цинку зсуваються по енергетичній шкалі вниз, сильно зростає ширина забороненої зони, змінюються дисперсія і ширина 2*p*-зони оксигену.

Також для усунення недоліків використання методу LDA застосовують поправки Хабарда в кулонівську взаємодію між електронами (метод LDA+U) [22, 23]. Крім того, були отримані енергії зв'язку вільних екситонів A, B та C, які добре узгоджуються з експериментальними значеннями 67-68 меВ.

У роботі [24] проведено обчислення структури ZnO (рис. 1.5.), проектуючи метод квазічастинок (QP) на результати отримані із використанням методу GGA+U, а також із поєднання гібридного функціоналу HSE03 із одно-частинковою функцією Гріна та екранованою кулонівською взаємодією (GW).

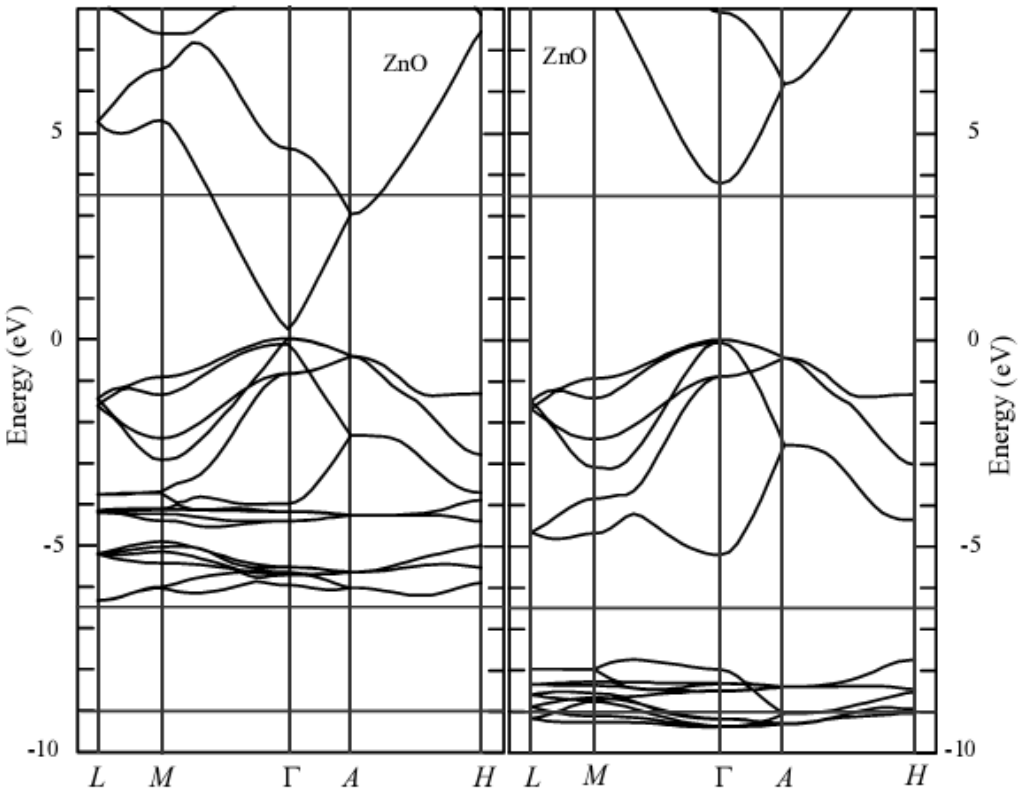


Рис. 1.4. Зонна структура ZnO. Зліва – стандартний псевдопотенціал (для опису обмінно-кореляційного потенціалу використано метод апроксимації локальної густини (LDA)), справа - псевдопотенціал із врахуванням самоузгоджених поправок (LDA-SIC).

З експериментальної точки зору електронну зонну структуру можна виміряти за допомогою фотоемісійної спектроскопії з кутовим розділенням

(ARPES), рентгенівської абсорбційної та емісійної спектроскопії (XAS і XES) і резонансного непружного рентгенівського розсіювання (RIXS).

Однак визначення кількісних значень, таких як енергетичне положення смуг Zn (3*d*), нелегке через обмежену роздільну здатність і перекриття зон, що призводить до значень півширини спектральних піків більше 200-300 меВ. Проте ці вимірювання можуть сприяти поліпшенню теоретичних розрахунків і сприяти більш точному опису зонної структури. Для ZnO було опубліковано декілька досліджень із застосуванням методів ARPES [25], XAS і XES [26] і RIXS [27].

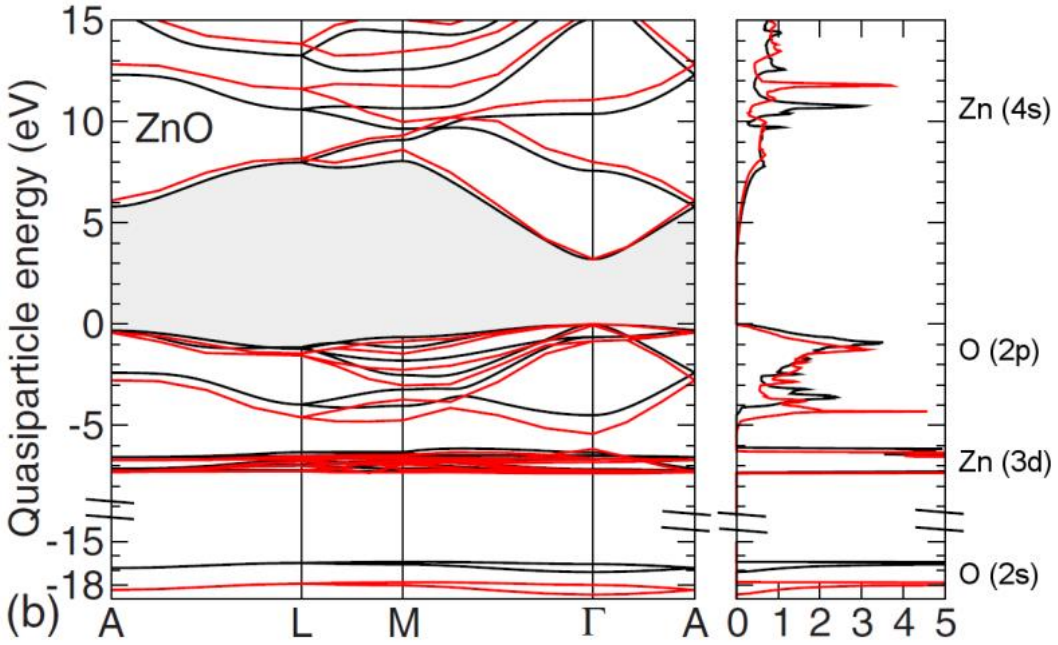


Рис. 1.5. Квазічастинкові зонні структури (ліворуч) і розподіли густини станів (праворуч) ZnO, розраховані в межах методів GGA+U+Δ (чорні лінії) і HSE03+GW (червоні лінії) [24].

На рис. 1.6. експериментальні дані фотоемісійної спектроскопії з кутовим розділенням [25] для верхніх валентних зон ZnO порівнюються із результатами теоретичних розрахунків зонної структури методом HSE+G_0W_0 [28].

Було досягнуто дуже добре узгодження між експериментальними даними і теоретичними розрахунками як для енергій зон, так і для дисперсії зон. Проте, експериментальні дані також демонструють, що експериментально визначені зонні структури ще не є достатньо точними, щоб отримати зонні

параметри, такі як ефективні маси або розщеплення у кристалічному полі без першопринципних розрахунків.

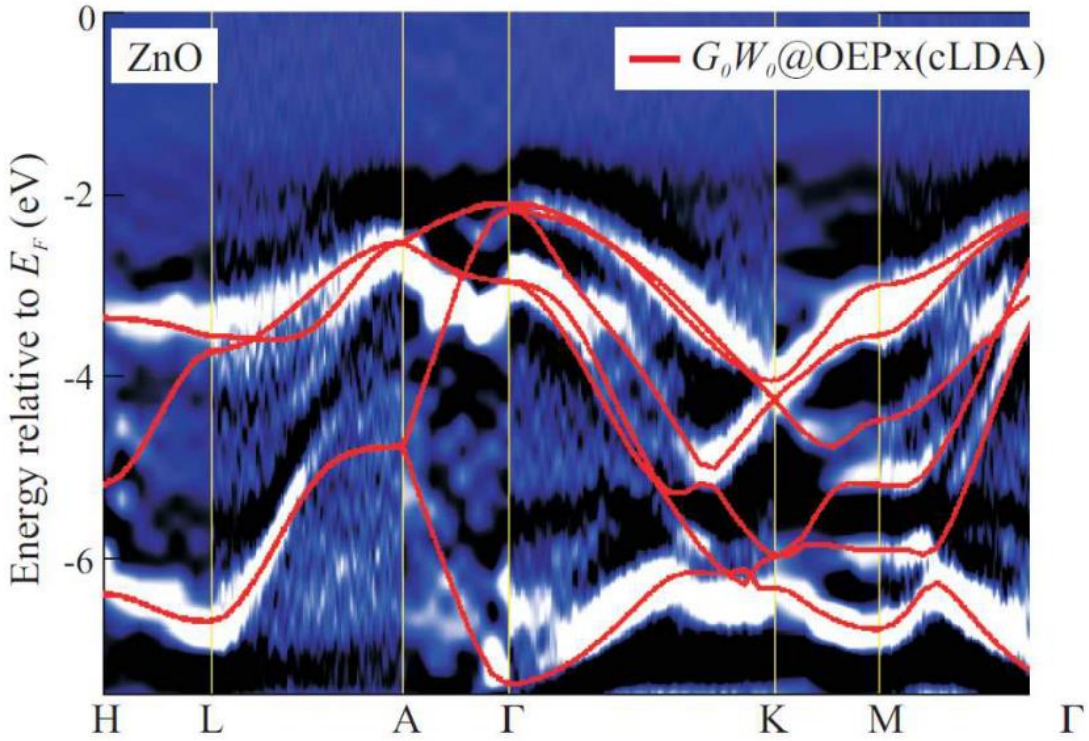


Рис. 1.6. Експериментальні дані фотоемісійної спектроскопії з кутовим розділенням [25] для верхніх валентних зон ZnO у порівнянні із результатами теоретичних розрахунків зонної структури (червоні лінії) [28].

1.3. Методи одержання оксиду цинку

Одним з перших способів одержання наночастинок є газофазний метод випаровування матеріалу твердотільної мішені в атмосфері інертного газу з наступною конденсацією на поверхні підкладки. При цьому, розріджений інертний газ зменшує кінетичну енергію випаруваних атомів та пришвидшує формування нанокластерів [29, 30]. Альтернативним способом конденсації парів мішені є метод диспергування металу з допомогою електричної дуги в рідині [31].

Поширеним хімічним методом одержання нанопорошків карбідів, нітридів, та оксидів є плазмохімічний синтез [32, 33]. Він характеризується протіканням реакцій за межами рівноваги та високою швидкістю формування зародків нової фази при малій швидкості їхнього росту. Збільшення швидкості

охолодження потоку (наприклад продув повітря) плазми веде до зменшення розміру частинок і пригнічення росту частинок шляхом їхнього злиття при зіткненнях. При цьому, даний метод використовує низькотемпературну (аргонну, азотну, кисневу) плазму дугового чи високочастотного розрядів. Серйозними недоліками даного методу є великий розкид частинок за розмірами та наявність високої концентрації фонових домішок.

Детальний опис методу термічного розкладу різних солей для одержання високодисперсних порошків наведено у [34]. Термічний розклад і конденсація при надзвуковому виході газу із камери дозволяє реалізувати перенасичення пари та призводить до формування нанокластерів[35]. Мінусом термічного розкладу є низька селективність процесу та наявність у продуктах реакції небажаних сполук.

Механосинтез є одним із механічних методів синтезу нанопорошків в якому, мають місце розмелювання і пластична деформація та активація хімічної взаємодії твердих компонент [36, 37]. Розмелювання призводить до одержання мікрокристалічних блоків розміром до 10 нм і менше. Цей метод дозволяє одержувати як кристалічні, так і аморфні речовини. Механосинтез відносять до найпростіших та найбільш продуктивних методів одержання нанопорошків широкого класу матеріалів.

Механічна дія ударної хвилі може бути використана як для синтезу наноматеріалу так і його диспергування. Методом ударно-хвильової обробки сумішей графіту з металами при тиску в ударній хвилі, який длсягає кількох десятків ГПа одержують нанокристалічні алмазні порошки зі середнім розміром частинок 4 нм [38]. Більш технологічним є метод одержання алмазних порошків із використанням речовин, які мають високий вміст вуглецю та відносно низький кисню. Одним з найшвидших механічних методів одержання дрібнодисперсних нанопорошків є детонаційний синтез, який дає змогу одержувати тонкодисперсні порошки в динамічних умовах, коли важливу роль відіграють кінетичні процеси.

Детальний опис одного із детонаційних способів синтезу нанопорошків (в

т.ч. оксидів) описаний в роботі [39]. У даному методі, для ударно-хвильової обробки мішені використовується контактний заряд вибухової речовини. Ударна хвиля спричиняє стискання та нагрів високопористого металу та протікання реакції розкладу вихідної сполуки до оксиду з наступною стабілізацією оксидних фаз. Вихідним зразком можуть бути метали з використанням активного кисневого середовища. Основним процесом тут є горіння металу на стадії розльоту з формуванням дисперсного оксиду. При цьому, використання вуглевмісної атмосфери CO_2 дає змогу синтезувати нанотрубки і нанопорошковий вуглець.

Ще одним методом одержання нанопорошкових матеріалів може бути електричний вибух дротин (d = 0,1-1 мм) при проходженні по ньому потужного імпульсу струму з густиною 10^4-10^6 А/мм^2 та тривалості 10^{-5}-10^{-7} с [40, 41]. Метал перегрівається значно вище температури плавлення через проходження струму через дротину, наслідком чого є різке розширення випаруваної речовини до швидкостей $5 \cdot 10^3$ м/с та формування дрібнодисперсних порошків. При цьому, під час конденсації в потоці пари, що інтенсивно розширяється, формуються дрібнодисперсні частинки розмір яких визначається умовами та параметрами технологічного процесу. Збільшення густини струму та зменшення тривалості імпульсу впливають на середній розмір частинок. При цьому, введення в реактор реактивного газу (O_2, N_2 тощо) дозволить формувати дрібнодисперсні нанопорошки оксидів, нітридів та їхніх сумішей. Автори роботи [42] повідомляють про запас великої надлишкової енергії дрібнодисперсними порошками, що на думку авторів [43], може бути результатом накопичення енергії поверхні, внутрішніх дефектів і зарядових станів. При цьому, наногранули одержані даним методом мають переважно сферичну форму, а розподіл частинок за розмірами є нормально логарифмічним з максимумом розподілу в області 10-500 нм.

1.4. Мас-спектроскопія продуктів лазерної абляції

Експеримент з лазерної абляції порошкового пероксиду цинку змішаного з трифтороцтовою кислотою і нітробензеном, та додаванням толуолу та подальшою мас-спектроскопією (time-of-flight mass spectroscopy) представлено в роботах [44,45]. У мас-спектрі кілька "магічних кластерів", а саме $(ZnO)_{34}$, $(ZnO)_{60}$ і $(ZnO)_{78}$ показали виняткову відносну поширеність із підвищеною стабільністю (рис. 1.7). У спектрі менше 2000 а.о.м. виділяються поширеності $(ZnO)_{12}$, $(ZnO)_{14}$, $(ZnO)_{22}$, але якщо змішувати пероксид з ODA (octadecylamine). Також варто зауважити що пік $(ZnO)_{168}$ яскравіше виділяється в спектрі негативно заряджених кластерів, що свідчить про його більшу електронну спорідненість, також варто зауважити передбачену високу електронну спорідненість $(ZnO)_{60.}$

Мас-спектроскопія дає лише кількість атомів у кластері, квантово-механічні розрахунки зазвичай застосовують як другий крок, для отримання структури. За аналогією із добре відомою каркасною структурою кластерів $(CdSe)_{34}$ найбільш стабільною структурою для $(ZnO)_{34}$ було запропоновано модель вкладених один в одний порожнистих кластерів $(ZnO)_6@(ZnO)_{28}$. Для кластерів $(ZnO)_{60}$ запропоновану подібну модель, а саме $(ZnO)_{12}$ у $(ZnO)_{48}$.

Теоретичні дослідження кластерів ZnO активізувалися після відкриття карбонових фулеренів. Вперше високу стабільність $(ZnO)_{12}$ кластерів передбачили в 1994 році [46] і це передбачення було пізніше підтверджене теоретичними розрахунками [47]. Уважно придивившись до експери-ментального спектру отриманого в статтях [48, 49] можна помітити незначне збільшення поширеності кластеру $(ZnO)_{12}$ серед найближчих сусідів $(ZnO)_{11}$, $(ZnO)_{13}$, більше того дослідження Дмитрука (рис.1.7) також підтверджує цей факт. Більші фулереноподібні кластери $(ZnO)_{60}$ також було теоретично обґрунтовано як стабільні [50]. Інші теоретичні роботи [51, 52] не передбачали фулереноподібну структуру найбільш стабільною, а схилялися до структури вкладеного кластеру побудованого на основі $(ZnO)_{12}$ і $(ZnO)_{48}$, по аналогії до кластерів утворених на основі GaN та SiC. Нещодавня стаття [53] пропонує

теорію про одношарові (n = 12, 16, 36), двошарові (n=60, 78, 100), та тришарові фулереноподібні кластери (n = 132, 168). Проте лише деякі з них присутні в мас-спектрі (рис. 1.7.).

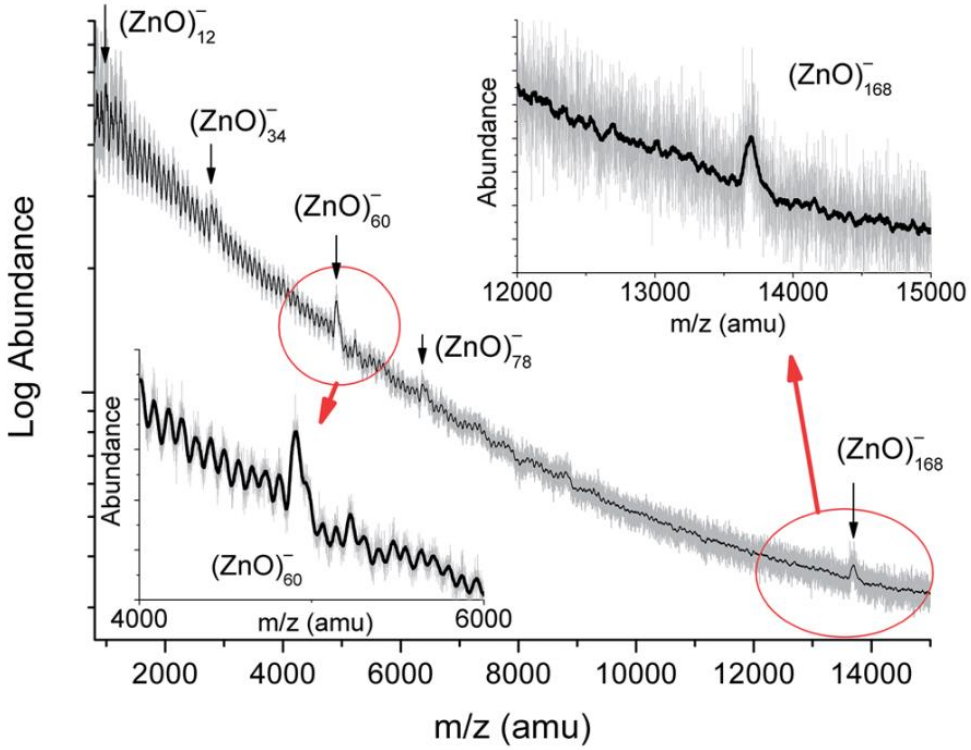


Рис 1.7. Поширеність (в.о.) молекулярних сполук у мас-спектрі кластерів ZnO [45].

1.5. Метод імпульсної лазерної абляції металічних мішеней

Механізми формування наночастинок при лазерній абляції при різній тривалості лазерних імпульсів інтенсивно обговорюється в літературі на протязі останніх років [54]. До цих процесів відносять, насамперед, початкову стадію десорбції матеріалу, термічне випаровування поверхні, утворення моношарів, коагуляцію і коалесценцію. При цьому, відсутні детальні дослідження впливу параметрів лазерного випромінювання на масовий та геометричний розподіл наночастинок для металооксидів, в т.ч. і ZnO.

Лазерна абляція поверхні мішені наносекундними імпульсами супроводжується цілою низкою складних процесів, які відбуваються під дією лазерного імпульсу. Основні процеси включають в себе поглинання поверхнею лазерного випромінювання, зміну фази і викид маси у рідкому і газоподібному

станах з утворенням плазми, прискорення паро-плазмового факелу до гіперзвукових швидкостей з подальшою швидкою коагуляцією і коалесценцією частинок на поверхні. На стадії розширення фронту факелу, при інтенсивності лазерного імпульсу 10^9 Вт/см^2 швидкість розширення може становити 10^8 см/с, тобто, кінетична енергія стає більшою 1 кеВ. Поєднання процесів переносу тепла в межах контакту між паро-плазмовим факелом та навколишнім газом з адіабатним розширенням насичених парів, веде до дуже різкого охолодження, яке може відбуватися швидше, ніж конденсація, що спричиняє значне перенасичення пари.

Внаслідок росту густини енергії лазерного випромінювання та збільшення випаруваної маси мішені температура поверхні $\mathbf{T_п}$ досягає максимуму ще до середини лазерного імпульсу. Це вказує на те, що інтенсивне випаровування матеріалу мішені має місце ще на початку лазерного імпульсу, а шар плазми значно екранує мішень від лазерного імпульсу ще до досягнення його максимуму, що веде до зменшення температури поверхні мішені і, відповідно, зниження ступеня її випаровування. Однак, як показано в роботах [55, 56] опромінення мішені імпульсом лазерного випромінювання веде до підповерхневого її перегріву, що також спостерігається і у експериментальних роботах [57, 58], виявленням пор на глибині розплаву мішені. Процеси поглинання лазерного випромінювання.поверхнею та охолодження поверхні мішені внаслідок випаровування ведуть до просторового розподілу температури за глибиною мішені, Таким чином, при збільшенні швидкості випаровування більш вираженим стає підповерхневий перегрів мішені. Наступний «виплеск» рідкої фази з перегрітого підповерхневого шару призводить до формування крапельної фракції та може бути використаний для продукування нанопорошків.

При низьких інтенсивностях лазерного випромінювання має місце формування крапель, навіть коли глибина абляції порівняно мала. Тут має місце прояв тиску віддачі випаруваного матеріалу на розплавлений шар з подальшим розкидом крапель в радіальному напрямку [59]. При цьому,

подальший ріст інтенсивності лазерного випромінювання спричиняє перехід до фазового вибуху, коли відбувається «розрив» розплаву з формуванням суміші пари і крапель.

Інтенсивне кипіння поверхні розпочинається тоді, коли температура рідини дещо перевищує температуру кипіння. Це веде до формування «бульбашок» на поверхні мішені та їхнього росту аж до вибухового кипіння. При цьому, відбувається нагрів приповерхневого шару рідини аж до інтенсивного пароутворення і злиття сформованих «бульбашок» пари, які утворюють парову плівку, що відділяє її від основного об'єму рідини [60]. Схематично картина розвитку вибухового кипіння наведена на рис.1.8. На глибині мішені (рис. 1.8. а), має місце формування мікробульбашок у точці максимальної температури, які при подальшому перегріві зливаються в об'ємі парової області (рис. 1.8.б) з подальшим їхнім ростом в процесі випаровування (рис. 1.8.в). Подальше розширення лазерного факелу призводить до різкого падіння тиску над поверхнею мішені та подальший ріст парового пузиря аж до розриву плівки (рис. 1.8.г) та формування глибоких кратерів на мішені [61].

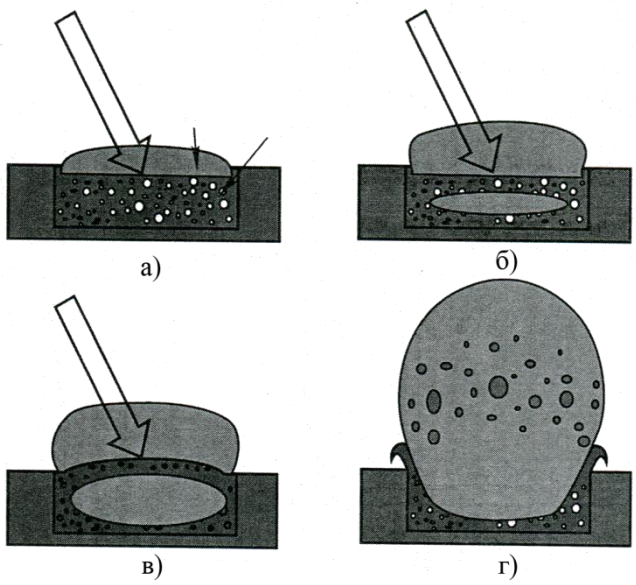


Рис.1.8. Схематичне представлення розвитку процесу кипіння при імпульсній лазерній абляції.

В результаті дії потужного імпульсного лазерного випромінювання на металічну мішень у хімічно-активному середовищі формуються нанокластери, розміри яких переважно визначаються густиною енергії лазерного

випромінювання та тривалістю імпульсів. Наночастинки що формуються в процесі видалення матеріалу з мішені, одержуються завдяки двом процесам: коагуляції і кластерній коалесценції в пароплазмовому факелі. Обидва процеси відбуваються під час перемішування та чисельних зіткнень основної маси випаруваної речовини з навколишнім газом. При цьому, характер росту частинок та їхні розміри визначаються концентрацією коагулюючих кластерів та величиною енергії лазерного випромінювання.

Встановлено характер зміни розміру наночастинок при однакових умовах випаровування, конденсації та тисках газів. Виявлено, що метали з більш високою температурою плавлення формують наночастинки меншого розміру, а перехід від He до Ar супроводжується ростом розміру наночастинок.

Наночастинки ZnO формуються внаслідок хімічної реакції оксигену на поверхні цинкових частинок, при цьому, настуупні шари продукту реакції окиснення обмежують ріст наночастинок. Величини теплоти утворення хімічної сполуки і випаровування металічної мішені дозволили встановити, що наночастинки ZnO утворюються в паро фазній області ZnO або на поверхні наночастинок, через дифузію активної компоненти кисню.

Електронно-мікроскопічний аналіз синтезованого нанопорошку показав, що наночастинки реалізуються у різні форми об’ємної структури, зокрема, блочна і фрактальна структури агломератів. При цьому, об’ємна частина металічних частинок може містити дефекти упаковки, дислокації, а також двійники сформовані в процесі коагуляції та конденсації.

Кристалічний шар оксидної фази в контакті з металічною фазою може розміститись на поверхні пасивованої частинки цинку. При цьому, поверхневий шар оксиду нанограну ли може бути неоднорідним за товщиною та мати полікристалічну структуру. Характерним для об’ємної частини нанограну ли є менш дефектна структуаи і більша однорідність. При температурах нижче температури плавлення матеріалу, черз прояв розмірних ефектів може відбуватись коагуляція наночастинок.

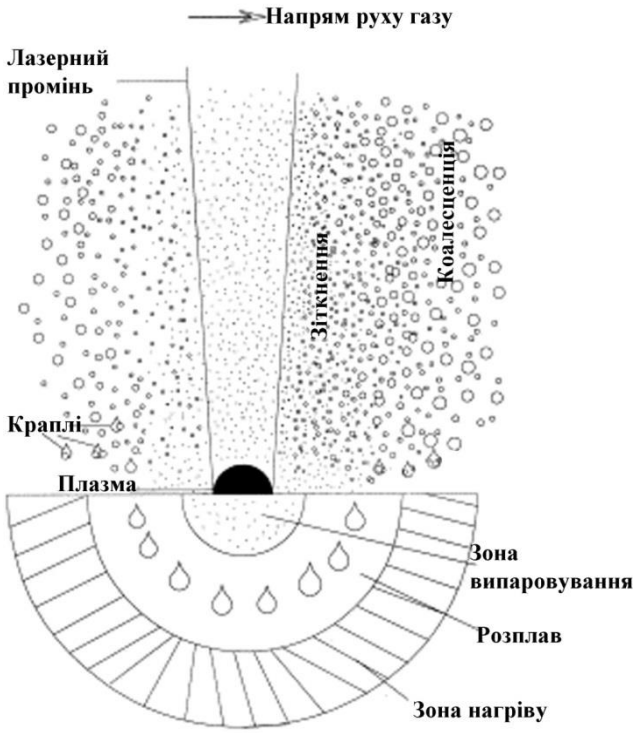


Рис.1.9. Процеси формування наночастинок при лазерній абляції в газовій атмосфері.

При цьому, спікання починається з найбільш дрібної фракції та супроводжується утворенням спаїв між частинками, а виділена при цьому теплота окиснення сприяє спіканню наночастинок і призводить до росту їхніх розмірів.

В залежності від розмірів наногранул, їхня геометрія може змінюватись та можуть утворюватись наногранули як сферичної так і неправильної форми. Виявлений характер впливу густини енергії лазерного випромінювання, тривалості імпульсу, тиску і концентрації реактивного газу та геометрії збору нанопорошку на розмір частинок і вміст кисню в наногранулі, Встановлено, що зі збільшенням концентрації кисню в інертній атмосфері та збільшенню тиску, має місце ріст наночастинок. Виявлено, що зі зростанням концентрації кисню в газі в діапазоні від 10% до 20% середній розмір частинок зростає з 40 до 60 нм, а при підвищені концентрації кисню в інертній атмосфері до ≈30% вміст оксиду цинку в сформованому порошку становить 100% .

Зростання енергії лазерного випромінювання на поверхні металічної

мішені прзводить до збільшення швидкості розльоту продуктів видалення, концентрація коагулюючи кластерів різко зменшується, а також середній розмір сформованих частинок стає меншим. При цьому, ріст тиску газового середовища пришвидшує охолодження продуктів випаровування, однак концентрація коагулюючих кластерів також зростає. Більше число кластерів об'єднується і середній розмір частинок зростає завдяки росту тиску, при цьому, процес коагуляції знижує концентрацію коагулюючих частинок. Встановлено, що інтенсивне охолодження продуктів визначається також і тривалістю лазерного імпульсу. Тривалість лазерного імпульсу впливає на швидкість охолодження продуктів випаровування, що веде не тільки до зниження швидкості коагуляції кластерів але і до зменшення розміру одержаних наночастинок.

1.6. Нанопоруваті фази ZnO

Поліморфи або фази – різні неорганічні структури одного і того ж складу, як правило, мають різноманітні властивості та застосування, тим самим синтез або прогноз нових класів поліморфів для певної сполуки має велике значення.

З часу виявлення відмінних властивостей та можливостей застосування алюмосилікатних цеолітів в областях іонообміну, розділення та каталізу, пошук неорганічних матеріалів з відкритим каркасом став одним із пріоритетних дослідницьких напрямів. Однією з основних цілей дослідження матеріалів з відкритими каркасами є пошук таких, які містять канали та інші особливості, які роблять їх поруватими або нанопоруватими. Для просування в поточному пошуку нових і цікавих нанопоруватих матеріалів є необхідними передбачуваність їх структури та розмірності.

Властивості порожнистих структур визначають їх придатність для різних застосувань, тісно пов'язані з їхніми структурами. Тому важливий є синтез певної архітектури, який в більшості випадків залишається складним завданням. Експерименти найчастіше використовуються підхід "зверху вниз",

що включає розбирання структури батьківського цеоліту, щоб досягти цільових топологій.

У теоретичних роботах [62, 63] нещодавно запропоновано можливість стабілізувати нові фази наднизької щільності метал-оксидних матеріалів шляхом прийняття малих нанокластерів як будівельних блоків для можливих нових фаз наприклад SOD, LTA і FAU. Ці абревіатури – коди каркасних цеолітних структур відповідно до номенклатури Міжнародної асоціації цеолітів (IZA).

Бінарні тетраедричні сполуки на основі ZnO, стійкі за кімнатної температури, складаються з трьох координованих атомів, множини яких утворюють парне число атомних кілець, тобто кожен Zn/O атом пов’язаний трьома атомами O/Zn іонно-ковалентним зв’язком. Відомо, що конфігурації кластера із вищою симетрією зазвичай виявляються більш стійкими, ніж подібні кластери однакових та/або інших розмірів. Тому високосиметричні кластерні структури можливі лише для певних розмірів, наприклад 9, 12, 16, 18, 24, ..., які часто називають “магічними” кластерами.

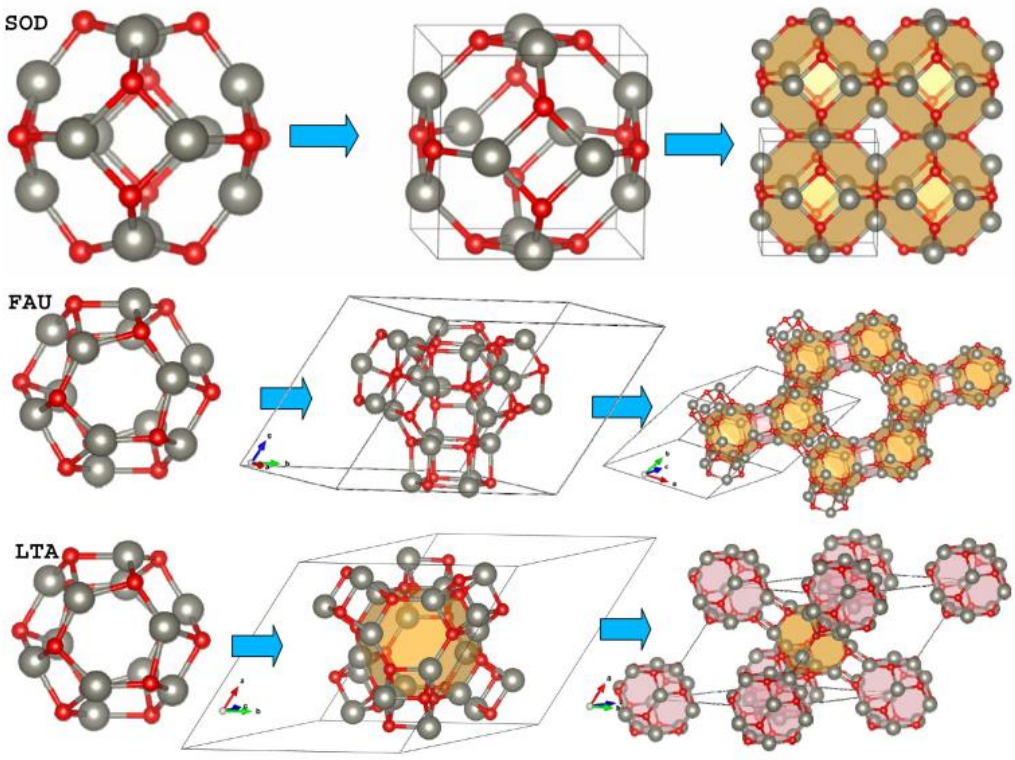


Рис. 1.11. Зліва направо: оптимізований кластер - оптимізована кристалічна решітка – порожниста об’ємна структура досліджуваних нанопоруватих структур SOD, FAU, LTA.

На підставі підходу “знизу вгору”, який забезпечує надійний шлях побудови нових структур від вільних кластерів до твердих фаз, автори [62, 63] представляють результати першопринципного моделювання трьох цеолітових структур (SOD, LTA, FAU), в яких будівельними блоками є нанокластери $(ZnO)_{12}$.

Наприклад, у випадку структури типу содаліту (SOD), елементарна комірка містить структуру зрізаного октаедра (рис. 1.11.) – структура містить вісім 6-членних кілець і шість чотиричленних кілець, підкоряючись правилу ізольованих чотирикутників, з двома типами зв’язків Zn-O, довшим в чотиричленному кільці і коротший, що з’єднує два сусідні чотиричленні кільця. Структура SOD будується з’єднанням цих чотиричленних кілець, тоді як FAU – з’єднанням нанокластерів шестичленними кільцями (рис. 1.11.). Структура LTA будується з шістьма подвійними чотирикутними ланками (кубічними зв’язками).

З метою встановлення нових властивостей нанопоруватих фаз ZnO, було розраховано їхні електронні структури. Цікаво, що результати показують, що вони всі є напівпровідниками з прямою енергетичною щілиною, більшою, ніж у кристалах ZnO типу вюрциту.

У розділі проведено аналіз літературних даних щодо кристалічної структури та особливостей зонного спектру ZnO. Оксид цинку володіє різноманітними оригінальними фізичними і хімічними властивостями, такими як, анізотропія кристалічної структурт, напівпровідникові властивості при великій ширині забороненої зони, нестехіометричний склад сполуки з добре вираженою власнодефектною структурою, фотогальванічні та фотохімічні властивості, люмінесцентні та фотопровідні властивості, лазерний і електрооптичний ефекти, висока відбивна здатність у видимій області та інтенсивне поглинання в ультрафіолетовій ділянці спектру, наявність сильного п’єзо- і піроефектів.

Проведено опис методів одержання наночастинок оксиду цинку, зокрема детально розглянуто метод імпульсної лазерної абляції металічних мішеней. Розглянуто можливість стабілізувати нові фази наднизької щільності метал-оксидних матеріалів шляхом прийняття малих нанокластерів як будівельних блоків для можливих нових фаз.

Мас-спектроскопія продуктів лазерної абляції дає лише кількість атомів у кластері, квантово-механічні розрахунки зазвичай застосовують як другий крок, для встановлення параметрів атомної структури. Дані експериментальних досліджень демонструють, що емпірично визначені зонні структури ще не є достатньо точними, щоб отримати зонні параметри, такі як ефективні маси або розщеплення у кристалічному полі без розрахунків із перших принципів. Показано, що для адекватного теоретичного опису електронного спектру ZnO і наноструктур на його основі необхідно розглядати *d*-електрони Zn як валентні. Проте, теоретичні розрахунки із використанням класичного наближення LDA для опису обмінно-кореляційної взаємодії електронів дають досить неточні результати пов’язані зі значним заниженням значення ширини забороненої зони та неузгодження в розташуванні зон *d*-електронів. Для усунення недоліків використання методу LDA доцільно застосувати поправки Хабарда в кулонівську взаємодію між електронами (метод LDA+U).

Література до розділу:

1-63.

РОЗДІЛ 2.
МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Одним із ефективних підходів до пошуку нових нанорозмірних структур і прогнозу їхніх фізико-хімічних властивостей заснований на використанні сучасних методів теоретичного моделювання і обчислювального матеріалознавства [64, 65].

Усі обчислювальні методи можна розділити на дві великі групи – кластерні, які призначені для дослідження об’єктів, які містять відносно мале число атомів (молекули, кластери тощо), і зонні – для макроскопічних систем, які володіють трансляційною симетрією. Обидва ці підходи успішно застосовують для дослідження нанорозмірних об’єктів. До недоліків кластерних підходів, які використовують в описанні електронного стану твердого тіла, відносяться проблеми граничних умов і врахування дальнього порядку. На практиці вибір зонної чи кластерної моделі, як правило, диктується як типом дослідницьких об’єктів, так і тим кругом їхніх параметрів і властивостей, описання яких складає задачу конкретного дослідження.

Природно кластерні методи застосовуються для фулереноподібних кластерів і споріднених наночастинок. В тому випадку, коли атоми розташовані в просторі строго періодично (наприклад, складають кристалічну гратку ідеального кристала), можна сформувати зонну модель електронної структури, яка використовує властивість періодичності системи. Головною перевагою зонної теорії є її хороше застосування для опису властивостей твердих тіл, обумовлених делокалізованими електронними станами (дисперсія зон $E(\mathbf{k})$, енергетичні щілини, електропровідність, теплоємність, тощо). Протяжні наноструктури – нанотрубки, атомна структура стінок котрих володіє квазіодновимірною періодичністю, отримують більш адекватний опис у рамках методів, заснованих на формулюваннях зонної теорії.

У згаданих підходах широко використовуються напівемпіричні схеми, в яких сили взаємодії між атомами параметризовані по ряду експериментальних

даних, таких як рівноважна геометрія, об’ємні модулі або частоти коливань гратки (фонони). Ці схеми досягли високого рівня досконалості і часто використовуються для матеріалів різних класів, для яких перераховані параметри вже відомі. Однак, якщо такі параметри недоступні, або якщо система демонструє якісь незвичайні властивості, які ще не вивчені, потрібно покладатися тільки на неемпіричні, тобто першопринципні (*ab initio, first principles*) розрахунки. Перевага методів «з перших принципів» полягає в тому, що вони не потребують будь-яких експериментальних значень для проведення розрахунків.

У цьому розділі розглянуті формулювання і основні наближення розрахункових *ab initio* методів, які використовуються в даній роботі.

2.1. Методи розрахунків

2.1.1. Формалізм Гартрі-Фока і теорії функціонала електронної густини

Інформація про електронну структуру є ключем для розуміння властивостей матеріалів і явищ, які в них відбуваються. Електрони не тільки служать тим з’єднувальним середовищем, що зв’язує ядра в твердих тілах, рідинах і молекулах, але також відповідають за широкий спектр електричних, оптичних і магнітних властивостей речовин. Основний стан електронної системи визначає такі характеристики, як енергія зв’язку, рівноважна атомна геометрія, пружні постійні, зарядова густина, магнітний порядок, статичні діелектричні і магнітні сприйнятливості, атомні коливання та ін. Збуджені електронні стани, в свою чергу, визначають теплопровідність, електропровідність, оптичні властивості тощо. Таким чином, уміння обчислювати електронну структуру дозволяє отримувати інформацію про низку властивостей досліджуваних систем.

Для розв’язку складної багатоелектронної квантово-механічної задачі існує два типи підходів: метод Гартрі-Фока (ГФ) і теорія функціоналу густини (ТФГ). Традиційна схема методу ГФ основана на повній хвильовій

функції у вигляді одного детермінанта Слейтера. Обмінна взаємодія трактується точно, але кореляційні ефекти не враховуються. Останні можуть бути включені в більш складних підходах, таких як конфігураційна взаємодія, але вони вимагають набагато більше затрат машинного часу. Як наслідок, застосування цього методу можливе тільки для вивчення малих систем, які містять кілька десятків атомів. Альтернативною схемою є ТФГ, яка зазвичай використовується для розрахунку електронної структури складних систем, що містять багато атомів, таких як великі молекули або тверді тіла.

ТФГ основана на електронній густині, а не на хвильових функціях, і наближено розглядає як обмінні, так і кореляційні взаємодії. Ідеальний кристал визначається елементарною коміркою, яка може містити кілька атомів і повторюється нескінченно відповідно до трансляційної симетрії. Кристал, що знаходиться в основному рівноважному стані, описують за допомогою рівняння Шредінгера, в якому враховано рух усіх електронів та ядер, і взаємодію між ядрами та електронами. На практиці для розв'язку цього рівняння роблять низку припущень та наближень:

- оскільки масивні ядра рухаються значно повільніше у порівнянні із неперервною зміною просторового розподілу електронів у просторі, рівняння Шредінгера розділяють на окремі частини для ядер та електронів;
- рух усіх електронів можна представити у вигляді руху усередненого електрона, який рухається в ефективному полі усіх інших електронів та ядер. В результаті одноелектронну хвильову функцію можна представити через хвильові функції окремих електронів ψ_i.

На потенціал, що діє в кристалі, накладають умову періодичності:

$$V(r + t_\nu) = V(r) \tag{2.1}$$

де t_ν – трансляційний вектор.

Формалізм функціоналу електронної густини розроблено в роботах Хоенберга і Кона, Кона і Шема [66, 67].

В загальному випадку даний формалізм при заданому наближені для обмінного і кореляційного потенціалів визначає електронну густину і повну енергію системи.

Гамільтоніан системи електронів записується наступним чином:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}, \tag{2.2}$$

де T – кінетична енергія електронів, V – зовнішній потенціал ядер, U – енергія електрон–електронної взаємодії.

Знаходимо енергію основного стану системи (шукаючи середнє значення гамільтоніана H за хвильовими функціями ψ_0):

$$E = \int \psi_0^* H \psi_0 d^3 r, \tag{2.3}$$

Енергія є функціоналом електронної густини *ρ(r)*:

$$E(\rho) = T(\rho) + V(\rho) + E_{ee}(\rho) + E_{xc}(\rho), \tag{2.4}$$

де вираз для $E_{ee}(\rho)$ – середньої енергії кулонівської взаємодії між електронами

$$E_{ee}(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} d^3 r d^3 r', \tag{2.5}$$

Вираз для обмінно-кореляційної енергії $E_{xc}(\rho)$ запишемо у пункті 2.3.

Зовнішній потенціал ядер

$$V(\rho) = \int v(r)\rho(r) d^3 r, \tag{2.6}$$

де $v(r)$ – ефективний потенціал, в полі якого розглядають рух кожного з електронів.

Застосовуючи до цього концепцію самоузгодженого поля електронну густину можна записати наступним чином:

$$\rho(r) = \sum_i |\psi_i|^2, \tag{2.7}$$

де підсумовування іде по одночастинкових станах. Вигляд ψ_i знаходимо застосувавши наступні умови:

- нормування – $\int |\psi_i|^2 d^3 r = 1$

- варіації функціонала $E(\rho)$, згідно якої при точному значенні $\rho(r)$ повна енергія є мінімальною і дорівнює енергії основного стану.

З другої умови маємо, що при точному значенні густини $\rho(r)$ повна енергія є мінімальною і дорівнює енергії основного стану:

$$\delta\left(E - E_n \int \rho(r) d^3 r\right) = 0, \tag{2.8}$$

де $E_n -$ власні значення енергії одночастинкових станів.

Похідну від функціонала кінетичної енергії $T(\rho)$ заміняємо оператором кінетичної енергії:

$$\frac{\delta T(\rho)}{\delta \rho} = -\frac{\eta^2}{2m} \nabla^2. \tag{2.9}$$

Самоузгоджений розв'язок набору одночастинкових рівнянь (2.8) запишемо наступним чином:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_i(r) + \int \frac{\rho(r)}{|r - r'|} d^3 r' + \mu_{xc}(\rho)\right)\psi_n = E_n \psi_n, \tag{2.10}$$

де $\mu_{xc} = \dfrac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho}$ – обмінно-кореляційний потенціал однорідного газу.

Отже, описані узагальнення є наступними:

• Багатоелектронна система розглядається як система невзаємодіючих електронів, в якій кожен електрон рухається в ефективному потенціалі, створюваному іншими електронами.

• Фізичний сенс має тільки мінімум функціоналу $E[\rho]$, пов'язаний з основним станом системи.

2.1.2. Метод псевдопотенціалу в базисі плоских хвиль

Теорія псевдопотенціалу вказує, що сильнозмінний поблизу ядра іонний потенціал можна замінити значно слабшим потенціалом – так званим псевдопотенціалом, що адекватно описує властивості руху системи валентних електронів у кристалі. Багатоелектронну задачу спрощують до задачі про самоузгоджене поле, в якій всі електронні стани поділяють на остовні (глибокі

стани поблизу ядра) та валентні. Остовні електрони виключаються із розрахунків на основі припущення, що їхній розподіл не реагує на зміни хімічного оточення. Псевдопотенціал володіє наступними властивостями:

- в остовній області він значно слабший ніж кулонівський потенціал ядер і не володіє сингулярностями на позиціях ядер;
- дійсні хвильові функції і псевдохвильові функції співпадають поза межами вибраного “радіуса остова”;
- сам псевдопотенціал і псевдохвильові функції можна розкласти у базисі плоских хвиль.

У цій роботі ми використовували ультрам’які псевдопотенціали Вандербільта [68]. Як вказує назва, ультрам’які псевдопотенціали досягають значно гладших псевдохвильових функцій, ніж нормозберігаючі псевдопотенціали, наприклад, Бачелета-Хамана-Шлютера [69]. Перевагою цих псевдопотенціалів є, зокрема, той факт, що для їх представлення при збереженні точності розрахунків потрібно менший базис плоских хвиль.

При побудові ультрам’яких псевдопотенціалів повна густина електронів ρ(**r**) поділяється на жорстку і м’яку складові,:

$$\rho\left(\mathbf{r}\right)=\sum_{n,\mathbf{k}}\phi^{*}{}_{n\mathbf{k}}\left(\mathbf{r}\right)\phi_{n\mathbf{k}}\left(\mathbf{r}\right)+\sum_{i,j}\rho_{ij}Q_{ji}\left(\mathbf{r}\right) \tag{2.11}$$

де

$$\rho_{ij}=\sum_{n,\mathbf{k}}\left\langle\beta_i\middle|\phi_{n\mathbf{k}}\right\rangle\left\langle\phi_{n\mathbf{k}}\middle|\beta_j\right\rangle \tag{2.12}$$

$$Q_{ij}\left(\mathbf{r}\right)=\psi_i^{*}\left(\mathbf{r}\right)\psi_j\left(\mathbf{r}\right)-\phi_i^{*}\left(\mathbf{r}\right)\phi_j\left(\mathbf{r}\right) \tag{2.13}$$

$|\beta_i\rangle$ – локальні хвильові функції, які залежать від позицій іонів **r**, $\psi_i\left(\mathbf{r}\right)$ – дійсні хвильові функції електронів, $\phi_i\left(\mathbf{r}\right)$ – псевдохвильові (ультрам’які) функції побудовані без врахування умови збереження норми $Q_{ij}\left(\mathbf{r}\right)=0$.

Для отримання псевдохвильових функцій вводять нелокальний оператор перекриття:

$$S = 1 + \sum_{i,j} Q_{ij} \left|\beta_i\right\rangle \left\langle\beta_j\right| \tag{2.14}$$

$$\left\langle\phi_i\right|S\left|\phi_j\right\rangle_R = \left\langle\psi_i\middle|\psi_j\right\rangle_R \tag{2.15}$$

який заміняє нелокальний оператор потенціалу.

Нехтування умовою збереження норми $Q_{ij}(\mathbf{r}) = 0$ означає, що дійсна хвильова функція $\psi_i(\mathbf{r})$ електрона у твердому тілі описується псевдохвильовою функцією $\phi_i(\mathbf{r})$, на яку накладена лише умова співпадіння з $\psi_i(\mathbf{r})$ поза межами радіуса остова r_c.

Співпадіння амплітудних значень дійсної та псевдохвильової функцій забезпечує умова ортогональності хвильових функцій:

$$\left\langle\phi_{n\mathbf{k}}\right|S\left|\phi_{n'\mathbf{k}}\right\rangle = \delta_{nn'} \tag{2.16}$$

Рівняння Кона-Шема для ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербільта записують у вигляді

$$H\left|\phi_i\right\rangle_R = \varepsilon_i S\left|\phi_i\right\rangle_R \tag{2.17}$$

де H є сумою кінетичної енергії і локального потенціалу.

Тоді повна енергія електронної підсистеми буде

$$\begin{aligned} E_{tot} = &\sum_{n,\mathbf{k}} \left\langle\phi_{n\mathbf{k}}\right| \left[T + V_{lok}^{ion} + \sum_{ij} D_{ij}^{\ ion} \left|\beta_i\right\rangle \left\langle\beta_j\right| \right] \left|\phi_{n\mathbf{k}}\right\rangle \\ &+ E_H\left[\rho_\upsilon\right] + E_{xc}\left[\rho_\upsilon + \rho_c\right] \end{aligned} \tag{2.18}$$

Коефіцієнти D для ультрам'яких псевдопотенціалів

$$D_{ij}^{ion} = \int d^3 r V_{ion}(\mathbf{r}) Q_{ij}(\mathbf{r}) \tag{2.19}$$

Побудова ультрам'яких псевдопотенціалів відбувається за наступним алгоритмом. Проводиться повний електронний розрахунок вільної атомної конфігурації, в результаті якого отримують екранований потенціал V_{AE}. Далі розв'язують рівняння Шредінгера для набору випадкових власних значень ε_n

$$\left[T + V_{AE}(r)\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \tag{2.20}$$

або

$$\left(T+V_{AE}-\varepsilon_i\right)\left|\psi_i\right\rangle=0 \tag{2.21}$$

Потім будують псевдохвильові та локальні функції

$$\left|\chi_i\right\rangle=\left(\varepsilon_i-T-V_{loc}\right)\left|\phi_i\right\rangle \tag{2.22}$$

$$B_{ij}=\left\langle\phi_i\middle|\chi_j\right\rangle \tag{2.23}$$

$$\left|\beta_i\right\rangle=\sum_j\left(B^{-1}\right)_{ji}\left|\chi_j\right\rangle \tag{2.24}$$

Функції $\left|\phi_n\right\rangle$ підставляють у секулярне рівняння

$$\left[T+V_{loc}+\sum_{ij}D_{ij}^{\ ion}\left|\beta_i\right\rangle\left\langle\beta_j\right|\right]\left|\phi_{n\mathbf{k}}\right\rangle=\varepsilon_i\left[1+\sum_{ij}Q_{ij}\ \left|\beta_i\right\rangle\left\langle\beta_j\right|\right]\left|\phi_{n\mathbf{k}}\right\rangle \tag{2.25}$$

$$D_{ij}=B_{ij}+\varepsilon_jQ_{ij} \tag{2.26}$$

На завершення проводять процедуру “розекранування” локального потенціалу і нелокальних коефіцієнтів:

$$V_{loc}^{ion}(\mathbf{r})=V_{loc}(\mathbf{r})-\int d\mathbf{r}'\frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}-\mu_{xc}(\mathbf{r}) \tag{2.27}$$

$$D_{ij}^0=D_{ij}-\int d\mathbf{r}V_{loc}(\mathbf{r})Q_{ij}(\mathbf{r}) \tag{2.28}$$

У цій роботі базисною системою функцій є плоскі хвилі, розклад за якими функцій Блоха має вигляд:

$$\psi_{nk}(r)\frac{1}{\sqrt{\Omega}}\sum_{G_n}a(G_n,k)e^{i(k+G_n,r)}\ , \tag{2.29}$$

де $a(G_n,k)$ – варіаційні коефіцієнти розкладу функцій Блоха за базисом плоских хвиль, $k-$ квазіімпульси електронів, G_n- вектори оберненої ґратки, $\Omega-$ об’єм основної області кристала, яка містить N елементарних комірок.

Рівняння (2.10) у базисі плоских хвиль набуває вигляду:

$$\left\langle\mathbf{k}_i\left|\hat{H}\right|\mathbf{k}_j\right\rangle=\frac{\mathbf{k}_i^2}{2}\delta_{\mathbf{k}_i\mathbf{k}_j}+\sum_{\kappa}S^{\kappa}(\mathbf{q})V_i^{\kappa}(\mathbf{k}_i,\mathbf{k}_j)+V_H+V_{xc}, \tag{2.30}$$

де $\mathbf{k}_i=\mathbf{k}+\mathbf{G}_i$, $\mathbf{k}_j=\mathbf{k}+\mathbf{G}_j$, $\mathbf{q}=\mathbf{G}_i-\mathbf{G}_i$.

Структурний фактор описуємо наступним виразом:

$$S^{\kappa}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_s}\sum_{\nu} \exp(\text{ч}\mathbf{q}\tau_{\kappa\nu}), \qquad (2.31)$$

де $\tau_{\kappa\nu}$ – вектор, що містить координати ν-го іона сорту κ в елементарній комірці з N_s іонами.

Потенціал Хартрі описується рівнянням Пуассона:

$$\Delta V_H = 4\pi e^2 \rho(r) \qquad (2.32)$$

Звідки:

$$V_H = \frac{4\pi}{|q|^2}\rho(r) \qquad (2.33)$$

де

$$V_H(q) = \frac{1}{\Omega'}\int_{\Omega'} d^3 r e^{-iqr} V_H(r), \qquad (2.34)$$

$$\rho(q) = \frac{1}{\Omega'}\int_{\Omega'} d^3 r e^{-iqr}\rho(r). \qquad (2.35)$$

Обмінно-кореляційний потенціал:

$$V_{xc} = \int dr e^{iqr}\mu_{xc}(r). \qquad (2.36)$$

2.1.3. Апроксимації для обмінно-кореляційного потенціалу

Виявляється можливим довести, що обмінно-кореляційний потенціал є унікальним функціоналом, строгим для всіх систем. Однак точний вид цього потенціалу невідомий. Різні методи ТФГ відрізняються один від одного в тому числі вибором форми цього функціоналу, наявністю різних наборів підгінних параметрів.

Звичайним підходом є подання $V_{xc}(\boldsymbol{r})$ у вигляді суми обмінного V_x і кореляційного V_c потенціалів, хоча строгість такого поділу не встановлена.

Запропоновано декілька варіантів конкретного виду функціоналів V_x та V_c. Найбільш простий, наближення локальної густини (або більш загальний випадок – локальної спінової густини), передбачає, що локально електронна густина являє собою однорідний електронний газ, що еквівалентно повільно змінній функції густини.

Наближення локальної густини (local density approximation, LDA) було запропоновано Коном і Шемом і є найбільш простим рішенням для визначення обмінно-кореляційного функціоналу. Основна ідея LDA [70] полягає в заміні реальної електронної густини в даній точці густиною однорідного електронного газу.

Для наближення локальної густини обмінно-кореляційний функціонал набуде вигляду:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_x[\rho]\rho(\boldsymbol{r})d^3r, \tag{2.37}$$

де ε_x – енергія обміну і кореляції на електрон однорідного неполяризованого електронного газу густиною $\rho(\boldsymbol{r})$.

Додавання спінової поляризації дозволяє перейти до наближення локального спінової густини (local spin density approximation, LSDA):

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho] = \int \varepsilon_x[\rho_\uparrow,\rho_\downarrow]\rho(\boldsymbol{r})d^3r, \tag{2.38}$$

тепер обмінно-кореляційний функціонал явно враховує спін, причому $\rho = \rho_\uparrow + \rho_\downarrow$.

Наближення LSDA володіє декількома перевагами над більш пізніми наближеннями. Для обмінно-кореляційної енергії як для електростатичної взаємодії на деякому віддаленні від даної точки $\boldsymbol{r}$ рівному $\boldsymbol{r}+\boldsymbol{u}$ справедливе співвідношення $\rho_{xc}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{u}) = \rho_x + \rho_c$:

$$E_{xc}[\rho_\uparrow,\rho_\downarrow] = \frac{1}{2}\int \rho(r)d^3r \int \rho_x[\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}+\boldsymbol{u}]/ud^3u. \tag{2.39}$$

Область $\boldsymbol{r}+\boldsymbol{u}$ називається обмінно-кореляційною дірою. Для методу LSDA густина в цій області описується як:

$$\rho_{xc}^{LDA}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}+\boldsymbol{u}) = \rho_{xc}^{unif}(\rho_\uparrow(\boldsymbol{r}),\rho_\downarrow(\boldsymbol{r});u), \tag{2.40}$$

де $\rho_{xc}^{unif}(\rho_\uparrow(\boldsymbol{r}),\rho_\downarrow(\boldsymbol{r});u)$ – густина електронного газу в формі, для якої існує точна аналітична модель. Для наближення локальної спінової густини також справедливі наступні правила:

$$\int d^3un\rho_x(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}+\boldsymbol{u}) = -1,$$

$$\int d^3u\rho_c(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}+\boldsymbol{u}) = 0,$$

що накладає обмеження на інтеграл енергії.

Іншим наближенням для опису обмінно-кореляційної взаємодії електронів є апроксимація узагальненого градієнта (GGA – Generalized gradient approximation) [71]. У цьому наближенні обмінно-кореляційний функціонал залежить не тільки від густини, а й від її першої просторової похідної:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\mu_{xc}^{GGA}(\rho(r),|\nabla\rho(r)|)dr \quad (2.41)$$

Використання градієнтних поправок приводить до зростання очислювальних затрат, проте істотно покращує результати розрахунків параметрів поверхонь потенціальної енергії твердотільних систем, і виправляє більшість недоліків LDA, наприклад таких як заниження довжин зв'язків, недооцінка ширини забороненої щілини, тощо. Для методу GGA існує ряд вдалих параметризацій, що дозволяють збільшити точність наближення. Найбільш часто використовувані в сучасній літературі параметризації PW91 і PBE [72], які застосовуються в даній роботі.

При використанні для розрахунків електронних і структурних властивостей ZnO наближень LDA і GGA, 3*d*-електрони Zn розглядають як електрони валентного комплексу. Ці наближення дають дуже точні значення постійних ґратки, проте, їх використання сильно занижує обчислені значення ширини забороненої зони, а також завищує енергетичне положення 3*d*-зон Zn. Для подолання цієї проблеми використовують наближення LDA+U, ідея якого полягає в описі "сильно корельованих" електронних станів системи (локалізованих d- або f- електронних орбіталей) у моделі Хабарда [73], у той час як іншу частину електронів валентного комплексу описують із використанням "стандартних" наближень ТФГ.

Для коректнішого опису збуджених і локалізованих станів до обмінно-кореляційної енергії додається [74] поправка Хабарда

$$E_U = \frac{1}{2}\sum_\mu U_\mu(n_\mu - n_\mu^2). \quad (2.42)$$

У цьому виразі n_μ – заселеність атомної оболонки, а U_μ – значення параметра Хабарда U для цієї оболонки. Енергія E_U перетворюється на нуль для

повністю зайнятої або ж порожньої оболонки, проте, набуває позитивного значення для частково заповненої оболонки. В результаті повна енергія знижується для повністю заповнених станів і підвищується для повністю порожніх. Стани віддаляються від рівня Фермі збільшуючи ширину забороненої зони E_g. Значення U для цієї атомної оболонки можна розглядати як емпіричний параметр, що дозволяє покращити відповідність розрахункових значень та експериментальних даних.

Часто, для розрахунків використовують також інший клас функціоналів, які називаються гібридними [75]. Зокрема, популярний обмінно-кореляційний функціонал B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr) записують наступним чином [76]:

$$E_{XC}^{B3LYP}[\rho(\mathbf{r})] = E_X^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_X(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + E_C^{LDA} + a_c(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (2.43)$$

де a_0 =0,20, a_X = 0,72 та a_C = 0,81.

Інший фунціонал PBE0 [77] змішує обмінну енергію PBE та обмінну енергію Гартрі-Фока у співвідношенні 3 до 1, враховуючи також повну кореляційну енергію PBE :

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_x^{HF} + \frac{3}{4}E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (2.44)$$

де E_x^{HF} – точний обмінний функціонал Гартрі-Фока, E_x^{PBE} – обмінний функціонал PBE, а E_c^{PBE} – кореляційний функціонал PBE

2.1.4. Самоузгоджена процедура розв'язку рівнянь Кона-Шема

Матричні елементи стартового гамільтоніану записуємо у наступному вигляді:

$$\left\langle \mathbf{k}_i \left| \hat{H} \right| \mathbf{k}_j \right\rangle = \frac{\mathbf{k}_i^2}{2}\delta_{\mathbf{k}_i\mathbf{k}_j} + \sum_\alpha S^\alpha(\mathbf{q})V_i^\alpha(\mathbf{k}_i,\mathbf{k}_j). \quad (2.45)$$

За розрахованими початковими хвильовими функціями валентних станів $\psi_{n\mathbf{k}}$ обчислювали електронну густину ρ, обмінно-кореляційний потенціал V_{xc} та

кулонівський потенціал V_H. Результати обчислень використовували для нового етапу визначення ядерного потенціалу і так аж до досягнення самоузгодження.

Оскільки в ТФГ фундаментальною варійованою функцією є густина електронів $\rho(\mathbf{r})$, критерій самоузгодження полягає в задоволенні умови $\left|\rho_{вих}^{m} - \rho_{вх}^{m}\right| < \varepsilon$. Однак в реальних обчислювальних кодах в якості критерію самоузгодження використовуємо різницю власних значень $E(\mathbf{k})$ для кожної зі спеціальних точок після m–тої $(m-1)$–ої ітерацій. Електронну густину на m-тій ітерації зображаємо у вигляді:

$$\rho_{вх}^{m} = (1-\mu)\rho_{вх}^{m-1} + \mu\rho_{вих}^{m-1}, \tag{2.46}$$

де значення оптимізуючого параметра μ загалом задається апріорі й залежить від властивостей досліджуваної системи. У розрахунках проведених у даній роботі значення μ визначали на основі значень ρ із двох попередніх ітерацій, умовою мінімізації різниці:

$$\left((1-\mu)\rho_{вх}^{m-1} + \mu\rho_{вх}^{m-2}\right) - \left((1-\mu)\rho_{вих}^{m-1} + \mu\rho_{вих}^{m-2}\right) \pi\ \varepsilon\,. \tag{2.47}$$

На блок-схемі показано алгоритм розрахунку повної енергії досліджуваних наносистем методом псевдопотенціалу (рис. 2.1).

В процесі самоузгодження обчислювали повну енергію з розрахунку на елементарну комірку кристала:

$$\begin{aligned}\frac{E_{tot}}{\Omega'} = {} & \frac{1}{2m_e}\sum_{k}\sum_{\mathbf{G}}\sum_{n=1}^{N_{vb}} |\, a_n(\mathbf{G},\mathbf{k})\,|^2 |\,\mathbf{k}+\mathbf{G}\,|^2 + \frac{4\pi e^2}{2}\sum_{\mathbf{G}\neq 0}\frac{|\,\rho(\mathbf{G})\,|^2}{|\,\mathbf{G}\,|^2} + \\ & + \sum_{\mathbf{G}\neq 0}\rho^*(\mathbf{G})\sum_{s} e^{-i\mathbf{G}\tau_s} V_s^{core}(\mathbf{G}) - \frac{1}{\Omega'}\sum_{s}\sum_{n}\frac{Z_s\pi e^2}{\alpha_n^{core}} + \\ & + \sum_{\mathbf{k}}\sum_{n=1}^{N_v b}\sum_{l,s}\sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} a_n^*(\mathbf{G},\mathbf{k}) a_n(\mathbf{G}',\mathbf{k}) \Delta V_{l,s}(\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}') e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\tau_s} + \\ & + \sum_{\mathbf{G}}\rho^*(\mathbf{G})\varepsilon_{xc}(\mathbf{G}) + \frac{1}{\Omega'}\gamma_{Ew},\end{aligned} \tag{2.48}$$

де $a_n(\mathbf{G},\mathbf{k})$ – коефіцієнти розкладу функцій Блоха на плоскі хвилі, Ω' – об’єм елементарної комірки, $\mathbf{G}$ – вектори оберненої ґратки, τ_s – позиції атомів в елементарній комірці, γ_{Ew} – енергія Маделунга точкових іонів, екранованих однорідним негативним зарядом.

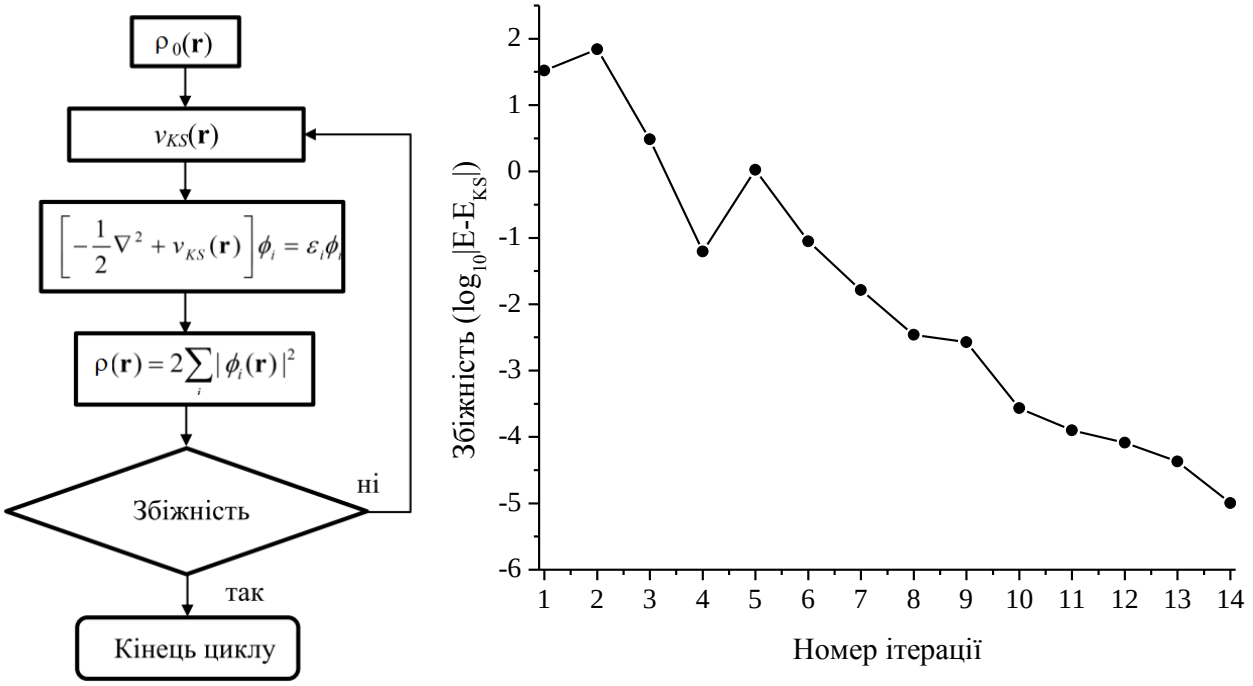


Рис. 2.1 Блок-схема алгоритму розрахунку в рамках ТФГ з використанням формалізму Кона-Шема (ліворуч) та типовий хід ітераційного процесу, зокрема, розрахунок повної енергії кластера $(ZnO)_{34}$ (праворуч).

У даній роботі γ_{Ew} обчислюється за методом Евальда:

$$\gamma_{Ew} = \frac{1}{2}\frac{4\pi e^2}{\Omega'}\sum_{\mathbf{G}\neq 0}\frac{e^{-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\eta}}}{|\mathbf{G}|}\left|\sum_s Z_s e^{i\mathbf{G}\tau_s}\right|^2, \qquad (2.49)$$

де η – параметр, який визначає збіжність ряду.

Похідну електростатичної енергії взаємодії іонів обчислювали за виразом:

$$\sum_\mu \frac{\partial \gamma_{Ew}}{\partial \mathbf{u}_{s,j}^{\mu}} = \frac{4\pi e^2}{\Omega'} Z_s \sum_{s'\neq s}\sum_{\mathbf{G}\neq 0} Z_{s'}\frac{\mathbf{G}_j}{|\mathbf{G}|^2} sin\mathbf{G}(\tau_s - \tau_{s'}) e^{-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\eta}}. \qquad (2.50)$$

Похідна повної енергії за однорідною деформацією задає тензор інтегрального напруження кристала (усі позиції атомів змінюються за схемою $(\mathbf{R}_\mu + \tau_s)_\alpha \to (\mathbf{R}_\mu + \tau_s)_\alpha + \sum_\beta \varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_\mu + \tau_s)_\beta$ де ε - симетрична матриця 3×3):

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{1}{\Omega'}\frac{\partial E_{tot}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = -\frac{1}{m_e}\sum_{\mathbf{k}}\sum_{n=1}^{N_{vb}}\sum_{\mathbf{G}} |\, a_n(\mathbf{G},\mathbf{k})\,|^2\,(\mathbf{k}+\mathbf{G})_\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{G})_\beta +$$

$$+\sum_{\mathbf{G}\neq 0}\rho^*(\mathbf{G})\sum_s e^{-i\mathbf{G}\tau_s}[V_s^{core}(\mathbf{G})\delta_{\alpha\beta} + \frac{\partial V_s^{core}(\mathbf{G}^2)}{\partial(\mathbf{G}^2)}2\mathbf{G}_\alpha\mathbf{G}_\beta] -$$

$$-\sum_{\mathbf{k}}\sum_{s,l}\sum_{n=1}^{N_{vb}}\sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\tau_s} a_n(\mathbf{G},\mathbf{k})a_n^*(\mathbf{G}',\mathbf{k})\frac{\partial W_{s,l}(\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}')}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} + \quad (2.4.10)$$

$$+\delta_{\alpha\beta}\frac{1}{\Omega'}\sum_s\sum_n\frac{Z_s\pi e^2}{\alpha_n^{core}} - \frac{4\pi e^2}{2}\sum_{\mathbf{G}\neq 0}\frac{|\,\rho(\mathbf{G})\,|^2}{|\,\mathbf{G}\,|^2}[2\frac{\mathbf{G}_\alpha\mathbf{G}_\beta}{\mathbf{G}^2} - \delta_{\alpha\beta}] +$$

$$+\delta_{\alpha\beta}\sum_{\mathbf{G}}\rho^*(\mathbf{G})[\mu_{xc}(\mathbf{G}-\varepsilon_{xc}(\mathbf{G}))] - \frac{1}{\Omega'}\frac{\partial\gamma_{Ew}}{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}}.$$

Доданок Евальда для напруження:

$$\frac{\partial\gamma_{Ew}}{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}} = \frac{2\pi}{\Omega'}\sum_{\mathbf{G}\neq 0}\frac{e^{-\frac{\mathbf{G}^2}{4\eta}}}{\mathbf{G}^2}\left|\sum_s Z_s e^{i\mathbf{G}\tau_s}\right|^2\left[\frac{2\mathbf{G}_\alpha\mathbf{G}_\beta}{\mathbf{G}^2}(\frac{\mathbf{G}^2}{4\eta}+1) - \delta_{\alpha\beta}\right]. \quad (2.51)$$

2.1.5. Методи інтегрування за хвильовим вектором у зоні Бріллюена

Розподіл електронної густини розраховуємо на основі хвильових функцій валентних станів $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ отриманих за результатами зонних розрахунків:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{e}{\Omega}\sum_n^{N_{vb}}\int_{ЗБ} |\,\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,|^2 d\mathbf{k}, \quad (2.52)$$

де Ω – об’єм зони Бріллюена, а N_{vb} –загальна кількість валентних зон.

Безпосереднє обчислення інтегралу (2.52) вимагає значних очислювальних затрат, тому для наближеного розрахунку $\rho(\mathbf{r})$ доцільно використати схему Чеді-Коена [78] або Монхроста-Пака [79], які запропонували методи, що дозволяють розраховувати середнє по зоні Бріллюена значення $\bar{f}$ для функції $f(\mathbf{k})$.

У більшості робіт, що спираються на методику Чеді–Коена, наводяться сукупності спеціальних точок для кубічних та гексагональної ґраток. Безпосередні обчислення проводились за формулою:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{2e}{\Omega n_T} \sum_{i=1}^{N_{sp}} \alpha_i \sum_{n=1}^{N_{vb}} \sum_{T} \left| \sum_{\mathbf{G}_m} a_n(\mathbf{G}_m, \mathbf{k}_i) e^{-iT\mathbf{G}_m(\mathbf{r}-\tau_R)} \right|^2, \qquad (2.53)$$

де $a(\mathbf{G}_n, \mathbf{k})$ – варіаційні коефіцієнти розкладу функцій Блоха за базисом плоских хвиль, $\boldsymbol{\tau}_R$ – дробова трансляція, N_{sp} – кількість спеціальних точок, n_T – порядок фактор-групи за підгрупою трансляцій просторової групи.

У методі Монхроста-Пака спеціальні точки у зоні Бріллюена розподіляють рівномірно, рядки або стовпці k-точок розміщують паралельно до векторів оберненої ґратки. Схема побудови сітки таких точок наступна: визначимо послідовність чисел

$$u_r = \frac{(2r-q-1)}{2q} \ (r = 1,2,3,\ldots,q), \qquad (2.54)$$

де q – ціле число, яке визначає кількість спеціальних точок.

За допомогою u_r можна визначити q^3 різних точок рівномірно розташованих в зоні Бріллюена

$$\mathbf{k}_{prs} = u_p \mathbf{b}_1 + u_r \mathbf{b}_2 + u_s \mathbf{b}_3, \qquad (2.55)$$

де $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ – вектори оберненої ґратки.

Густину електронних станів представляємо у вигляді:

$$N(E) = \frac{1}{\Omega} \int d^3k \delta(E - E(\mathbf{k})), \qquad (2.56)$$

Для розрахунку розподілів $N(E)$ поєднуємо метод тетраедрів та квадратичний метод інтерполяції. В методі тетраедрів зона поділяється на тетраедри, для всіх вершин яких обчислюють власні значення енергій. Всередині кожного з них $E(\mathbf{k})$ задається у вигляді лінійного розкладу:

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}_0) + (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0}, \qquad (2.57)$$

де $\mathbf{k}_0$ – хвильовий вектор центру тетраедра. Тоді поверхня постійної енергії є площиною, яка по-різному перетинає тетраедри. Якщо значення енергій в вершинах тетраедрів розмістити в послідовності $E_0 \le E_1 \le E_2 \le E_3$, то

можливі три випадки і в залежності від того, який випадок реалізується, узагальнена функція:

$$N_A(E) = \frac{1}{N}\sum A(\mathbf{k})\delta(E - E(\mathbf{k})) = \frac{1}{N}\frac{d}{dE}\sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k})\Theta(E - E(\mathbf{k})), \quad (2.58)$$

де $\Theta(x)$ – ступінчата функція Хевісайда, $A(\mathbf{k})$ – функція вектора **k**, яка приймає три аналітичні форми.

Якщо $A(\mathbf{k})$ є квадратичним розкладом хвильової функції за орбітальним квантовим числом l, то за виразом (2.58) обчислюємо парціальну густину станів, а при $A(\mathbf{k}) = 1$ – повну густину станів. Повну або парціальну густину станів отримуємо сумуванням за всіма тетраедрами.

2.1.6. Кластерні методи моделювання поверхонь кристалів та наноструктур

Продуктивною є ідея використання для моделювання кристалів порівняно невеликих квантово-механічних кластерів, що розраховуються при накладенні спеціальних граничних умов, які моделюють кристалічне оточення. Накладення таких граничних умов покращує локалізацію хвильових функцій всередині кластерної області, що є основним принципом, який забезпечує адекватність кластерної моделі. Це особливо актуально при моделюванні іонних сполук, де вплив навколишнього кристала складає далеко діюче електростатичне поле, і просте збільшення розміру кластера часто не дає помітного поліпшення на фоні збільшення витратності комп'ютерних ресурсів.

Просте врахування впливу оточення є недостатнім для вирішення сучасних завдань опису ряду більш складних систем, що вимагають врахування ефектів релаксації кристалічного оточення при моделюванні поверхневих і дефектних структур, що включають заряджені дефекти, полярні поверхні, а також адсорбційні системи з помітним переносом заряду адсорбат–субстрат. Важливість обліку даного чинника незаперечна особливо при розгляді моделей іонних і сильнополярних сполук, що мають значний градієнт кристалічного

поля на межі розділу фаз, величина якого може помітно змінюватися при порівняно невеликих структурних змінах. У зв'язку з цим, особливий інтерес набувають гібридні схеми розрахунків, в яких комбінуються квантово-механічний зонний опис центральної області з молекулярно-механічними (ММ) моделями оточення, що дозволяють адекватно врахувати релаксаційні ефекти. Успіхи в розвитку подібних кластерних моделей дозволять ефективно досліджувати активні центри поверхонь широкого кола сполук, адсорбційні поверхневі комплекси як початкові фази формування гетерогенних каталізаторів.

У кластерних моделях виходять із можливості моделювати поверхню кристала системою із кінцевого (звичайно невеликого) числа атомів, які належать самій поверхні і ближчим до неї атомним площинам. Цей прийом дуже популярний для моделювання поверхні завдяки простоті та гнучкості моделі й можливості її використання у стандартних методах молекулярної квантової фізики, які забезпечують врахування кореляційних ефектів.

Застосування кластерної моделі дозволяє використовувати потужні комп'ютерні програми, розроблені для розрахунку молекул, однак потребує бездоганного вибору як самого молекулярного кластера, так і його оточення. Для видалення граничних ефектів розірвані зв'язки насичуються чи водневими атомами, чи псевдоатомами, при цьому сам кластер поміщається у зовнішнє кулонівське поле, яке моделює вплив іншої частини кристала (рис. 2.2). Як не прикро, але результати, отримані з використанням кластерної моделі, критично залежать від розміру кластера, його стехіометрії і форми. Тим паче, кластерна модель може давати корисну інформацію, якщо група включених в кластер атомів вибрана потрібним чином і досліджено вплив розміру кластера на одержані результати.

В якості прикладу можна привести кластерну модель, розвинену в роботі [78] для іонних чи частково ковалентних кристалів. У даній моделі розглядаються три рівні молекулярних взаємодій і певним чином враховуються вклади далекодіючих кулонівських контактів. Центральна частина кластера

вмикається в неемпіричний розрахунок. Для насичення розірваних зв'язків у неемпіричний розрахунок вмикається також додаткові остови атомів (псевдоатоми).

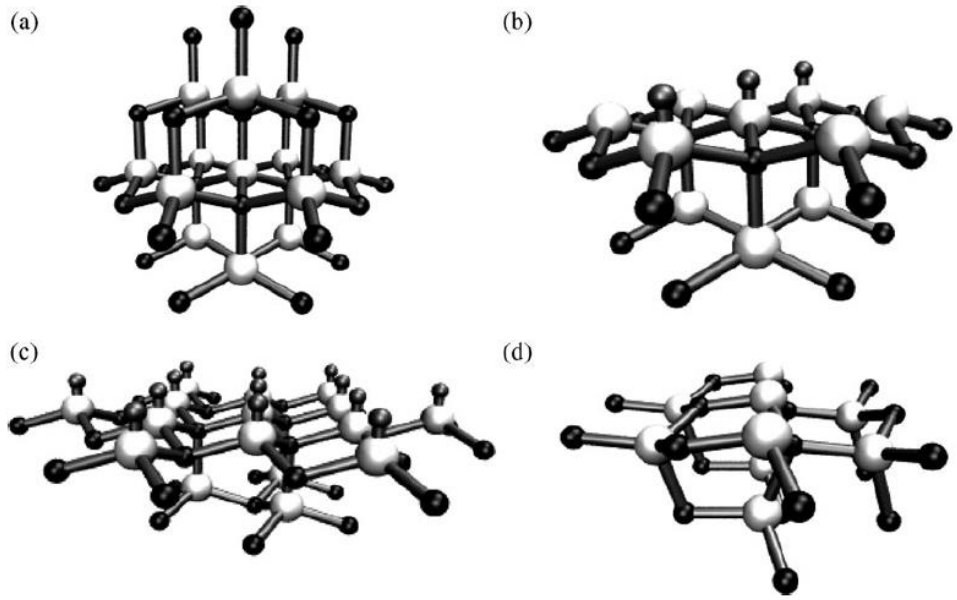


Рис.2.2. Геометричні структури кластерів ZnO [78]: (a) об'ємний ZnO, (b-c) гідрогенізовані полярні поверхні ZnO, (d) нейтральна неполярна поверхня ZnO.

Уся вказана система атомів та остовів підтримує вимоги електронейтральності. Для врахування впливу іншої частини іонного кристалу будується спеціальна множина заряджених точок, рівномірно розподілених на замкнутій поверхні навколо кластера, що відтворює маделунгівський потенціал цієї частини кристалу.

Теорема Блоха не може бути застосована ні до системи, яка має дефекти, ні до рідких кристалів і кластерів. Отже, в таких випадках базис плоских хвиль стає континуумом і незалежно від того, якою б ми малою не вибрали енергію обрізання, базисний ряд стає нескінченним. З цієї причини обчислення в базисі плоских хвиль можуть проводитися для таких систем при використанні періодичних суперкомірок. Суперкомірка для розрахунку точкових дефектів показана на рис. 2.3.

Суперкомірка містить дефект, оточений областю ідеального кристала. На суперкомірку накладаються періодичні граничні умови, так що суперкомірка,

багаторазово повторюється, заповнює весь простір як показано на рисунку. З цієї причини енергія, яка йде на одну суперкомірку, представляє не істинну енергію кристала з одиничним дефектом, а енергію кристала з нескіченною кількістю періодично повторюваних дефектів.

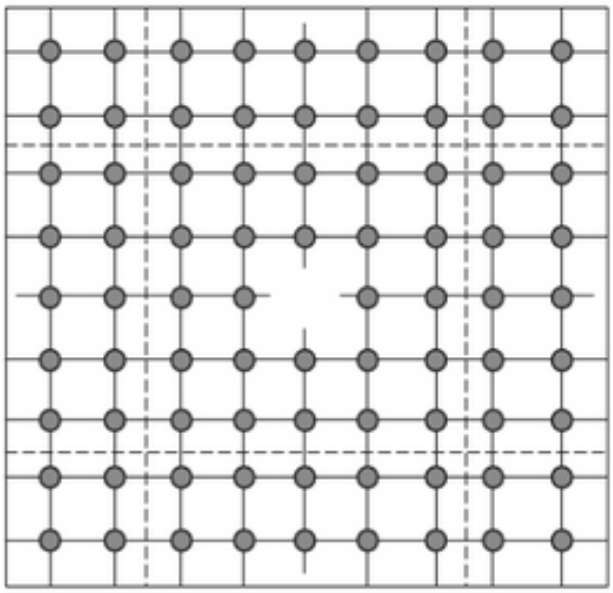


Рис. 2.3. Схематична ілюстрація моделі суперкомірки для точкового дефекту (вакансії) в кристалі. Суперкомірка представлена областю, обмеженою пунктирними лініями

Однак, якщо включити в суперкомірку достатньо великий об’єм ідеального кристалу, то це дозволить не допустити істотної взаємодії між дефектами в сусідніх комірках, і дозволить розглядати їх як незалежні. Незалежність дефектів можна перевірити шляхом збільшення об’єму суперкомірки і добиваючись збіжності енергії дефекту.

2.1.7. Оптимізація рівноважної геометрії наноструктур

Термін оптимізація означає мінімізацію або максимізацію функції. Завдання оптимізації часто виникають у фізичних дослідженнях і технічних розробках.

Під оптимізацією геометрії розуміють пошук такої структури системи, тобто координат атомів, за яких система володіє найменшим значенням повної

енергії. Мета релаксаційного алгоритму оптимізації геометрії, як правило, полягає в знаходженні структурних параметрів найбільш стійких молекулярних структур та наноструктур. Крім того, оптимізацію геометрії проводятья перед початком обчислювальних експериментів з молекулярної динаміки.

Оптимізація геометрії дозволяє вивчити структуру наносистеми та її енергію у вільному стані. На сьогоднішній день оптимізація геометрії є основним типом комп'ютерного експерименту. Він складається в повторному (багаторазовому) обчислені хвильової функції та енергії наносистеми і варіації структурних параметрів так, щоб досягти структури, яка відповідає мінімуму повної енергії наносистеми. Варіація зазвичай включає в себе первинний розрахунок енергії при початковій (заданої користувачем) структурі, оцінку градієнта енергії в даній точці поверхні потенціальної енергії (ППЕ), вибір нових структурних параметрів (нової точки ППЕ) на основі інформації про градієнти та/або гессіан, і перевірку виконання умов припинення процесу оптимізації (рис. 2.4).

Отримана в ході оптимізації структура наносистеми (оптимізована геометрія) описує її у вільному стані, наприклад у вакуумі або розрідженому ідеальному газі, при температурі абсолютного нуля. При цьому слід пам'ятати, що при абсолютному нулі ядра атомів здійснюють квантові рухи (т.зв. нульові коливання), які призводять до того, що реальна структура (довжини зв'язку та кути) можуть дещо відрізняються від структури, яка відповідає мінімуму енергії на ППЕ.

У більшості випадків оптимізація геометрії приводить в точку локального мінімуму. Проте в деяких випадках процедура оптимізації може помилково приводити до інших типів стаціонарних точок, наприклад, перехідного стану або локального максимуму. Причиною цього є те, що норма градієнта у всіх типах стаціонарних точок дорівнює нулю, тобто задовольняє умовам оптимізації. Внаслідок цього, для повної впевненості в правильності рішення після оптимізації геометрії в знайденій стаціонарній точці необхідно проводити розрахунок гессіана і коливальних частот для встановлення їхнтого типу. Якщо

в оптимізованій структурі є одна або декілька уявних частот, слід повторити оптимізацію, використовуючи нову початкову структуру. Цю структуру рекомендується вибрати наступним чином. Взяти оптимізовану структуру і збурити її параметри відповідно до вектора нормальних коливань, яка підходить уявній частоті. Якщо збурення було достатнім, подальша оптимізація призведе до руху вниз по енергії і, в кінцевому підсумку, до локального мінімуму.

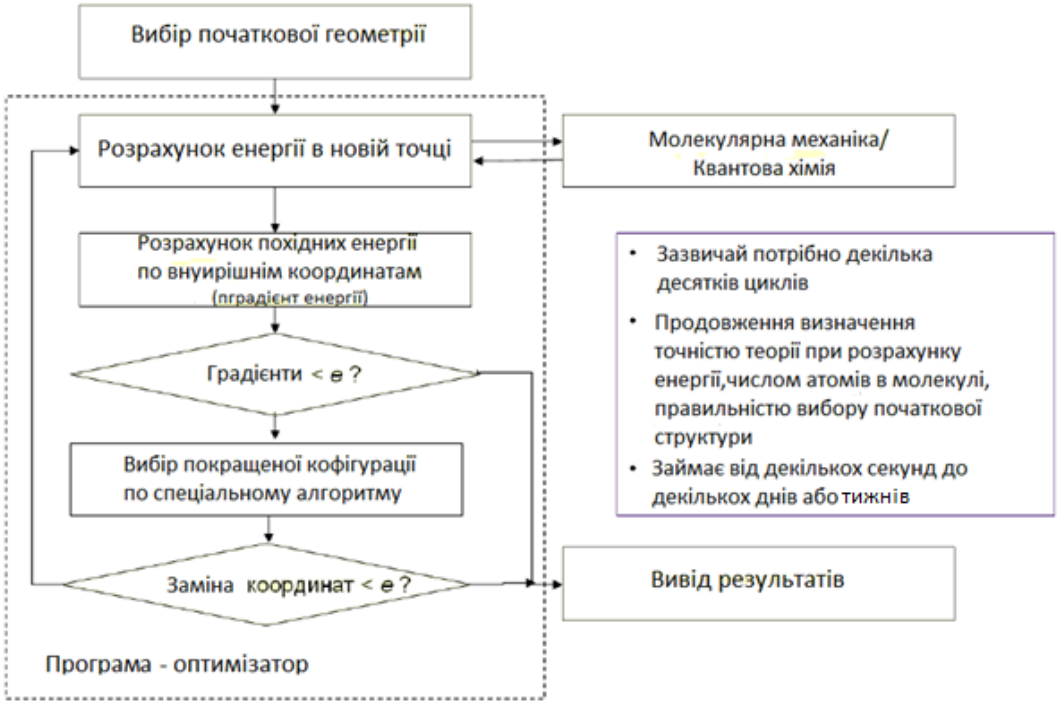


Рис. 2.4. Алгоритм оптимізації рівноважної геометрії наноструктур.

Доступними алгоритмами є: метод найшвидшого спуску (Steepest Descent); метод прямування за власним вектором (Eigenvector following); метод спряжених градієнтів Флетчера-Рівса (Fletcher-Reeves Conjugate gradient method); метод спряжених градієнтів Полака-Рибірі (Polac-Ribiere Conjugate gradient method); метод Ньютона-Рафсона (Block-diagonal Newton-Raphson); квазіньютонівські методи серед яких метод Бройдена-Флетчера-Гольдфарба - Шанно (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) [79]).

Методи спряжених градієнтів Флетчера-Рівса та Полака-Рибірі належать до двокрокових градієнтних методів. Перевагою цих методів є використання інформації про поведінку функції не тільки на поточному кроці ітерації, але

також і на попередньому. Методи спряжених градієнтів, як і метод найшвидшого спуску, належать до методів першого порядку, оскільки в обох випадках вибір напрямку руху до екстремуму проводиться на основі перших похідних цільової функції.

В методах другого порядку напрямок пошуку екстремуму визначається за другими похідними цільової функції. Це суттєво збільшує швидкість руху до оптимуму поблизу точки екстремуму, коли перші похідні мають невеликі значенння і методи першого порядку стають неефективними.

Для проведення ефективного пошуку потрібно знати особливості оптимізаційних алгоритмів і використовувати різні критерії закінчення пошуку пошуку екстремуму в задачах, що потребують значних комп'ютерних ресурсів.

Зокрема, для мінімізації енергії багатоатомної системи доцільно спочатку застосувати метод найшвидшого спуску і встановити в якості критерію закінчення пошуку задану максимальну кількість циклів. В залежності від розмірів і початкової конфігурації системи вона може коливатися від сотень до тисяч. Далі продовжують пошук методом спряжених градієнтів або квазіньютоновим методом, встановлюючи в якості критерію закінчення пошуку задану величину норми градієнта [81, 82]. У квазіньютонівських методах гессіан функції не обчислюється безпосередньо, а визначається приблизно, на основі дій зроблених до цього з матрицею Гессіана за допомогою градієнтної оцінки.

У ТФГ сили, які діють на атоми в елементарній комірці кристала чи молекулярній структурі нанокластера, є першими похідними повної енергії за мікроскопічними атомними зміщеннями.

Прямий підхід до одержання похідної енергії електронної підсистеми оснований на теоремі Гелл-Мана-Фейнмана, яка показує, що для обчислення похідної енергії за будь-яким параметром λ у гамільтоніані системи, достатньо знати хвильові функції валентних електронів, тобто розподіл повної електронної густини:

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial \lambda} = 2\sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=1}^{N_{vb}} \int_V d\mathbf{r}\, \psi_i^*(\mathbf{k},\mathbf{r}) \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \lambda} \int_V d\mathbf{r} V_{xc}(\mathbf{r}) \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \lambda} + \frac{\partial \gamma_{Ew}}{\partial \lambda}. \qquad (2.59)$$

де $\lambda = \mathbf{u}_{s,\alpha}^{\mu}$ – це зміщення атома у $\mathbf{R}_{\mu} + \tau_s$ з його рівноважного положення у напрямку просторової координати α. Ми розглядаємо періодичне збурення ґратки, яке описує зміщення однієї підґратки відносно інших, і зберігає трансляційну інваріантність системи, навіть якщо симетрія понижується.

Сила, яка діє на атом є похідною повної енергії:

$$\mathbf{F}_{s,\alpha} = -\sum_{\mu} \frac{\partial E_{tot}}{\partial \mathbf{u}_{s,\alpha}^{\mu}}. \qquad (2.60)$$

Для безпосередніх розрахунків сил в оберненому просторі отримуємо вираз:

$$\mathbf{F}_{s,j} = 2i\sum_{\mathbf{k}} \sum_{n=1}^{N_{vb}} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} a_n^*(\mathbf{G},\mathbf{k}) a_n(\mathbf{G}',\mathbf{k}) e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\tau_s} (\mathbf{G}-\mathbf{G}')_j \times$$

$$\times [V_s^{core}(\mathbf{G}-\mathbf{G}') + \sum_l \Delta V_{s,l}(\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}')] +$$

$$+ i\sum_{\mathbf{G}} V_{xc}^*(\mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}) \mathbf{G}_j e^{-i\mathbf{G}\tau_s} - \sum_{\mu} \frac{\partial \gamma_{Ew}}{\partial \mathbf{u}_{s,j}^{\mu}}. \qquad (2.61)$$

2.2. Методи синтезу наноструктур і експериментальних досліджень

2.2.1. Метод імпульсної лазерної абляції для одержання нанопорошкових матеріалів

Відомий ряд лазерних способів одержання нанопорошків [83, 84] в тому числі з допомогою CO_2 – лазера при випаровуванні металоксидних мішеней [85]. Однак, у згаданому методі відсутній дозований контроль тиску і складу реактивного 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.

Досліджуванні нанопорошкові зразки одержували методом імпульсної лазерної абляції в хімічно-активному середовищі [86, 87]. В запропонованому способі процес імпульсної лазерної абляції металічної мішені проводився з допомогою YAG:Nd^{3+} –лазера ($\boldsymbol{\lambda}$=1,06 мкм, $\boldsymbol{\tau}=10^{-7}\div10^{-5}$ с, $\mathbf{q}=10^{6}\div10^{8}$ Вт/см^2) у напрямленому потоці при атмосферному тиску суміші реактивного (O_2) й інертного (He, Ar) газів у заданій пропорції ($\mathbf{P}_{O2}$:$\mathbf{P}_{He}$=0,1÷0,4). Суміш газів скеровується паралельно випаровуваній мішені, яка обертається і лінійно переміщається (рис.2.5.). Направлений з допомогою вентилятора з заданою швидкістю (5-30 м/с) потік суміші газів забезпечує перенесення і сепарацію порошку з подальшим його збором на виході з реакційної камери з допомогою спеціального циклону і фільтрів.

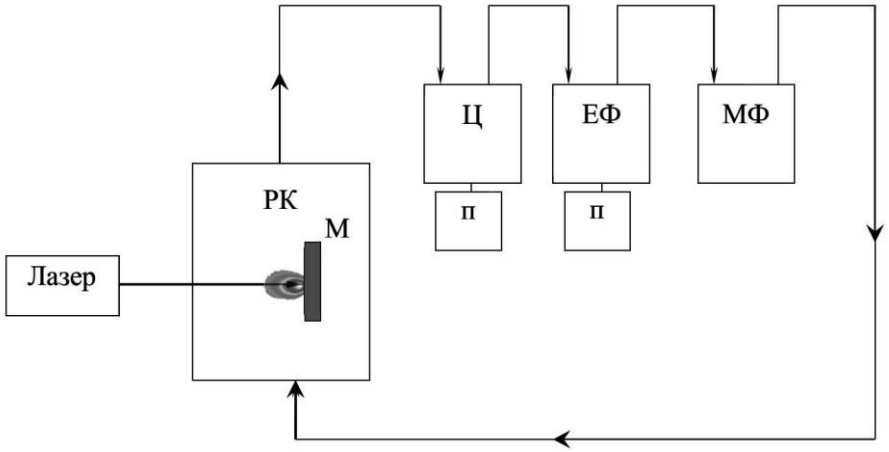


Рис. 2.5. Блок-схема установки для одержання нанопорошків: РК – реакційна камера, МФ – механічні фільтри, М – мішень, ЕФ – електричні фільтри, Ц – циклон, П – збір порошку.

Сепарація нанопорошків реалізується переважно на електричному фільтрі, що представляв собою діелектричну сітку, яка заряджалася і вловлювала наночастинки певного розміру, що визначалося поверхневими зарядами на поверхні наногранули певного розміру та заданої швидкості продуву суміші газів. В процесі синтезу нанопорошків запропонованим нами способом формуються нанопорошкові матеріали ZnO або метал-напівпровідникові бар’єрні структури Zn-ZnO. Метод дає змогу ефективно

продукувати нанопорошки з середньогеометричним діаметром до 5-10 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 електронно-мікроскопічним аналізом, проведеним з допомогою електронного мікроскопа ПЭМ-125К. Рентгенодифракційні дослідження демонструють кристалічну структуру вюрциту для зразків ZnO, а середній розмір досліджуваних нанопорошків 40÷60 нм. Розмір наночастинок оцінювався за допомогою формули Шеррера:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta)} \rho(r) \qquad (2.62.)$$

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

Легування нанопорошкових матеріалів проводилось методом імпульсного лазерного напилення тонкої плівки на нанопорошковий матеріал із подальшим активуванням лазерним відпалом [88, 89]. Процес імпульсного випаровування матеріалу мішені здійснювався за допомогою лазера ЛТИ-205-1: $YAG:Nd^{3+}$ (λ=1,06 мкм, $\tau=10^{-3}$-10^{-8} с, $q=10^5 \div 10^8$ Вт/см², n=14-56 Гц, d=5 мм, E_i =0,005-0,35 Дж). Лазерне випромінювання фокусувалось за допомогою лінзи на мішені, яка знаходиться у вакуумній камері ($P=10^{-3}$ Па), що дозволяло отримувати хімічно чисті конденсати активатора (рис.2.6). Під дією імпульсного лазерного випромінювання матеріал мішені випаровувався, утворюючи паро-плазмовий факел, що знаходився у кварцовій кюветі і був розміщений строго перпендикулярно до поверхні рівня нанопорошку і не залежав від кута падіння випромінювання. Атоми, легуючої домішки, при цьому, конденсуються на поверхні нанопорошкового оксиду цинку, формуючи тонку плівку легуючої домішки. Для рівномірної конденсації плівки по всій поверхні нанопорошку, кювету розміщували на спеціально сконструйованому вібраційному пристрої з частотою коливань в межах 10-60 Гц. Завдяки таким вібраційним коливанням нанопорошок добре перемішувався, що дозволяло отримувати рівномірно напилену плівку на його поверхні. В міру напилення

тонкої плівки на нанопорошок, з метою активації домішки та її дифузно-рівномірного розподілу в об’ємі нанограпул, проводився лазерний відпал нанопорошку. Під дією імпульсного лазерного випромінювання легуюча металічна домішка з поверхні дифундує всередину нанограпули та електрично активується. Лазерний нагрів і імплантація здійснювалися переважно в області прозорості нанопорошку та, відповідно, інтенсивного поглинання випромінювання металічною домішкою без помітного нагріву матриці.

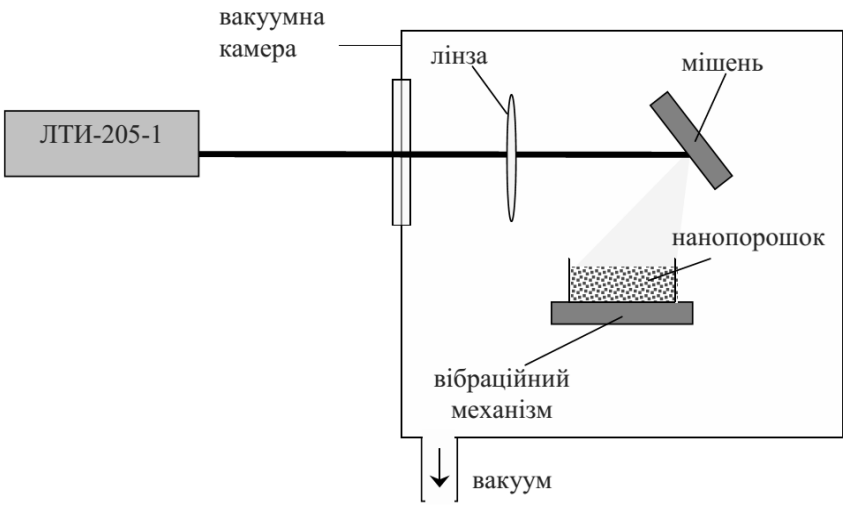


Рис.2.6. Схема лазерного напилення легуючої домішки на нанопорошкові матеріали.

В міру напилення тонкої плівки на нанопорошок, з метою активації домішки та її дифузно рівномірного розподілу в об’ємі нанограпул, проводився лазерний відпал нанопорошку. Під дією імпульсного лазерного випромінювання легуюча металічна домішка з поверхні дифундує всередину нанограпули та електрично активується. Запропонована схема лазерного відпалу нанопорошків зображена на рис.2.7.

Лазерний нагрів і імплантація здійснювалися переважно в області прозорості нанопорошку та, відповідно, інтенсивного поглинання випромінювання металічною домішкою без помітного нагріву матриці. Аналогічні процеси мають місце і при лазерному відпалі власнодефектних матеріалів в області їхньої прозорості.

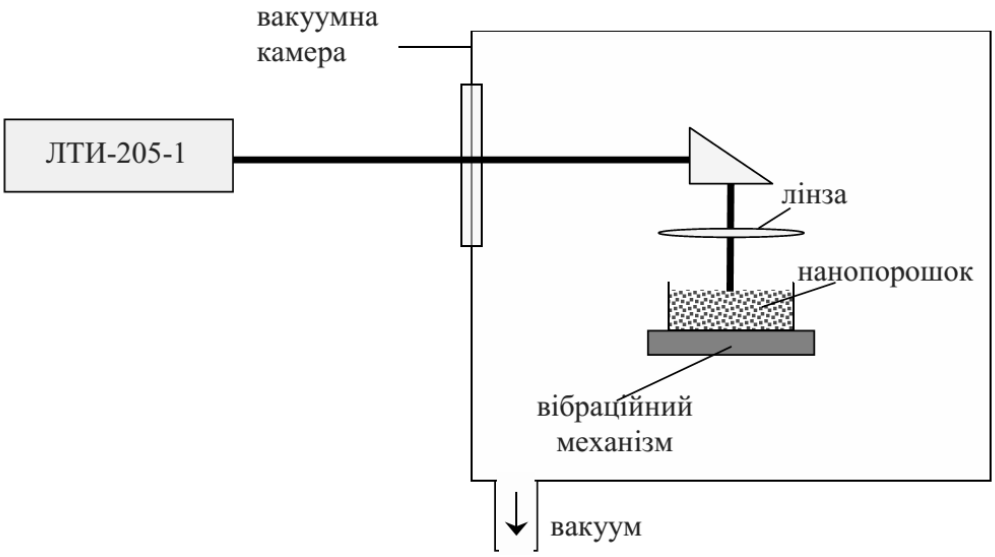


Рис.2.7. Схема установки лазерного відпалу нанопорошкових матеріалів.

2.2.2. Вивчення оптичних властивостей нанопорошкових металооксидів

Фотолюмінісцентні дослідження нанопорошкових оксидів в газових середовищах проводилися на змонтованій комп'ютеризованій установці з використанням подвійного монохроматора ДМР-4 (рис.2.8). Збудження фотолюмінесценції проводилося з допомогою УФ-світлодіодів з $\lambda_{макс}$ =355 нм чи $\lambda_{макс}$ =375 нм. Реєстрація спектрів фотолюмінесценції нанопорошків ZnO проводилися при кімнатній температурі. Для запису спектрів фотолюмінесценції досліджувані зразки поміщалися в кварцову кювету (4) під'єднану до вакуумної установки ВУП-5М (15) і багатоканальної системи напуску газу СНА-2, що давало можливість проводити фотолюмінісцентні дослідження в різних газових середовищах при заданих їхніх тисках.

Люмінесцентне свічення від зразка фокусувалося конденсором на вхідну щілину реєструючого спектрального приладу подвійного монохроматора ДМР-4 (8). Реєстрація сигналу здійснювалася з допомогою фотопомножувача ФЭУ-27 (9). Запис і нормування спектрів проводилося в автоматичному режимі за допомогою спеціально розробленого програмного забезпечення в якому встановлювали: діапазони вимірюваних довжин хвиль, кількість точок для усереднення (від 10 до 100) та час зчитування сигналу з можливістю аналізу

кінетики свічення матеріалу, як для заданого тиску, так і його зміни в необхідному інтервалі.

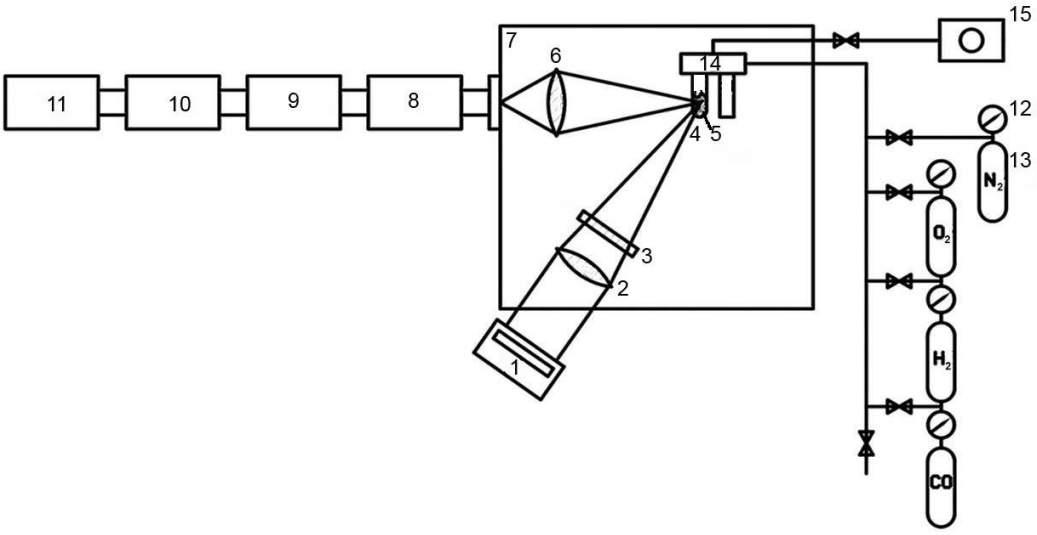


Рис.2.8. Схема установки для дослідження фотолюмінесцентних властивостей нанопорошкового ZnO в газах: 1 – УФ джерело; 2, 6 – лінзи; 3 – оптичний світлофільтр УФС-2; 4 – кварцова кювета; 5 – досліджуваний зразок; 7 – світлозахисна камера; 8 – монохроматор ДМР-4, 9 – фотоелемент, 10 – блок підсилювача; 11 – ПК; 12 – вакуумметр ИВ-2; 13 – балони з газами; 14 – об’єм для напуску газів, 15 – вакуумна установка ВУП-5М.

У другому розділі проведено опис основних положень теорії функціоналу густини для самоузгоджених розрахунків електронного спектра кристалічних матеріалів з перших принципів. Багатоелектронна система розглядається як система невзаємодіючих електронів, в якій кожен електрон рухається в ефективному потенціалі, створюваному іншими електронами. Фізичний сенс має тільки мінімум функціоналу $E[\rho]$, пов’язаний з основним станом системи. Описано метод псевдопотенціалу у рамках ТФГ в базисі плоских хвиль зі застосуванням ультрам’яких псевдопотенціалів Вандербільта. Розглянуто різні наближення для обмінно-кореляційної енергії, зокрема, апроксимацію локальної густини (LDA), апроксимацію узагальнених градієнтів (GGA) як у класичній параметризації PBE так і з використанням поправок Хабарда (GGA + U), а також гібридні функціонали B3LYP та PBE0. Описано алгоритм ітераційного процесу самоузгодженого розв’язку рівнянь Кона-Шема, обчислення повної енергії, розрахунку інтегрального напруження кристала та

сил, які діють на атоми. Розглянуто методи інтегрування за хвильовим вектором у зоні Бріллюена для встановлення розподілів електронної густини та густини електронних станів. Описано кластерні методи моделювання поверхонь кристалів та наноструктур, а також метод суперкомірки для моделювання властивостей наносистем в базисі плоских хвиль. Описано методику оптимізації рівноважної геометрії модельних об’єктів градієнтними методами. Описано метод одержання нанопорошкових металооксидних матеріалів імпульсною лазерною абляцією металічних мішеней в проточному хімічно-активному газовому середовищі.

Описано методику вивчення кристалічної структури методом Х-променевого дифракційного аналізу. Проаналізовано та описано методику вивчення морфології росту нанокластерів з допомогою скануючого електронного мікроскопа. Описано спосіб лазерного легування нанопорошкових структур методом імпульсного лазерного напилення тонкої плівки на нанопорошковий матеріал із подальшим активуванням лазерним відпалом. Описано методику дослідження фотолюмінесцентних властивостей нанопорошкового ZnO.

Література до розділу:

64-89.

РОЗДІЛ 3.
СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРОННІ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ZnO

Відкриття фулеренів стимулювало пошук їх невуглецевих аналогів. Активно досліджуються металічні, ковалентні та іонно-ковалентні кластери, стабільні при деякому «магічному» числу атомів *n*. Особливий інтерес представляють кластери широкозонних напівпровідникових сполук, таких як BN, SiC, ZnO, GaN [90-93]. Таким чином, виникла задача вивчення властивостей цих нових наноструктур, зокрема, на основі оксиду цинку. З іншого боку, одним із перспективних напрямків наноматеріалознавства визнається пошук нових матеріалів, зібраних із кластерів в зв'язані алотропні форми з незвичними структурою і властивостями.

У даному розділі наведені результати розрахунків у межах ТФГ параметрів основного стану, електронних та сенсорних властивостей малих кластерів $(ZnO)_n$ (n = 2-12), як ідеальної структури, так із домішками та дефектами, а також результати встановлення атомної структури «магічних» кластерів $(ZnO)_{34}$ і $(ZnO)_{60}$.

3.1. Структура та електронні властивості «малих» кластерів оксиду цинку

Одним із головних завдань у вивченні нанокластерів є розширення фундаментального розуміння властивостей, які відрізняють їх від об'ємних кристалів і залежать від розміру та форми кластерів. Важливим є встановлення стабільної структури кластера із найнижчою енергією.

У першому пункті розділу наведено результати розрахунків у межах ТФГ параметрів основного стану та енергетичного спектра малих кластерів $(ZnO)_n$ (n = 2-12). В якості іонних псевдопотенціалів використано ультрам'які псевдопотенціали для атомів цинку і оксигену із електронними конфігураціями $3d^{10}4s^2$ і $2s^22p^4$, відповідно. Використання для розрахунків енергетичної структури ультрам'яких псевдопотенціалів зумовлює не лише краще

узгодження отримуваних результатів з даними експерименту, але для представлення цих псевдопотенціалів потрібно менший базис плоских хвиль, що зумовлює скорочення часу комп'ютерних розрахунків. Для обмінно-кореляційної енергії застосовувалась апроксимація узагальнених градієнтів (GGA) у параметризації PBE, а також із врахуванням поправок Хабарда на кулонівську взаємодію електронів (GGA+U).

Для структурних моделей нанокластерів була проведена оптимізація (релаксація) геометрії (знаходження рівноважних координат іонів, за яких повна електронна енергія системи є мінімальною). Оптимізація здійснювалась за ефективним алгоритмом делокалізованих внутрішніх координат [94, 95]. Під час структурної оптимізації не застосувались жодні симетрійні обмеження. Критерієм збіжності релаксаційної процедури встановлено значення величини сил, які діють на атоми, менше 0.02 еВ/Å.

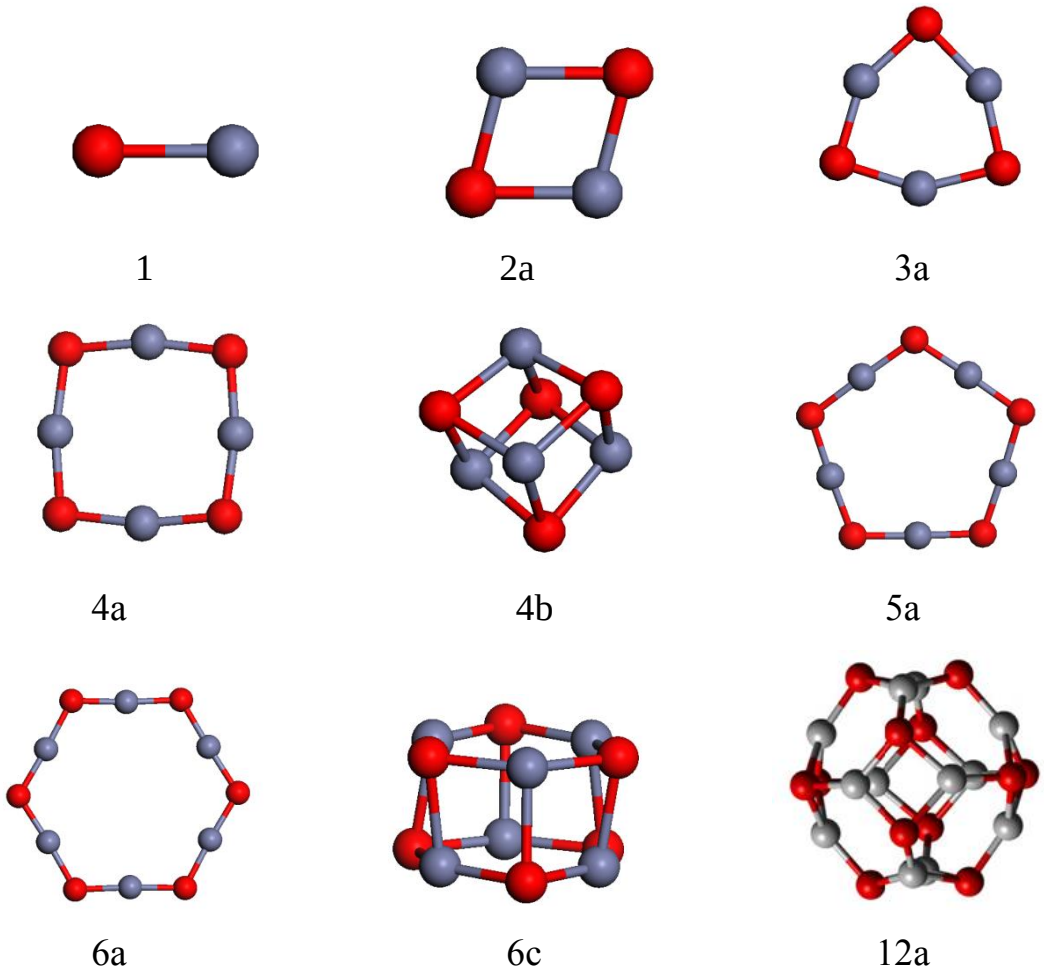


Рис. 3.1. Оптимізовані структурні моделі кластерів Zn_nO_n. Атоми кисню зображені червоними (темними) кулями, а цинку – сірими (світлими).

Енергія зв’язку кластера в розрахунку на одну молекулу обчислювалась за формулою [96]:

$$E_{зв.}=(E_{пов.}-nE_{Zn}-nE_{O})/n, \qquad (3.1)$$

де n-кількість молекул ZnO в кластері, $E_{пов}$ – повна енергія кластера.

На рис. 3.1. показано оптимізовані (релаксовані) структури різних конфігурацій Zn_nO_n. Структурні конфігурації кластерів позначені літерою “а” володіють найнижчими значеннями повної енергії. Структурні параметри, енергія зв’язку та енергетична щілина для різних ізомерів наведені в таблиці 3.1.

Залежності енергії зв’язку та енергетичних щілин між найвищою заповненою (HOMO) і найнижчою незаповненою (LUMO) молекулярними орбіталями від розміру найбільш стабільних кластерів Zn_nO_n показані на рис. 3.2- 3.3. Аналіз результатів розрахунків показує, що внаслідок посилення тенденції до утворення в кластерах ZnO координаційних сфер вищих порядків існування кільцевих кластерів стає енергетично невигідним при $n \geq 11$.

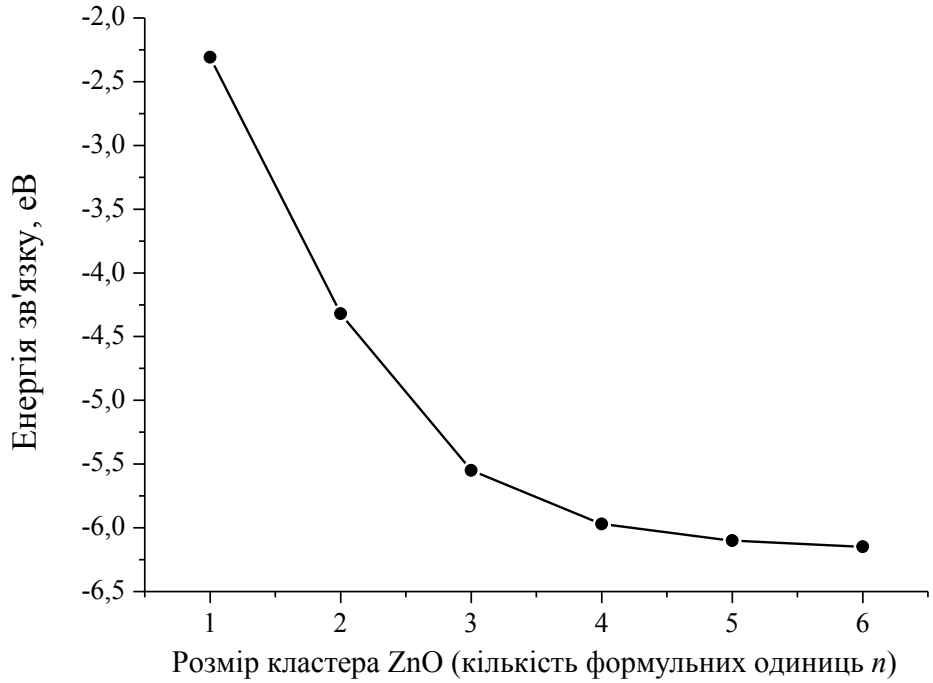


Рис. 3.2. Характер зміни енергії зв’язку для найбільш стабільних моделей кластерів Zn_nO_n.

Таблиця 3.1.

Структури, значення енергій зв'язку та енергетичних щілин HOMO-LUMO (еВ) кластерів Zn_nO_n.

Ізомер	Структура	Довжина зв'язку Zn-O, Å	$E_{зв}$ (еВ)	HOMO-LUMO (еВ) (GGA)	HOMO-LUMO (еВ) (GGA+U)
1	Лінійна	1,74	2,31	0,63	
2a	Ромбічна	1,915	4,32	1,28	3,42
3a	Кільцева	1,85	5,55	2,78	4,57
4b	Ромбоедрична	2,02	5,37	1,70	3,90
5a	Кільцева	1,805	6,10	2,94	4,82
6a	Кільцева	1,795	6,15	2,83	4,63
6c	Подвійне кільце	1,92	6,01	2,09	4,20
12a	Зрізаний октаедр	1,93	6,96	2,59	4,39

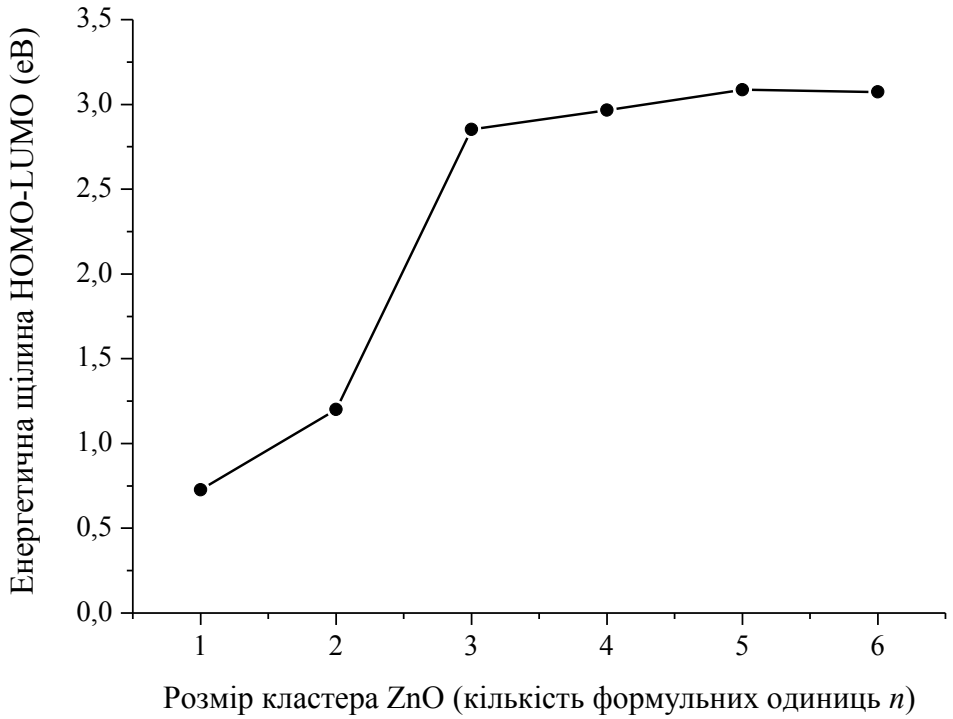


Рис. 3.3. Характер зміни енергетичної щілини для найбільш стабільних моделей кластерів Zn_nO_n.

Від n = 2 до n = 6 довжини зв’язку Zn–O у кільцевих кластерах Zn_nO_n зменшуються як це показано на рис. 3.4.

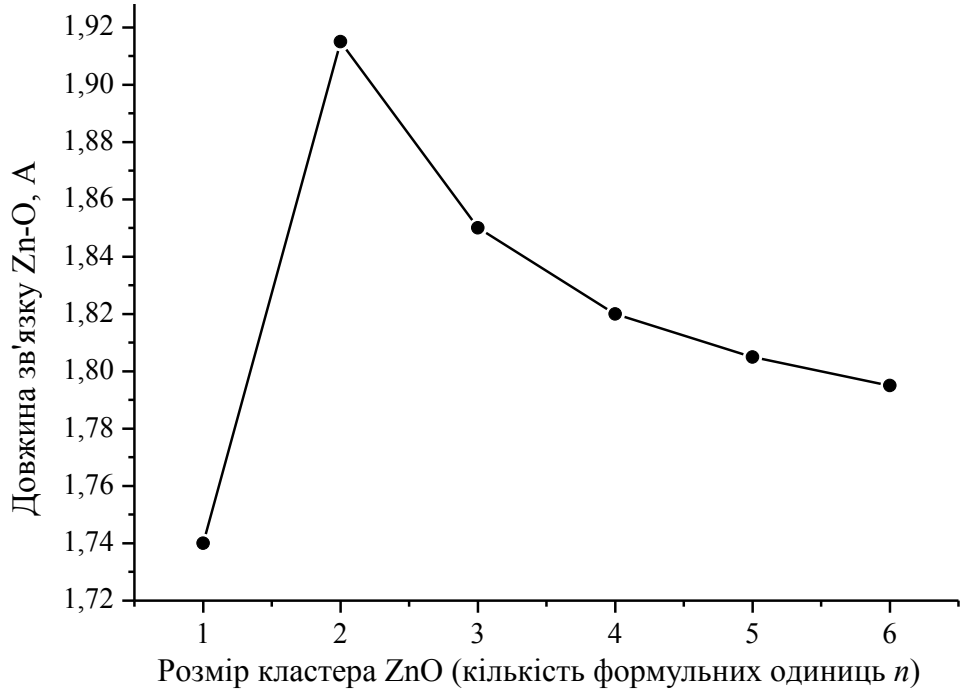


Рис. 3.4. Характер зміни довжини зв’язку Zn-O у структурних моделях кільцевих кластерів Zn_nO_n.

Моделі традиційних вуглецевих фулеренів містять п’ятикутні і шестикутні грані. Якщо застосувати подібні моделі для кластерів оксиду цинку, то отримаємо металічні зв’язки Zn–Zn і/або зв’язки O–O в кластері. Для того, щоб повністю позбутись нехарактерних хімічних зв’язків було розглянуто лише такі грані кластера, які складаються тільки з парної кількості атомів, тобто із певної кількості формульних одиниць ZnO. Опишемо поліедри, які містять n_4 чотирикутних граней і n_6 шестикутних граней, кількість вершин (атомів) позначимо V, загальну кількість зв’язків Zn–O позначимо E.

Кількість зв'язків можна обчислити не тільки через кількість атомів, а й через кількість граней, тоді отримаємо наступне значення $1/2(4n_4 + 6n_6)$. З отриманих значень випливає наступне рівняння :

$$4n_4 + 6n_6 = 3V \qquad (3.2)$$

Подальше спрощення одержується через застосування формули Ейлера:

$$V + F = E + 2 \qquad (3.3)$$

Після підставлення значень для кількостей граней F і ребер E отримаємо :

$$V + n_4 + n_6 = 3/2V + 2 \qquad (3.4)$$

Таким чином, маємо два рівняння для трьох змінних і легко можемо отримати, що

$$n_4 = 6$$

$$n_6 = 1/2V - 4 \qquad (3.5)$$

Це означає, що необхідною умовою для побудови замкнутого багатогранника з гранями чотирикутної і шестикутної форми є кількість чотирикутників рівна шести.

З рівняння (3.5) випливає, що найменше можливе число атомів є рівне 8 (тобто всього шість чотирикутників і ні одного шестикутника, тобто – одне з п’яти правильних тіл, куб, якщо всі атоми еквівалентні). Існує ще один унікальний випадок в серії, а саме, для V = 24, коли ми маємо справу (для еквівалентних атомів) з одним із тринадцяти напівправильних багатогранників: зрізаним октаедром, і, отже, з правильними квадратами і правильними шестикутниками.

Як і в правилі ізольованих п’ятикутників, яке застосовується для фулеренів ми можемо ввести поняття ізольованих чотирикутників для кластерів бінарної сполуки ZnO. Якщо ми беремо до уваги умову шести чотирикутників при побудові кластера, то ця умова починає задовільнятись лише для моделей з кількістю атомів рівною і більшою 24. Очевидно, що найменшим багатогранником, який задовільняє правило ізольованих чотирикутників є зрізаний октаедр.

Тому, далі було розглянуто модель нанокластера $Zn_{12}O_{12}$ – зрізаного октаедра, який складається з восьми шестикутних і шести чотирикутних граней (рис. 3.5). У даній моделі кожний із 12 атомів цинку оточений трьома атомами оксигену (і навпаки), усі 36 зв’язків Zn-O sp^3-гібридизовані. Відсутність Zn-Zn і O-O зв’язків забезпечує можливість існування таких нанокластерів і, відповідно, їх стабільності. Симетрія кластерів $(ZnO)_{12}$ дозволяє побудувати із

них поруваті надґратки цеолітового типу. У низці нещодавніх теоретичних робіт запропоновано можливість стабілізувати нові фази наднизької щільності метал-оксидних матеріалів шляхом прийняття малих нанокластерів як будівельних блоків для можливих нових фаз наприклад SOD, LTA і FAU [62, 63]. Тому вивчення кластерів $(ZnO)_{12}$ і граток із них являє собою перспективний напрямок фізики твердого тіла, напівпровідників і цеолітів [132, 133].

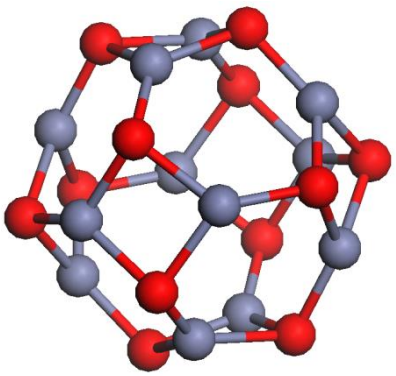
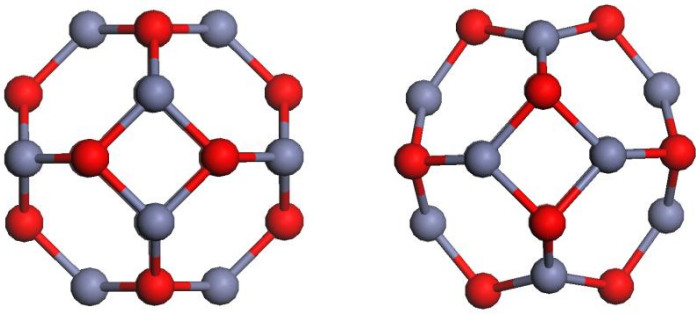


Рис. 3.5. Модель кластера $Zn_{12}O_{12}$.

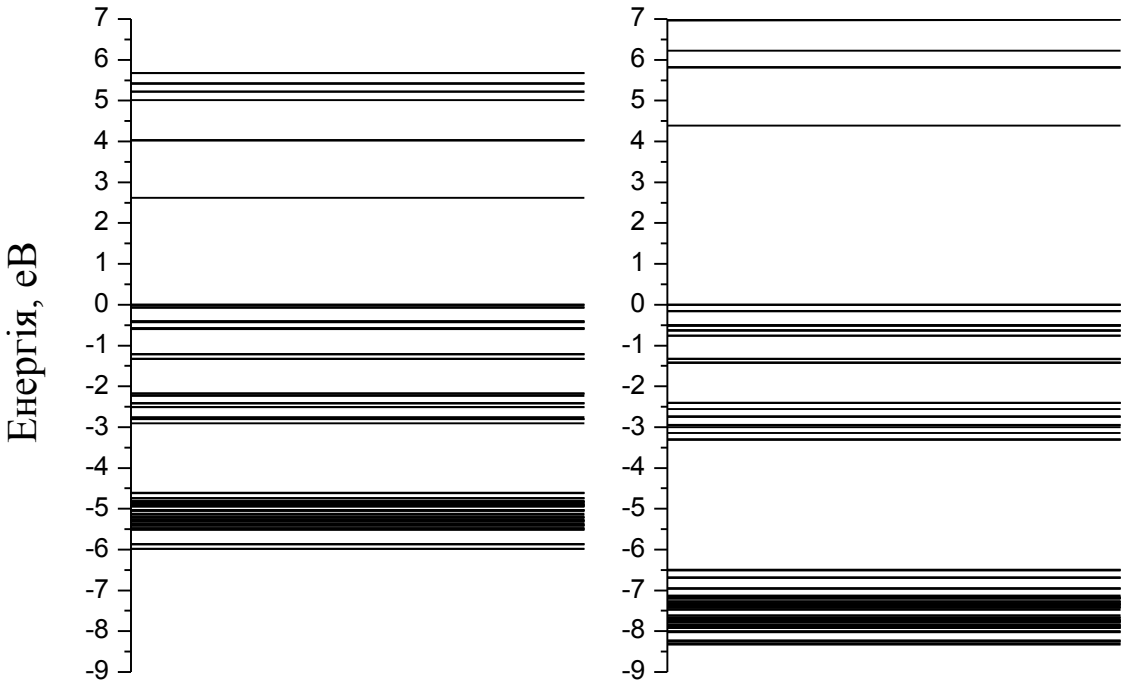
В результаті релаксаційної процедури оптимізації структура кластера перестає бути правильним зрізаним октаедром (рис. 3.6 а). У кластері $Zn_{12}O_{12}$ за рахунок перенесення заряду та появи іонної складової міжатомного зв'язку відбувається гофрування граней молекулярної системи і відхилення довжин зв'язку від правильних геометричних. Іони O^- - зміщуються назовні, а іони Zn^+- зміщуються всередину, утворюючи подвійний електричний шар (рис. 3.6 б).



а б

Рис. 3.6. Зрізаний октаедр структури $Zn_{12}O_{12}$ (а) і його оптимізована структура $Zn_{12}O_{12}$ (б).

Отримані розподіли електронної структури $Zn_{12}O_{12}$ представлені на рис. 3.7 та у таблиці 3.2.



а) ΔE =2,594 еВ б) ΔE =4,389 еВ

Рис. 3.7. Електронна структура молекулярних орбіталей $Zn_{12}O_{12}$ в наближенні GGA (а) та GGA+U (б).

Загальною властивістю розрахунків у межах ТФГ із наближенням GGA є заниження значення ширини забороненої зони напівпровідників, а також неточних значень енергій формування точкових дефектів. У випадку ZnO апроксимація GGA занижує енергію *3d* електронів Zn внаслідок звязування *d*-станів Zn з *p*-станами O, які утворюють верхню частину валентної зони, штовхаючи її вгору та ефективно зменшуючи ширину забороненої зони. Для подолання проблеми повного зв'язування *d*-станів Zn використовуємо включення поправки Хабарда для кореляційної взаємодії, використовуючи так званий метод GGA+U. GGA+U коригує положення *d*-зон Zn, а також впливів *p*-*d*-гібридизації на енергетичне положення максимуму валентної зони та мінімуму зони провідності [134].

Простішим методом виправлення ширини забороненої зони є застосування так званого “оператора зсуву” (“scissor operator”), що приводить до зростання ширини забороненої зони зсувом зон провідності (незаповнених молекулярних орбіталей) в область вищих енергій.

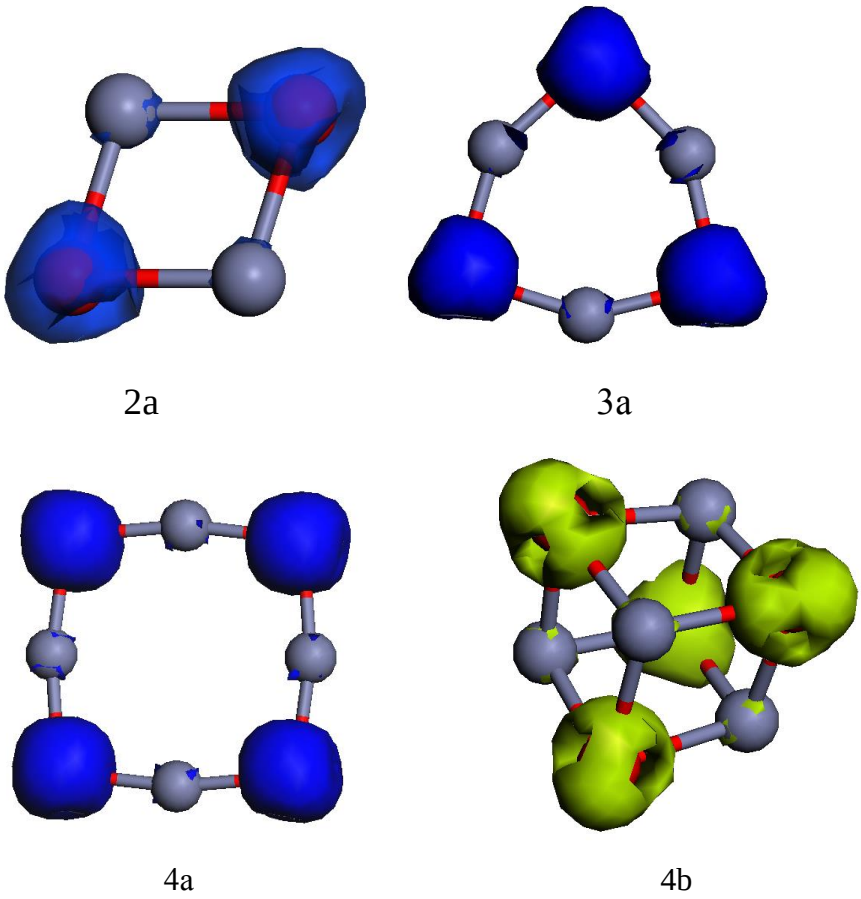
Таблиця 3.2.

Розраховані характеристики кластерів $Zn_{12}O_{12}$.

Параметр	
Нанокластер	$Zn_{12}O_{12}$
Довжина зв’язку *X*-*Y* між чотирикутником і шестикутником, нм	0,193
Довжина зв’язку *X*-*Y* між двома шестикутниками, нм	0,186
Кути між зв’язками в чотирикутнику, º	92,3 (Zn)
Кути між зв’язками в шестикутнику, º	124 (Zn) 115,5 (O)
Заряд іонів	1,183 (Zn) -1,183 (O)
Δ (HOMO- LUMO), еВ	2,594 (GGA) 4,389 (GGA+U)
Енергія однієї пари *X*-*Y* зв’язку, еВ	-2,65
Енергія зв’язку на атом, еВ	-6,97

У кластері $Zn_{12}O_{12}$, як і в інших малих кластерах Zn_nO_n, має місце перерозподіл електронів між іонами Zn^+ та O^-, що підтверджується розглядом розподілів деформаційної електронної густини [97] (рис. 3.8). Виникає гетерополярний зв’язок між іонами Zn^+ та O^- (зв’язуючі орбіталі) і відштовхування іонів Zn^+-Zn^+ і O^--O^- (розрихлюючі орбіталі).

В кластерах $Zn_{12}O_{12}$ заряди іонів більше одиниці, форма хмар є сферичною, зв’язок між іонами іонно-ковалентний з великою (приблизно на 50%) частиною іонної складової.



2a 3a

4a 4b

Рис. 3.8. Характер розподілу деформаційної електронної густини для малих кластерів $(ZnO)_n$.

З метою підтвердження стабільності кластерів нами були обчислені їхні коливні спектри. Для кожного електронного стану кластера, що складається з N атомів і котрий має $f = 3N - 6$ коливальних ступенів вільності, є f нормальних коливань з частотами v_i (i = 1, 2, 3, ..., f). Нормальні коливання за формою можна розділити на валентні (змінюються довжини міжатомних зв'язків) і деформаційні (змінюються валентні кути). Характер нормальних коливань кластера визначається властивостями його симетрії. Кожне коливання являє собою коливання всього кластера. Однак часто коливання локалізовані в окремих частинах кластера або в групах атомів і зв'язків, що дозволяє виділити характеристичні групи коливань.

На рис. 3.9–3.12 наведені результати розрахунків ІЧ і КР – спектрів (рис. 3.9, 3.11) нанокластерів $(ZnO)_{12}$ і найбільш інтенсивні коливальні моди (рис.

3.10, 3.12). Для найбільш характерних мод була наведена структура зсувів атомів в фазах коливань $+\pi/2$ і $-\pi/2$ і описаний тип коливання. В спектрах спостерігаються вироджені по частоті триплети, обумовлені симетрією коливань за трьома декартовими осями через центри тетрагонів, тому для триплетів коливання показані по одній із осей. В ІЧ-спектрі всі описані моди коливань є триплетами. Відстань між триплетами дає можливість оцінити точність обчислень, яка складає від 0,03 см$^{-1}$ в акустичній області до 0,3 см$^{-1}$ в оптичному діапазоні частот.

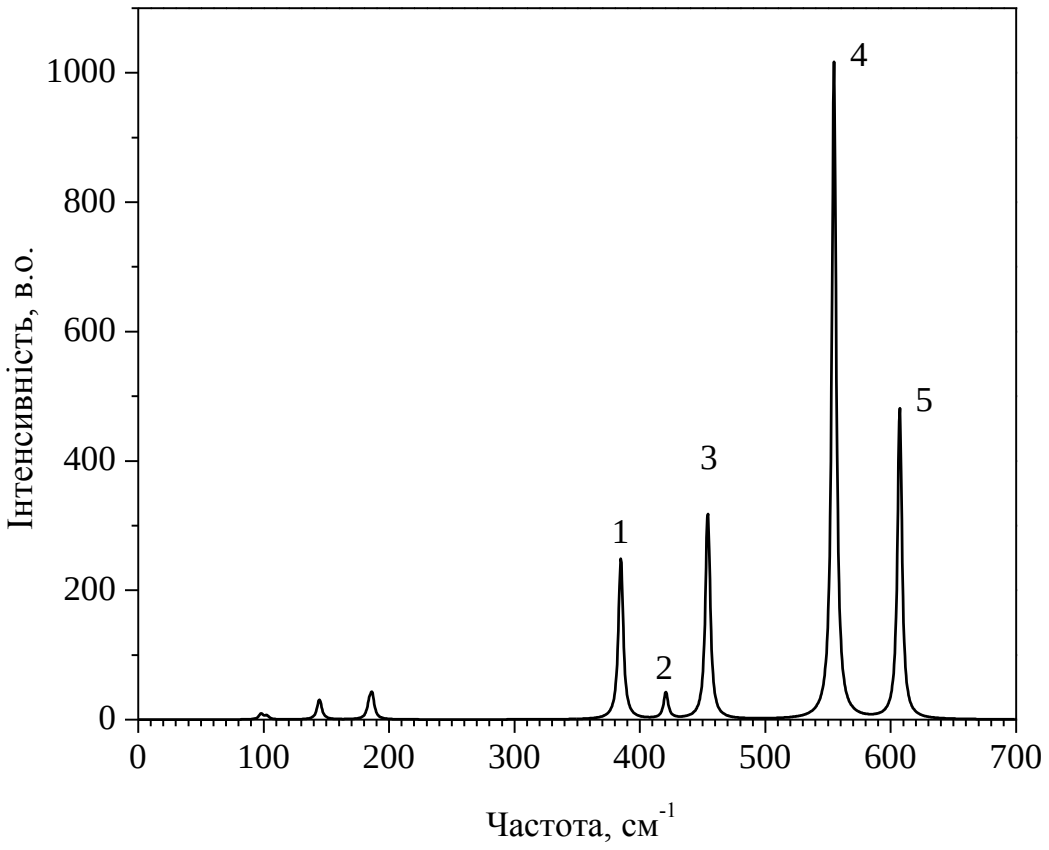


Рис. 3.9. ІЧ – спектр кластерів $Zn_{12}O_{12}$. 1-5 – моди коливань (див. рис. 3.10).

Моди коливань активні в ІЧ- спектрі є наступними: 1 – антифазні коливання двох пар атомів Zn на протилежних ромбічних гранях і антифазні коливання двох пар атомів O на ромбічних гранях, розташованих перпендикулярно до перших; 2 – коливання восьми атомів на двох протилежних ромбічних гранях пари атомів Zn і пари атомів O коливаються у фазі, а пари атомів Zn і O на одній грані – в протифазі; 3 – тангенціальні

атифазні коливання рядів атомів, перпендикулярних осі C_2; 4 – тангенціальні коливання у фазі пар атомів Zn, які знаходяться на протилежних ромбічних гранях, і протифазні до них коливання відповідних атомів O; 5 – тангенціальні коливання підсистеми атомів Zn і протифазні до них коливання підсистеми атомів O. В ІЧ- спектрі найбільш інтенсивними є моди 4 і 5, які відповідають тангенціальним зміщенням (шляхом розтягу і стиску зв'язків Zn-O) атомів Zn і O у фазі (4) і протифазі (5).

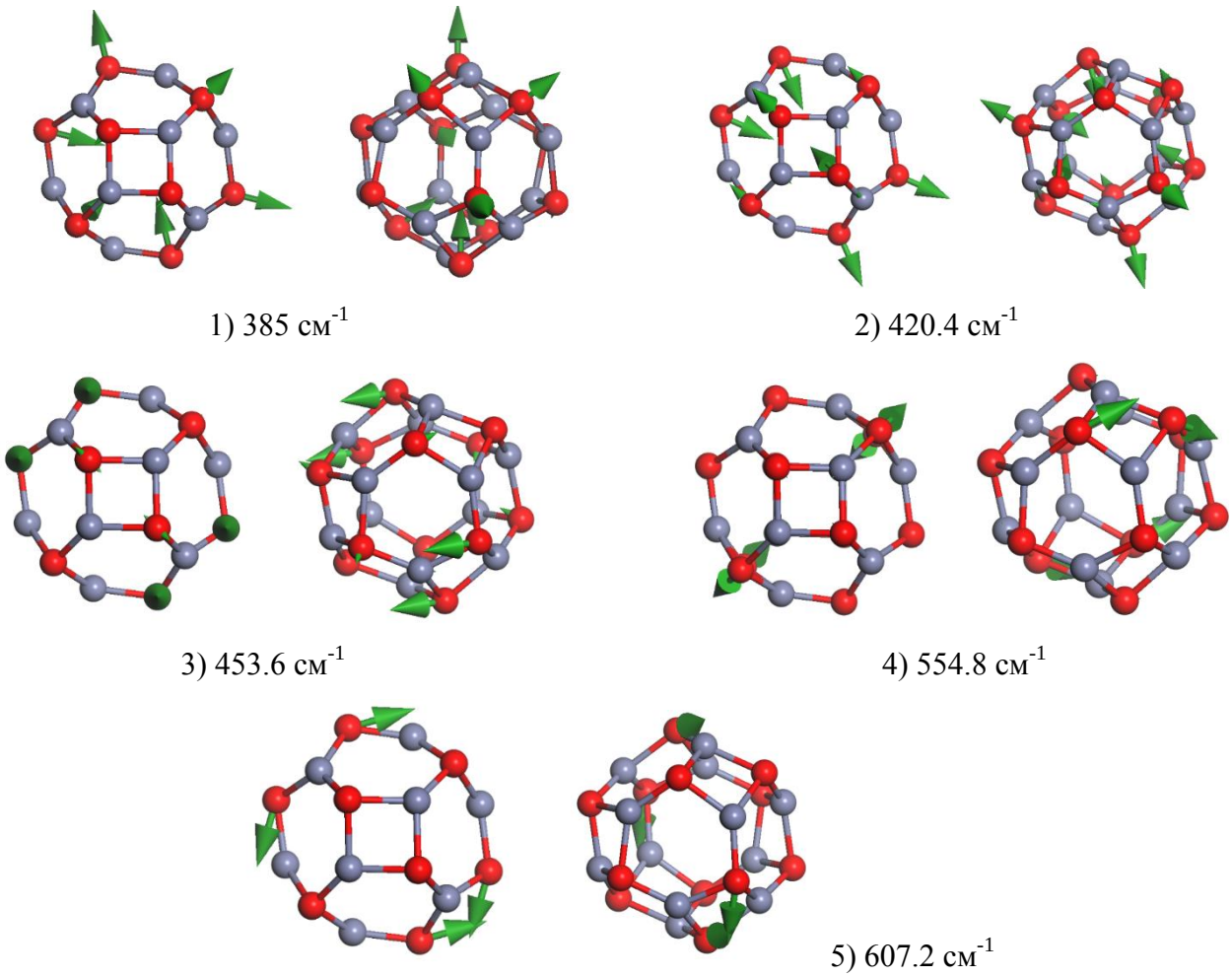


Рис. 3.10. Моди коливань активні в ІЧ – спектрі кластерів $Zn_{12}O_{12}$.

У спектрі комбінаційного розсіювання світла найбільш інтенсивні моди 3 і 6 відповідають найбільш симетричним коливанням, які належать до так званих радіальних "дихаючих" коливань всіх атомів у фазі (мода 3) і атомів Zn і O у протифазі (мода 6).

Моди коливань активні в КР-спектрі є наступними: 1 – радіальні еліптичні деформації по осі C_3 (триплет); 2 – радіальні еліптичні деформації по осі C_4 (дублет); 3 – радіальні дихаючі коливання усіх атомів; 4 – радіальні антифазні коливання (атоми Zn, які знаходяться діаметрально протилежно зміщуються у протифазі, дублет); 5 – поверхневі антифазні коливання атомів O, які лежать на чотирикутних гранях, і зв'язаних з ними атомів Zn; 6 – радіальні дихаючі антифазні коливання підсистем атомів Zn і O; 7 – вертикальні крутильні коливання довкола осі C_4 (триплет); 8 – синхронне стискання і розтяг окремих зв'язків (триплет).

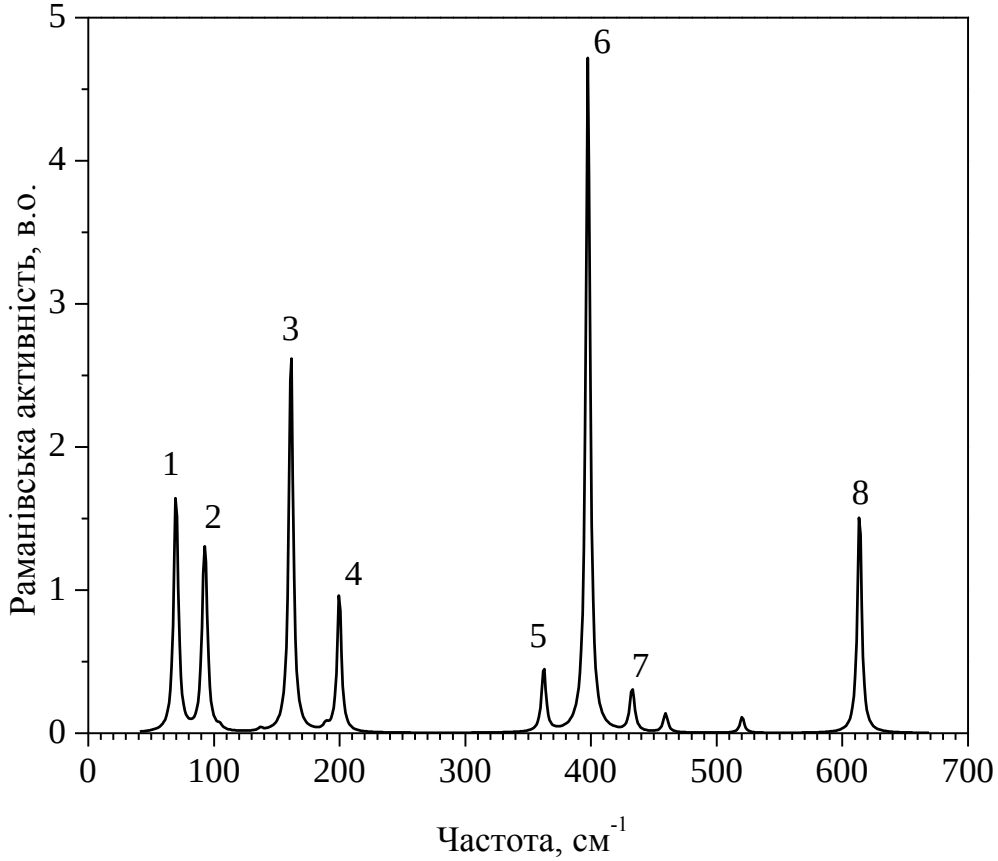


Рис. 3.11. Спектр комбінаційного розсіювання світла кластерів $(ZnO)_{12}$. 1-8 – моди коливань (див. рис. 3.12).

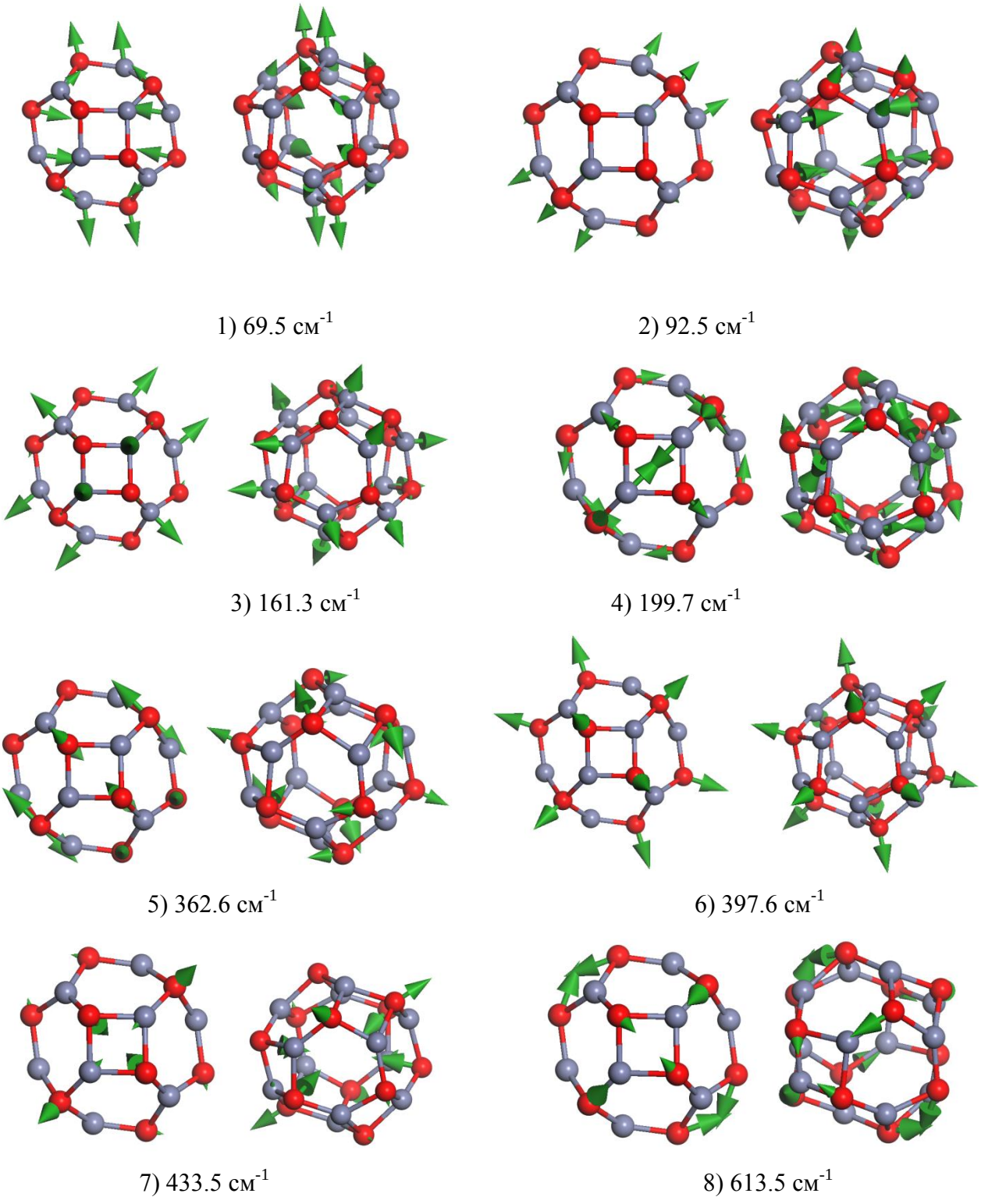
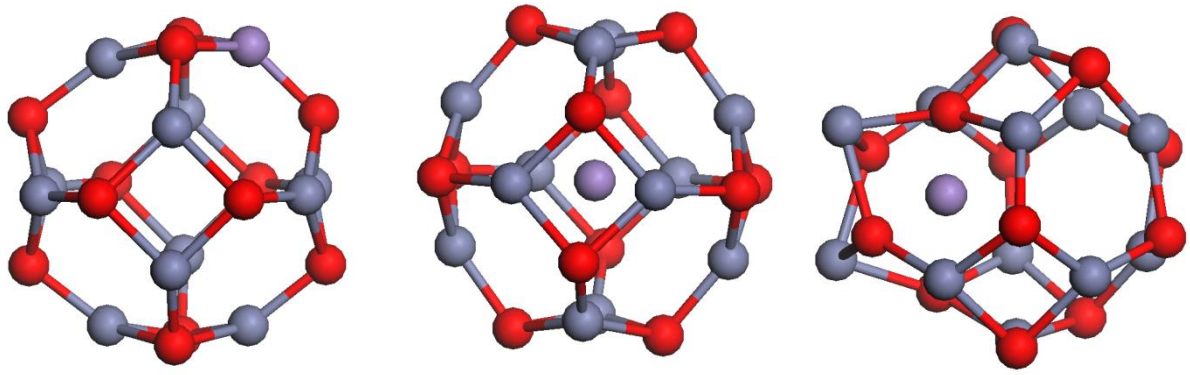


Рис. 3.12. Моди коливань активні в КР-спектрі кластерів $(ZnO)_{12}$.

Отримані частоти і моди у коливних спектрах добре узгоджуються із результатами попередніх досліджень, зокрема, [98, 135].

Проведено також дослідження електронних та оптичних властивостей кластерів ZnO із домішками *3d* перехідних елементів (ПМ) (Mn, Co, Cu) для

найбільш стабільного малого кластера $(ZnO)_{12}$. Діаметр кластера ~ 6,35 Å. Хоча розмір кластера набагато менший, ніж наночастинок, синтезованих в експерименті, однак, так як всі атоми розташовані на поверхні сфери в цьому кластері, що забезпечує унікальну можливість вивчати в деталях поверхневий внесок магнетизму, які будуть актуальні для ZnO наночасток.



а б в

Рис. 3.13. Структурні моделі кластерів $Zn_{12}O_{12}$ з домішковим атомом Co.

У випадку допування кластера оксиду цинку атомом Co розглянули різні геометричні конфігурації: а) атом Co заміщує один з атомів Zn; б) ендоедральне допування атома Co посередині кластера $(ZnO)_{12}$; в) ендоедральне допування атома Co у $(ZnO)_{12}$ збоку від центру кластера. Конфігурації структур , отриманих після оптимізації представлено на рис. 3.13. Атоми Co індукують електронні стани у забороненій зоні кластера, в результаті чого значення енергетичних щілин отриманих легованих кластерів є меншими ніж у нелегованого кластера $(ZnO)_{12}$ (табл. 3.3).

У таблиці 3.4 приведені обчислені магнітні моменти легованих нанокластерів та локальні магнітні моменти домішкових атомів ПМ і найближчих до них атомів оксигену. Оскільки нелеговані нанокластери є немагнітними системами, то найбільший внесок в індукований магнітний момент легованого нанокластера дає домішковий атом ПМ. Проте, внаслідок гібридизації *3d*-орбіталей атома ПМ із *2p*-орбіталями атомів оксигену, у першій координаційній сфері атома ПМ індукуються невеликі локальні магнітні моменти.

Отримані значення енергії зв'язку кластерів вказують на те, що заміщення атому цинку атомом кобальту є більш енергетично вигідніше, ніж ендоедральне допування. Аналогічні модельні експерименти проведені і у випадку домішкових атомів Cu та Mn (рис.3.14).

Таблиця 3.3.

Структури, значення енергій зв'язку на один атом, та енергетичних щілин HOMO-LUMO (еВ) кластерів $Zn_{12}O_{12}$ із домішками атомів Co, Mn, Cu.

Ізомер	Симетрія структури	$E_{зв}$ (еВ)	HOMO-LUMO (еВ)
$Zn_{11}O_{12}Co$ (а)	Cs	6,885	1,197
$Zn_{12}O_{12}$@Co (б)	Th	6,128	1,195
$Zn_{12}O_{12}$@Co (в)	Cs	6,128	1,193
$Zn_{11}O_{12}Mn$ (а)	Cs	6,654	1,315
$Zn_{12}O_{12}$ @Mn (б)	Th	6,057	1,301
$Zn_{12}O_{12}$@Mn (в)	Cs	6,054	1,298
$Zn_{11}O_{12}Cu$ (а)	Cs	6,605	1,743
$Zn_{12}O_{12}$@Cu (б)	Th	6,184	1,742
$Zn_{12}O_{12}$@Cu (в)	Cs	6,184	1,744

Таблиця 3.4.

Повний магнітний момент домішкових нанокластерів μ (μ_B), магнітні моменти домішкового атома ПМ $\mu_{ПМ}$ (μ_B) та атомів О, які утворюють зв'язки з атомом ПМ μ_O (μ_B)

Домішковий атом	μ, μ_B	$\mu_{ПМ}$, μ_B	μ_O, μ_B
Mn	4,96	4,48	0,12
Co	2,86	2,44	0,16
Cu	1,00	0,52	0,18

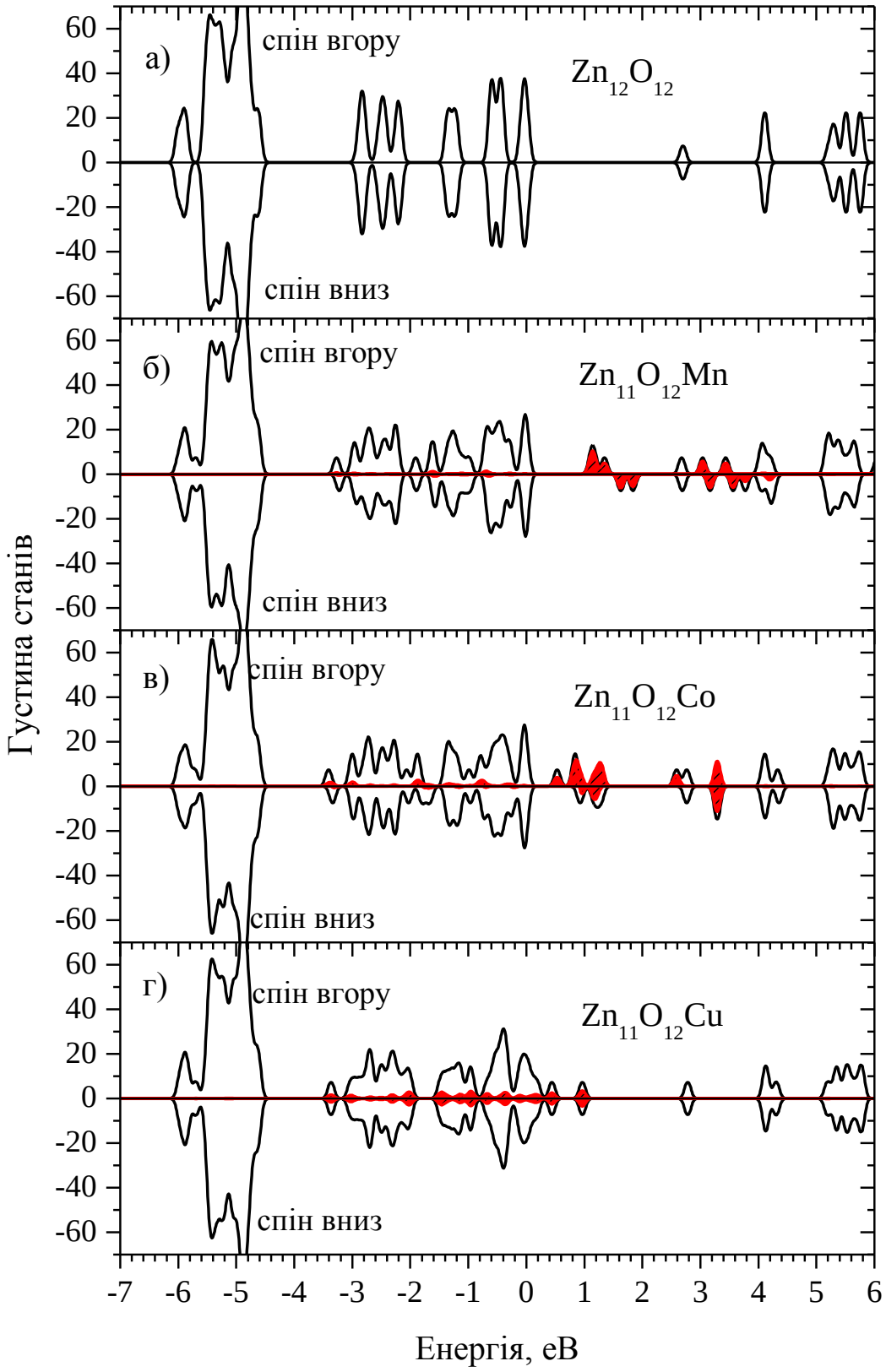


Рис. 3.14. Спін-поляризовані розподіли густини станів у кластері $Zn_{12}O_{12}$ з домішковими атомами Mn, Co, Cu. Суцільні лінії – повна густина станів дефектного кластера $Zn_{11}O_{12}$ПМ, заштриховані області – *d*-стани атома перехідного металу (ПМ) у дефектному кластері.

Результати розрахунків показують, що спін-поляризовані *3d*-стани ПМ формують домішкові рівні в забороненій зоні ZnO, які виникають при розміщенні атома ПМ на позиції цинку. Присутність таких вільних електронних станів з визначеною проекцією спіну є передумовою до виникнення феромагнітних властивостей. Можливою передумовою для магнітного впорядкування є сильна *p-d* гібридизація між рівнями атома ПМ і електронними орбіталями найближчих атомів оксигену (рис. 3.14). Якщо підзона *d*-електронів атомів ПМ гібридизує з валентною зоною кластера ZnO, то валентні електрони частково спін-поляризуються із виникненям значних магнітних моментів. Всі атоми домішки зв'язуються зі спін-поляризованими електронами для зменшення повної енергії системи і це забезпечує феромагнітне впорядкування між атомами домішки.

Додатково домішкові акцепторні рівні поводять себе як пастка для нерівноважних дірок і електронів. У разі захопленні носія у пастці, домішковий центр набуває заряд і виникає далекодіюче кулонівське поле у доповнення до короткодіючого потенціалу ізоелектронної домішки. Валентний електрон переходить до *d*-орбіталі домішки, електронна підсистема кластера ZnO збуджується з локалізацією дірки на іоні ПМ і, як наслідок формується екситон-подібний стан на домішковому центрі. У кінцевому рахунку послаблюється ймовірність рекомбінації електронів і дірок, тобто стають все більш поширеними безвипромінювальні екситонні переходи від дефектних станів. Таким чином, допування кластерів ZnO атомами ПМ може ефективно збільшити випромінювання у видимому діапазоні [99, 100].

З метою дослідження оптичних властивостей домішкових кластерів $Zn_{12}O_{12}$ на основі результатів зонних розрахунків хвильових функцій та власних значень енергії заповнених і незаповнених станів обчислено спектри уявної частини діелектричної функції ε_2. В свою чергу за співвідношеннями Крамерса-Кроніга обчислено спектри поглинання. Розраховані спектри поглинання показані на рис. 3.15. Піки у видимій області спектра пов'язуються із

переходами між 3*d*-рівнями домішкових атомів ПМ і *4s*-станами атома Zn в області незаповнених молекулярних орбіталей.

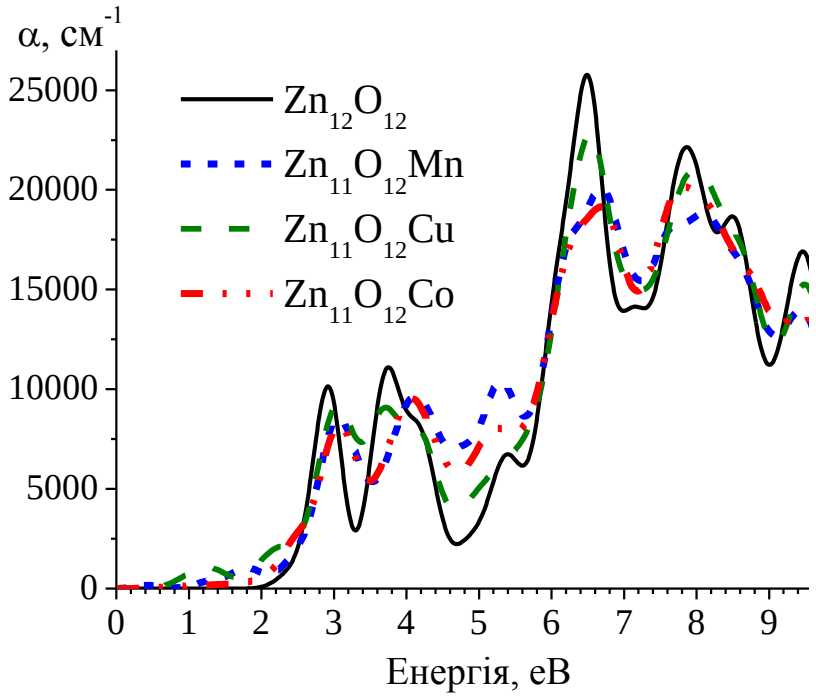


Рис. 3.15. Теоретичні спектри поглинання кластерів $Zn_{12}O_{12}$ із домішками .

Отримані результати узгоджуються із попередніми теоретичними дослідженнями та експериментальними даними [136, 137].

3.2. Структура та електронні властивості «магічних» кластерів оксиду цинку

Для синтезу наноструктур оксиду цинку використовуються різні методи, такі як газофазне осадження, піроліз аерозолей, термічний розклад відповідних солей, сольвотермальний синтез, лазерна абляція тощо. Основна експериментальна інформація по склад і відносну стабільність індивідуальних кластерів $(ZnO)_n$ отримана з допомогою мас-спектрометрії продуктів лазерної абляції ZnO [45].

Проте, точні експериментальні дані про атомну структуру кластерів оксиду цинку переважно відсутні, що обмежує розуміння природи розмірних ефектів у досліджуваних структурах.

На сьогоднішній день не існує точної теорії опису підвищеної стабільності нанокластерів з “магічним числом” атомів чи молекул. Особливістю цих магічних нанокластерів є стійкість їхньої атомної або молекулярної конфігурації, яка відповідає вимогам щільної упаковки і відповідає закінченим геометричним формам певних видів. Для цього в структурі кластера має бути якомога більшою частка тетраедрів – найменших за об’ємом стабільних атомних конфігурацій.

У своїй роботі автор Дмитрук [45] пропонує наступну математичну модель. Кластери $(ZnO)_{60}$ та $(ZnO)_{168}$ спостережені у мас-спектрі продуктів лазерної абляції складаються з концентричних вкладених кластерів $(ZnO)_n$ $n = 12m^2$, $m = 1, 2, 3$. Перший шар $m = 1$ $(ZnO)_{12}$, другий шар $m = 2$ $(ZnO)_{48}$ та третій шар $m = 3$ $(ZnO)_{108}$. Структура $(ZnO)_{60}$ є двошаровою $(ZnO)_{12}$ всередині $(ZnO)_{48}$. Відповідно $(ZnO)_{168}$ тришарова $(ZnO)_{12}$, $(ZnO)_{48}$, $(ZnO)_{108}$. Таким чином математичний ряд утворений $n = 12m^2$ пояснює поширеність, яку можна спостерігати у мас спектрі (рис 1.7). Геометрично цей ряд може бути представлений як набір багатогранників Голберга G(a,b) октаедричної симетрії з чотирикутниками замість п’ятикутників і a = b: $G_{IV}(1,1)$, $G_{IV}(2,2)$, $G_{IV}(3,3)$ тощо.

Для визначення найбільш стабільної структури для магічних кластерів $(ZnO)_{34}$ і $(ZnO)_{60}$ було розглянуто низку ізомерів. Серед них моделювались порожнисті фулереноподібні структури та структури типу «клітки» («cage») які задовольняли правило шести ізольованих чотирикутників. Також було побудовані каркасні шаруваті структури $(ZnO)_6@(ZnO)_{28}$ та $(ZnO)_{12}@(ZnO)_{48}$. Далі розглядали содаліт-подібні структури складені із структурних одиниць $(ZnO)_{12}$, а також дискретні фрагменти об’ємного кристалу типу вюрциту (рис. 3.16-3.17) [104].

Для кожного кластера була проведена оптимізація геометрії, та проаналізовані властивості зонної структури.

У таблиці 3.5 наведені геометричні параметри нанокластерів $(ZnO)_{34}$ та $(ZnO)_{60}$. Вони включають в себе мінімальні і максимальні величини довжин зв’язків між атомами цинку і оксигену в чотирикутниках і шестикутниках,

відповідно, діаметр кластерів, та діапазон значень для кутів в чотирикутниках і шестикутниках. Для всіх кластерів, максимальне значення довжини зв’язку між атомами Zn і O відповідає спільній грані між чотирикутником і шестикутником. Для значень кута ми встановили, що менші кути відповідають атомам кисню, а більші значення відповідають атомам цинку.

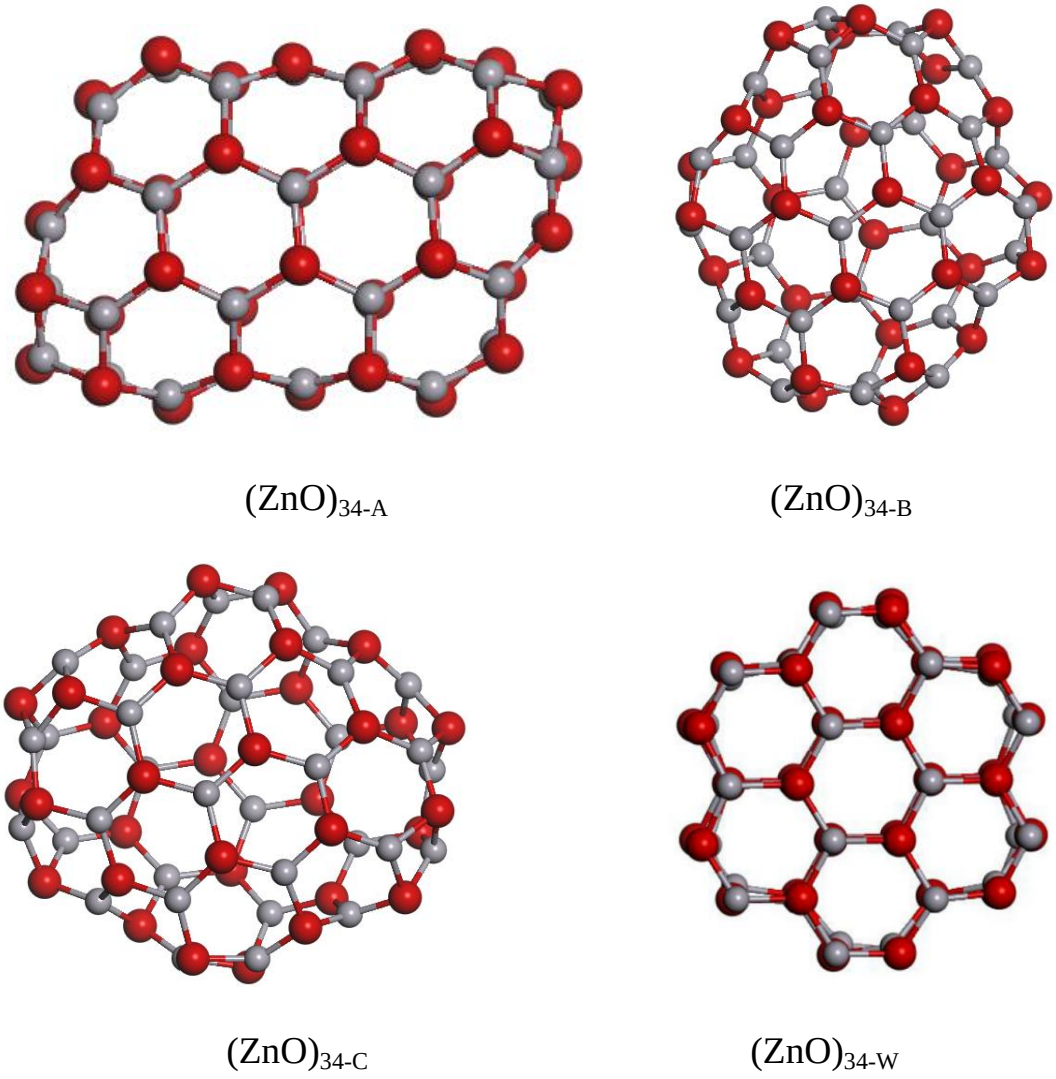
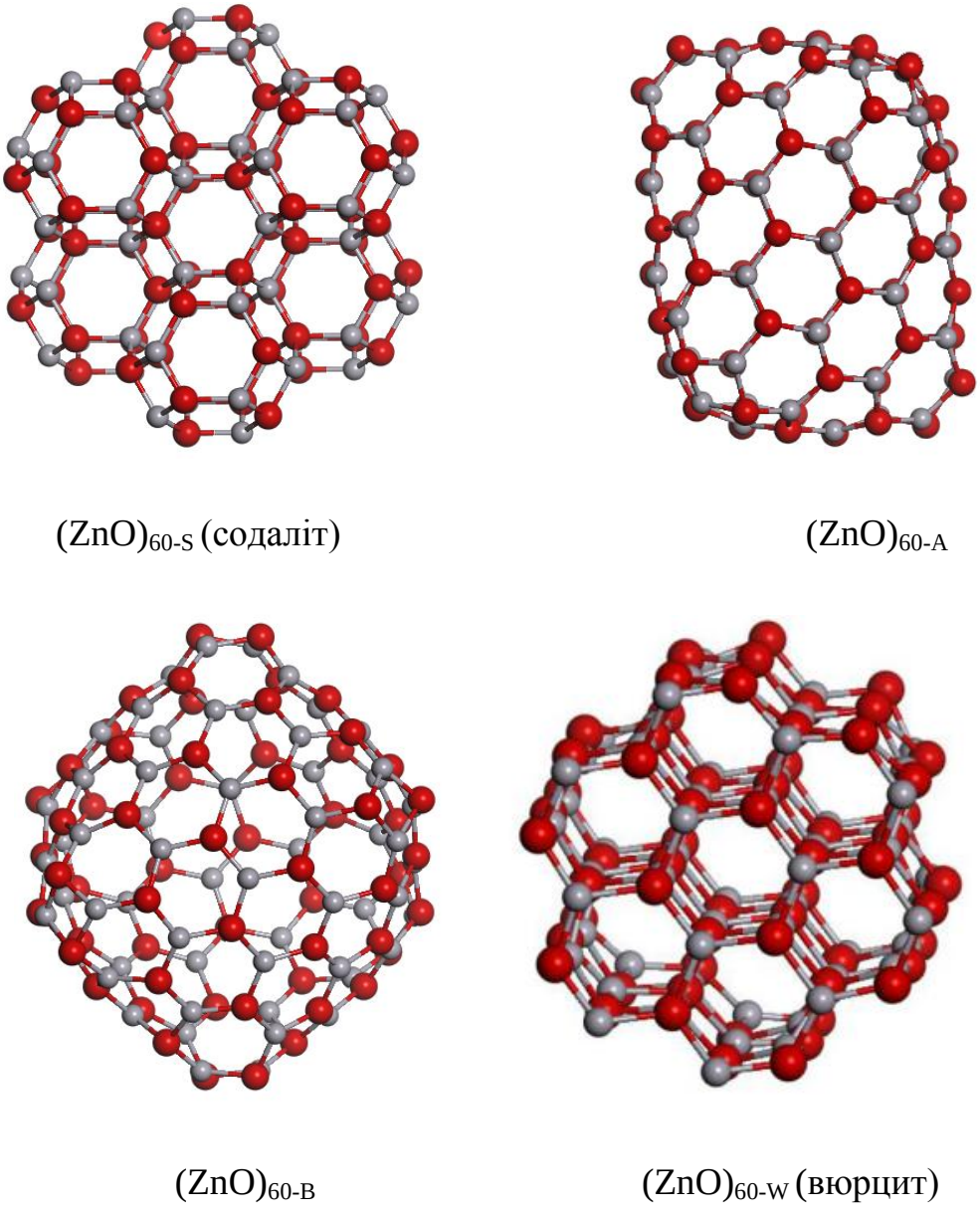


Рис. 3.16. Структурні моделі найбільш стабільних кластерів $(ZnO)_{34}$.

У таблиці 3.6 подано значення повної енергії на одну формульну одиницю для кожного ізомера, енергію зв’язку кластера на одну формульну одиницю, різницю значень повної енергії між ізомерами у відношенні до кластера з найменшим значенням та ширину забороненої зони кожного кластера. Аналіз значень енергії показує, що найбільш енергетично вигідними у

випадку нанокластерів $(ZnO)_{34}$, є фулереноподобні порожнисті структури. Всі такі структури, які задовольняють правило ізольованих чотирикутників та близькі за значенням енергії зв'язку. Розраховані значення вищі, ніж значення енергії зв'язку для об'ємного кристалу ZnO (-7,52 еВ на формульну одиницю), через вплив поверхневих ефектів.

Підтвердженням вищої стабільності фулереноподібних кластерів ZnO є також більш високі значення ширини забороненої зони між верхньою зайнятою молекулярною орбіталлю (HOMO) і найнижчою незайнятою молекулярною орбіталлю (LUMO), оскільки такі кластери є хімічно інертними (рис. 3.18).



$(ZnO)_{60\text{-}S}$ (содаліт) $(ZnO)_{60\text{-}A}$

$(ZnO)_{60\text{-}B}$ $(ZnO)_{60\text{-}W}$ (вюрцит)

Рис. 3.17. Структурні моделі найбільш стабільних кластерів $(ZnO)_{60}$.

Таблиця 3.5.

Геометричні параметри нанокластерів $(ZnO)_{34}$ та $(ZnO)_{60}$.

Ізомер	d, Å у чотири кутниках	d, Å у шести кутниках	D, Å	α, у чотири кутниках	α, у шести кутниках
$(ZnO)_{34\text{-}A}$	1,945-1,984	1,886-1,984	14,827	84,761-91,960	113,612-132,058
$(ZnO)_{34\text{-}B}$	1,938-1,994	1,881-1,994	13,013	85,315-93,708	117,331-122,628
$(ZnO)_{34\text{-}C}$	1,938-1,992	1,912-1,992	13,018	84,791-93,952	107,145-128,283
$(ZnO)_{60\text{-}sodalite}$	1,931-2,284	1,884-2,284	15,659	83,927-97,183	106,583-130,913
$(ZnO)_{60\text{-}A}$	1,963-1,968	1,896-1,968	16,342	85,782-92,117	109,977-120,871
$(ZnO)_{60\text{-}B}$	1,964-1,970	1,890-1,970	16,112	85,622-92,846	110,167-129,060

Таблиця 3.6.

Значення повної енергії E_{total}, енергії зв'язку $E_{зв}$, ширини забороненої зони E_g, для нанокластерів $(ZnO)_{34}$

Ізомер	E_{total}, еВ	ΔE/ZnO, еВ	$E_{зв}$/ZnO, еВ	E_g, еВ (GGA)	E_g, еВ (GGA+U)
$(ZnO)_{34\text{-}A}$	-50461,66	0	-6,764	2,275	5,53
$(ZnO)_{34\text{-}B}$	-50461,64	0,02	-6,748	2,151	5,27
$(ZnO)_{34\text{-}C}$	-50461,62	0,04	-6,724	2,048	4,87
$(ZnO)_{34\text{-}W}$	-50461,54	0,12	-6,645	1,124	3,74

Серед структур у вигляді вкладених кластерів більш стабільними виявились моделі, в яких віддалі між зовнішньою і внутрішньою оболонкою є більшими, тобто внутрішньошарові взаємодії є сильнішими ніж міжшарові.

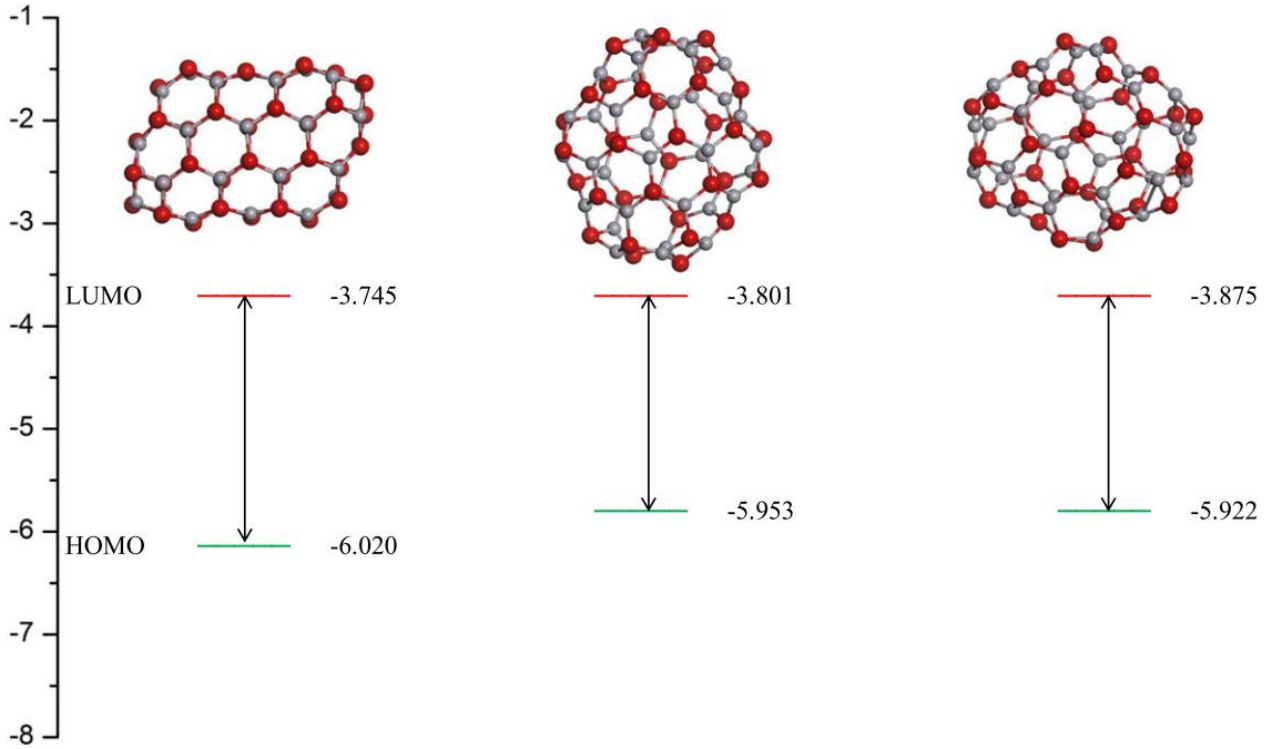


Рис. 3.18. HOMO та LUMO рівні кластерів $(ZnO)_{34}$.

На рис. 3.19. представлені парціальні густини станів від різних орбітальних компонентів для кожного нанокластера $(ZnO)_{34}$ для валентної зони (зліва) і зони провідності (праворуч). Валентна зони кожного кластера в енергетичній області між - 7,0 і - 4,0 еВ складається в основному з 3*d*-станів Zn і 2*p*-станів O. Зони між - 4,0 і 0 еВ складаються з 2*p*-станів O, Zn 3*d*-станів, а також у меншому кількісному співвідношенні, 3*p* і 3*s* станів Zn. Зони провідності, з іншого боку, в області між 1 і 5 еВ формуються в основному з 4*s*-станів Zn, 2*p* і 2*s* станів оксигену.

У випадку нанокластерів $(ZnO)_{60}$ ми підтвердили, що найбільш стабільними серед них є структури типу содалітової гратки, яка побудована з 7 нанокластерів $(ZnO)_{12}$ (рис. 3.20) зі спільними чотирикутними гранями (табл.3.7). У пункті 3.1, було показано, що кластери $(ZnO)_{12}$, (зрізаний октаедр) виявилася дуже стабільними в порівнянні з іншими малими нанокластерами

$(ZnO)_n$, та було висунуто припущення, що їх можна використати в якості будівельного блоку для створення ZnO наноструктур.

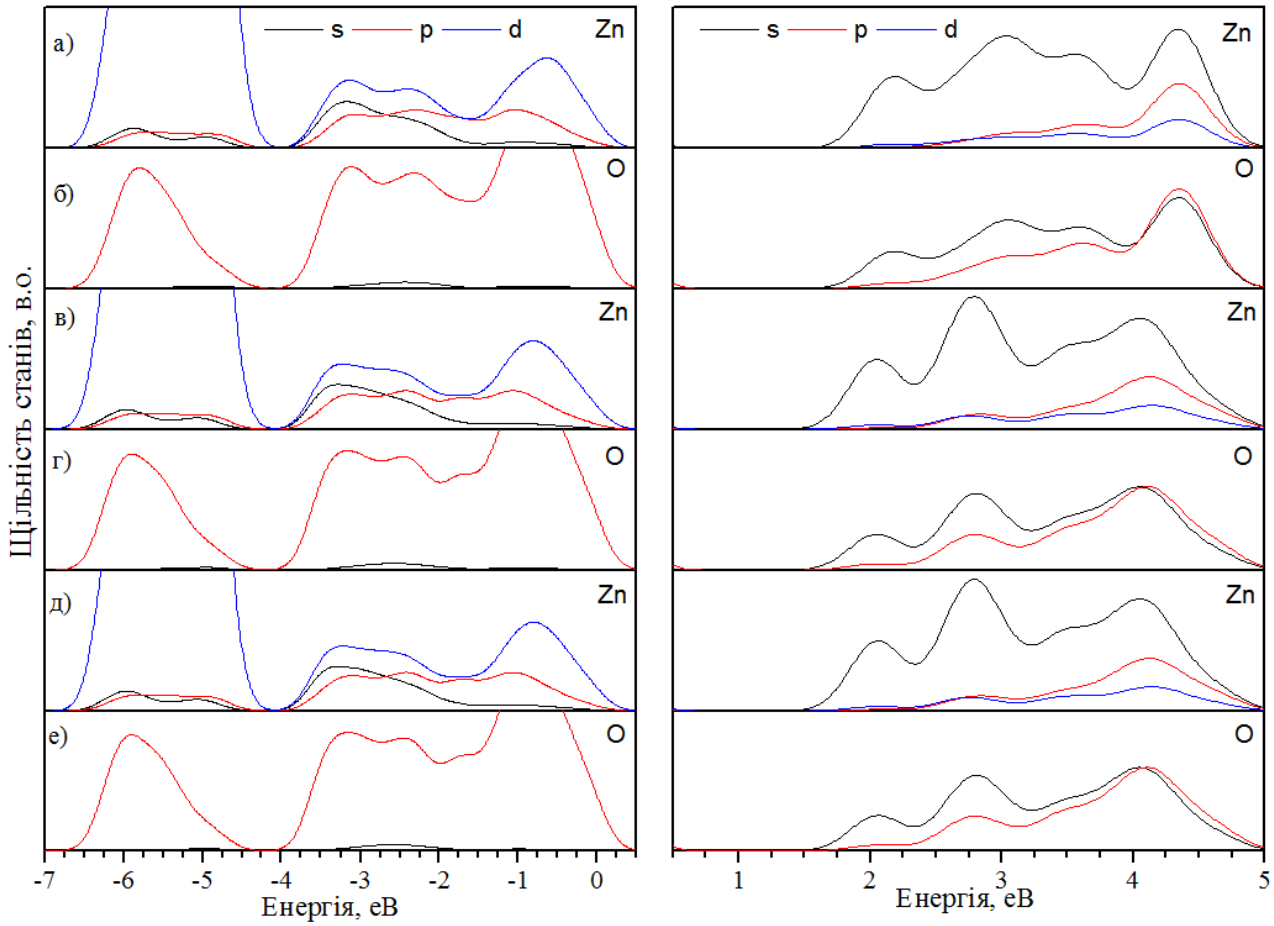


Рис. 3.19. Розподіли парціальної густини станів валентної зони (зліва) і зони провідності (справа) кластерів $(ZnO)_{34}$: $(ZnO)_{34\text{-}A}$ (а-б); $(ZnO)_{34\text{-}B}$ (в-г); $(ZnO)_{34\text{-}C}$. (д-е).

Таблиця 3.7.

Значення повної енергії E_{total}, енергії зв'язку $E_{зв}$, ширини забороненої зони E_g, для нанокластерів $(ZnO)_{60}$.

Ізомер	E_{total}, еВ	ΔE/ZnO, еВ	$E_{зв}$/ZnO, еВ	E_g, еВ (GGA)	E_g, еВ (GGA+U)
$(ZnO)_{60\text{-}S}$	-50461,744	0	-6,847	1,93	4,69
$(ZnO)_{60\text{-}A}$	-50461,734	0,01	-6,836	2,184	5,308
$(ZnO)_{60\text{-}B}$	-50461,732	0,012	-6,835	2,42	5,83
$(ZnO)_{60\text{-}W}$	-50461,699	0,045	-6,802	0,982	3,36

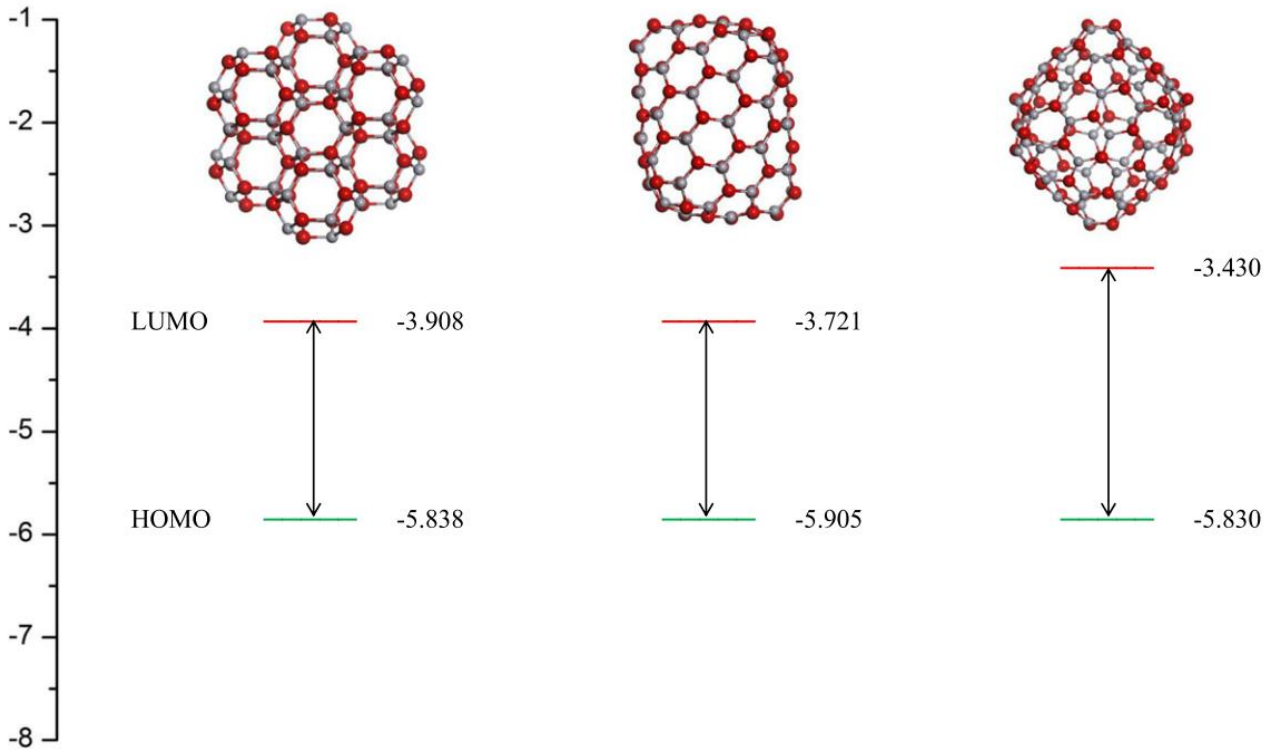


Рис. 3.20. HOMO та LUMO рівні кластерів $(ZnO)_{60}$.

Наступною у списку стабільних структур є фулереноподібна структура кластера із симетрією C_1, яка задовольняє правило ізольованих чотирикутників. Структура, яка описується моделлю із вкладених один в одного кластерів $(ZnO)_{12}$ і $(ZnO)_{48}$ виявилась менш стабільною (енергія зв'язку на одну формульну одиницю є меншою на 0,21 еВ).

На рис. 3.21 представлені парціальні густини станів від різних орбітальних компонентів для кожного нанокластера $(ZnO)_{60}$ для валентної зони (зліва) і зони провідності (праворуч). Графіки I, III і V демонструють S, P і D стани атомів Zn, графіків II, IV і VI, відповідають s- і p-станів атомів O. У випадку кластерів $(ZnO)_{60}$ розподіли парціальної густини станів є подібними до $(ZnO)_{34}$.

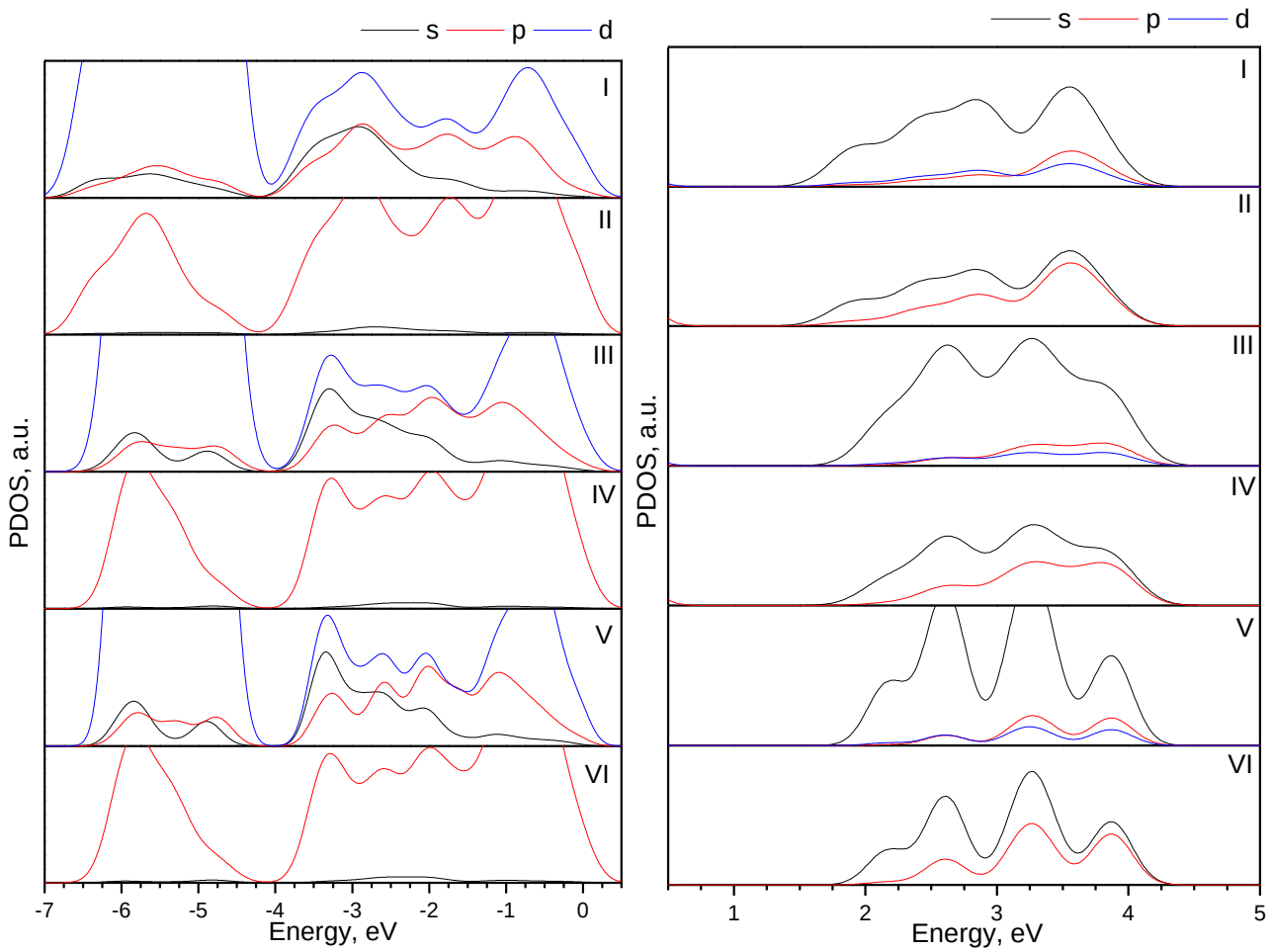


Рис. 3.21. Парціальні густини станів для валентної зони (зліва), та зони провідності (справа) для нанокластерів $(ZnO)_{60}$

3.3. Вплив дефектів на електронні властивості кластерів ZnO

Спочатку ми розглянемо вплив вакансій Zn і O на феромагнітне впорядкування у домішкових кластерах $(ZnO)_{12}$.

Після вивчення можливості введення домішок ПМ в кластер, ми розрахували магнітну обмінну взаємодію між іонами ПМ в цій системі. Для вивчення обмінної взаємодії між іонами ПМ важливо замінити щонайменше, два іона в кластері (рис. 3.22).

Розрахунки енергії антипаралельного і паралельного (феромагнітного) впорядкування спінів двох домішкових атомів у нанокластері ZnO вказують на те, що обмінна взаємодія усіх домішкових атомів ПМ є антиферомагнітною (АФМ).

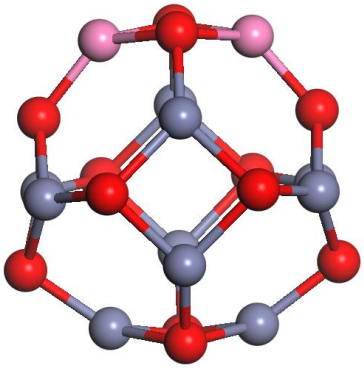


Рис. 3.22. Оптимізована структура кластера $(ZnO)_{12}$ з двома домішковими атомами Mn.

Тим не менше, є експериментальні статті, у яких повідомляється, про феромагнетизм у наноструктурах ZnO із домішками Mn, Fe і Co [105, 106]. Важливу роль в стабілізації феромагнетизму в таких системах можуть відігравати дефекти. Різні типи власних дефектів (наприклад, міжвузля, вакансії і заміщення) були визначені здебільшого для об'ємних кристалів ZnO [138, 139].

На основі першопринципних розрахунків нами було встановлено, що вакансії Zn і O є найбільш актуальними дефектами в ZnO. Тому, ми провели дослідження домішкових кластерів із присутністю цих дефектів.

На рис. 3.23. представлено різницю енергій між антиферомагнітною і феромагнітною конфігурацією кластера із двома іонами Mn із вакансіями Zn та O у різних зарядових станах. Розрахунки проведені для дефектів (вакансія Zn або O), які розташовуються поблизу пари іонів ПМ. Із рис. 3.23 бачимо, що при відсутності дефектів у домішковому кластері лише стан із зарядом +1 приводить до феромагнітного впорядкування.

У випадку кластера із вакансією Zn до феромагнітного впорядкування приводить також стан дефекту із зарядом -1. Варто відзначити, що в обох випадках домішка ПМ перебуває у валентному стані +3 і це є визначальним фактором для стабілізації феромагнітного впорядкування. Даний факт підтверджується при розгляді розподілів густини станів *d*-електронів домішок Mn у кластері із вакансією цинку у зарядовому стані -1 (рис. 3.24.).

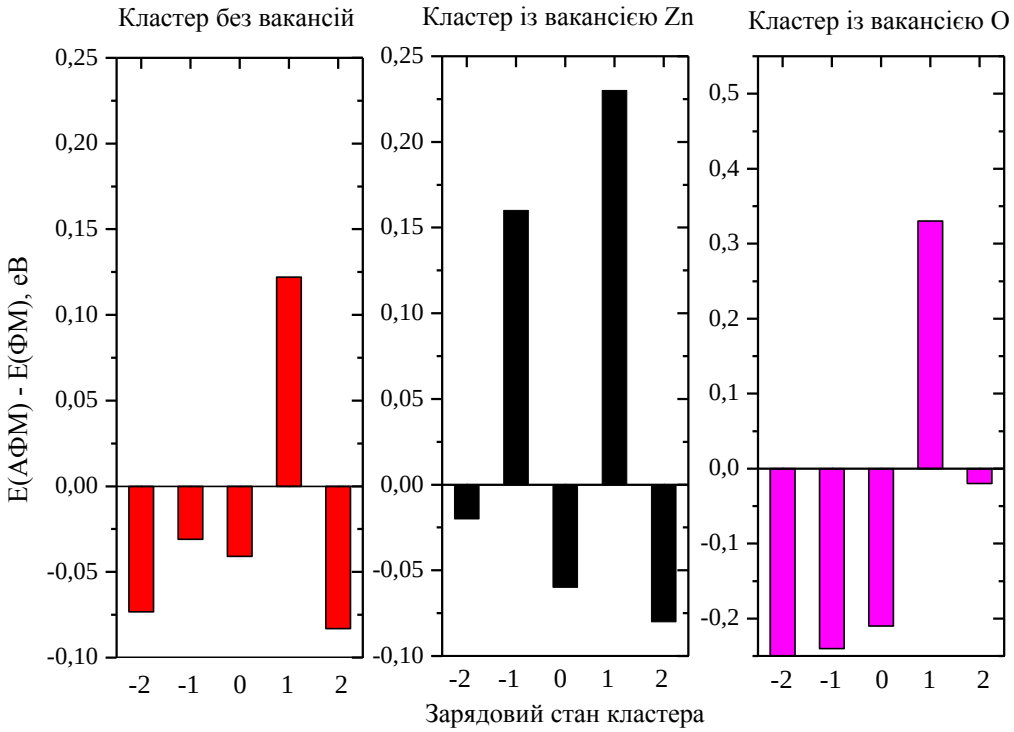


Рис. 3.23. Різниця енергій антипаралельної (АФМ) і паралельної (ФМ) орієнтації домішкових атомів Mn кластера $Zn_{10}O_{12}Mn_2$. Додатнє (від'ємне) значення свідчить про феромагнітний (антиферомагнітний) стан.

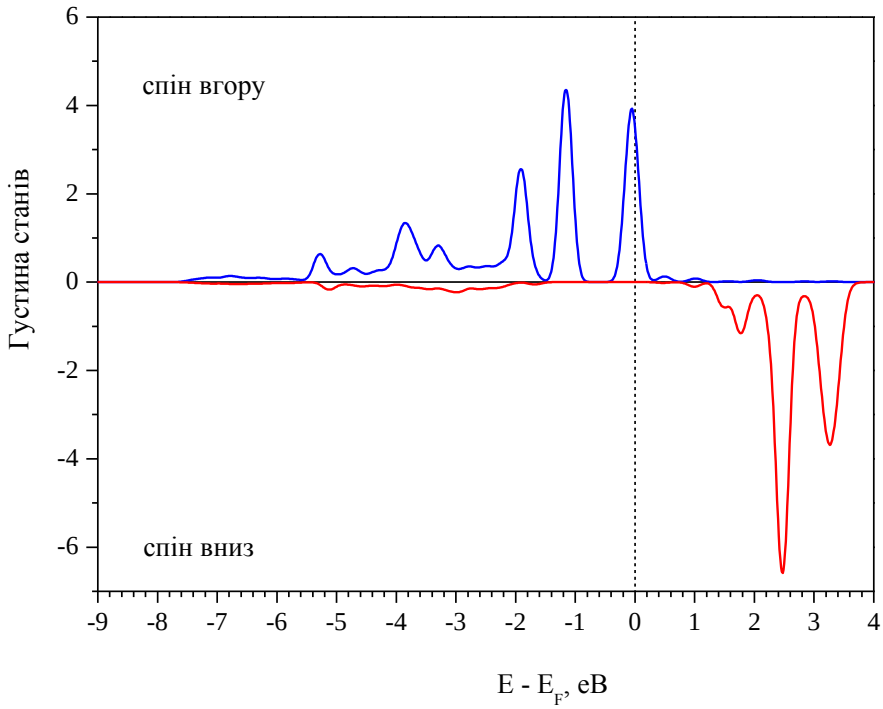


Рис. 3.24. Розподіл парціальної густини станів для 3*d*-орбіталей Mn у кластері $Zn_{11}O_{12}Mn$.

Бачимо, що у валентній зоні 3*d*-стани Mn із спіном вниз є повністю незайнятими, тоді як стани із спіном вгору є повністю зайнятими.

Нами проаналізовано також вплив вакансій Zn і O на властивості електронного спектру «магічних» нанокластерів $(ZnO)_{34}$ і $(ZnO)_{60}$ [107]. У даній роботі було розглянуто точкові дефекти структури: вакансія цинку (V_{Zn}), вакансія кисню (V_O), антивузловий дефект цинку (Zn_O) та антивузловий дефект кисню (O_{Zn}), у різних типах ізомерів «магічних» нанокластерів $(ZnO)_{34}$ і $(ZnO)_{60}$ (рис. 3.25, рис. 3.26).

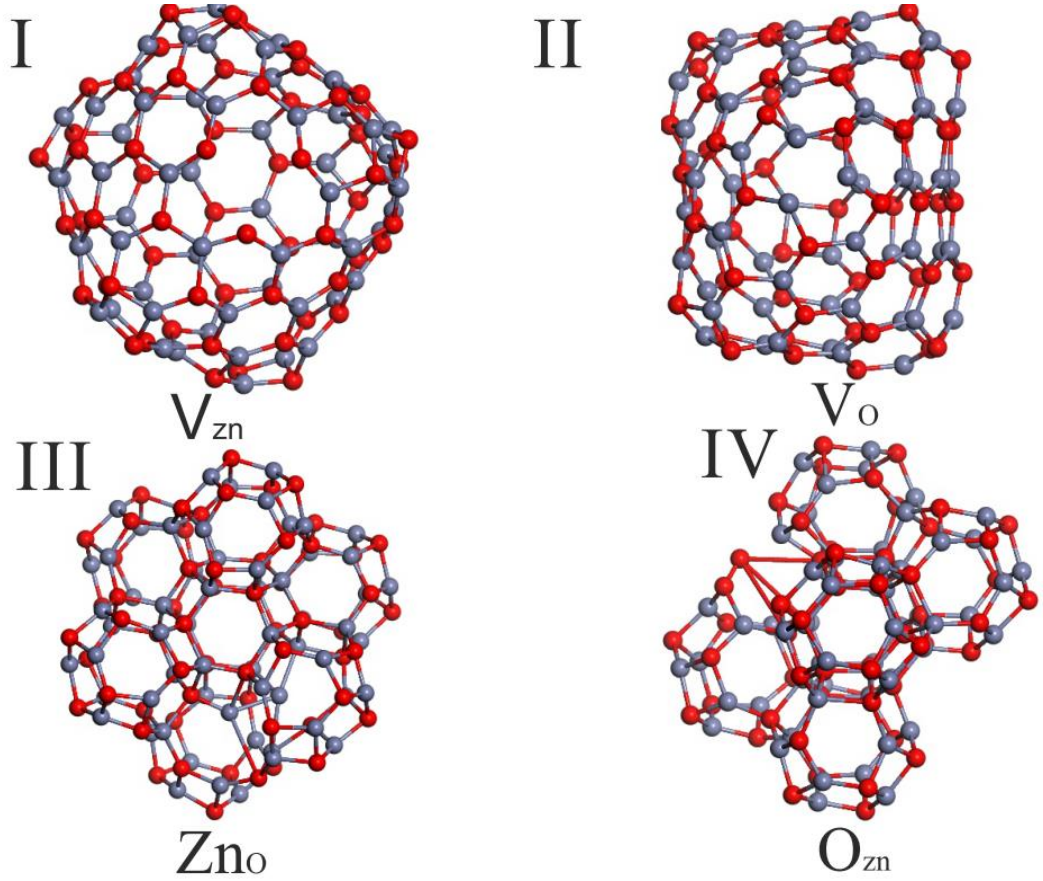


Рис. 3.25. Оптимізовані структури нанокластерів $(ZnO)_{34}$ із різними точковими дефектами.

Для кожного кластеру було проведено оптимізацію структури та проаналізовано їхню електронну структуру. Для опису обмінно-кореляційної енергії електронної підсистеми використано функціонал GGA+U.

Енергію формування дефектів обчислювали за формулою [108]

$$E^f = E^{def} - E^{ideal} - \sum \Delta n_i \mu_i \qquad (3.6)$$

де i нумерує різновиди атомів, Δn_i – різниця в кількості атомів між дефектною та ідеальною конфігураціями, μ_i – хімічний потенціал атома. Для прикладу, якщо дефектом є вакансія, то потрібно відняти від повної енергії ідеальної системи енергію даного атома, щоб створити незаповнений вузол гратки. Енергії формування були обчислені для нейтральних дефектів.

У таблицях 3.8 та 3.9 наведені значення енергії формування дефектів, значення ширини забороненої зони між заповненими і незаповненими електронними станами для нанокластерів $(ZnO)_{34}$ і $(ZnO)_{60}$.

Нижчі значення енергетичної щілини HOMO-LUMO (E_g) для нанокластерів $(ZnO)_{34}$ та $(ZnO)_{60}$ з точковими дефектами обумовлені додатковими енергетичними станами в забороненій зоні, які будуть детально описані нижче.

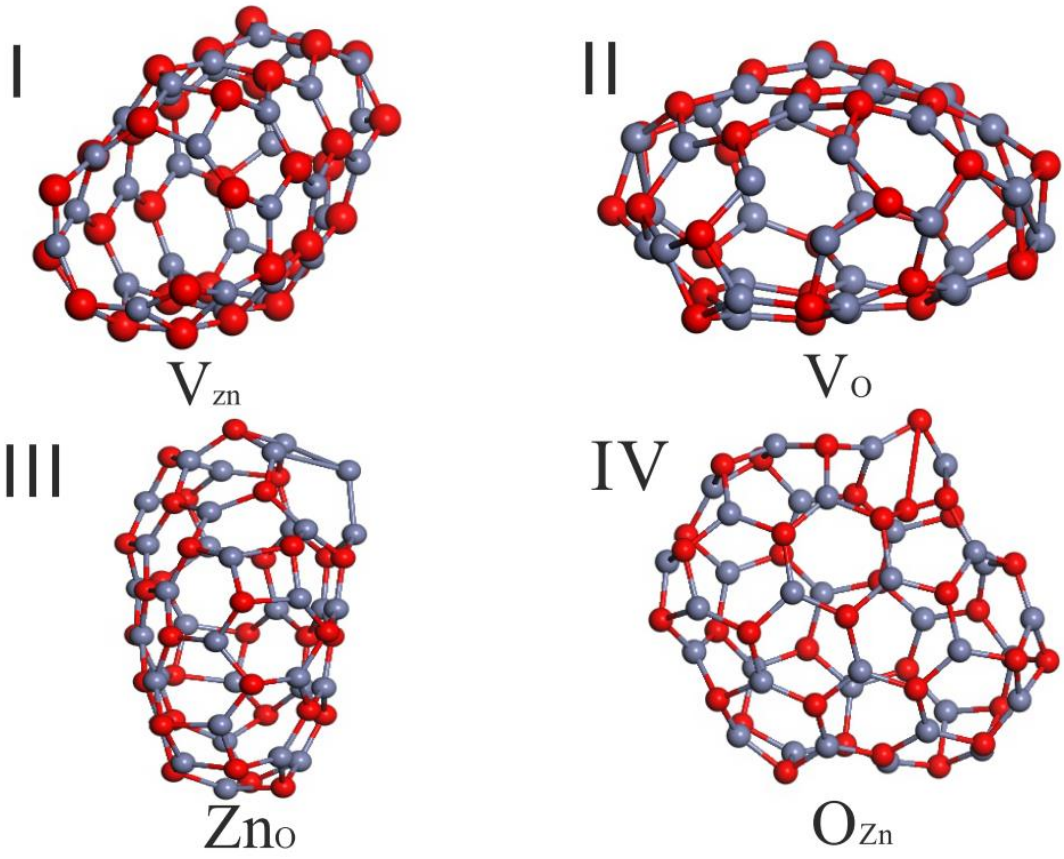


Рис. 3.26. Оптимізовані структури нанокластерів $(ZnO)_{60}$ із різними точковими дефектами.

\

Таблиця 3.8.

Значення енергії формування вакансій цинку V_{Zn} та оксигену V_O, антивузлового дефекту цинку (Zn_O) та антивузлового дефекту кисню (O_{Zn})

	E^f, eB			
Ізомер	V_{Zn}	V_O	Zn_O	O_{Zn}
$(ZnO)_{34\text{-}A}$	5,20	5,09	8,75	9,16
$(ZnO)_{34\text{-}B}$	5,07	4,93	8,51	8,87
$(ZnO)_{34\text{-}C}$	4,91	4,80	8,35	8,74
$(ZnO)_{60\text{-}S}$	5,52	4,89	9,33	9,60
$(ZnO)_{60\text{-}A}$	5,38	4,78	9,15	9,25
$(ZnO)_{60\text{-}B}$	5,31	4,71	8,97	9,08

Таблиця 3.9.

Значення енергетичної щілини HOMO-LUMO для нанокластерів $(ZnO)_{34}$ і $(ZnO)_{60}$

	E_g, eB				
Ізомер	ідеальна структура	V_{Zn}	V_O	Zn_O	O_{Zn}
$(ZnO)_{34\text{-}A}$	3,91	1,86	2,30	1,426	2,184
$(ZnO)_{34\text{-}B}$	3,72	1,74	2,13	1,238	1,951
$(ZnO)_{34\text{-}C}$	3,58	1,64	1,99	1,084	1,708
$(ZnO)_{60\text{-}S}$	3,32	1,63	2,05	1,314	1,882
$(ZnO)_{60\text{-}A}$	3,78	1,82	2,26	1,627	2,041
$(ZnO)_{60\text{-}B}$	4,15	1,95	2,39	1,967	2,358

Вакансія цинку призводить до створення частково заповнених станів у забороненій зоні поблизу вершини валентної зони. Ці стани пояснюють акцепторну поведінку даного дефекту у структурі.

Дефект V_{Zn} створює два акцепторних рівні вище вершини валентної зони з енергіями 1,2 еВ та 2 еВ, відповідно. Потрібно відзначити, що даний дефект має найнижчу енергію формування серед усіх дефектів акцепторного типу. На рис. 3.27 представлені парціальні густини станів нанокластерів «ідеальної» структури та нанокластерів із вакансією цинку. Помітно невелике зміщення усіх станів цинку в бік валентної зони, що підтверджує наш висновок про те, що вакансія цинку є глибоким акцептором. Процес оксидації для різних систем, з різними початковими умовами, відбувався по різному.

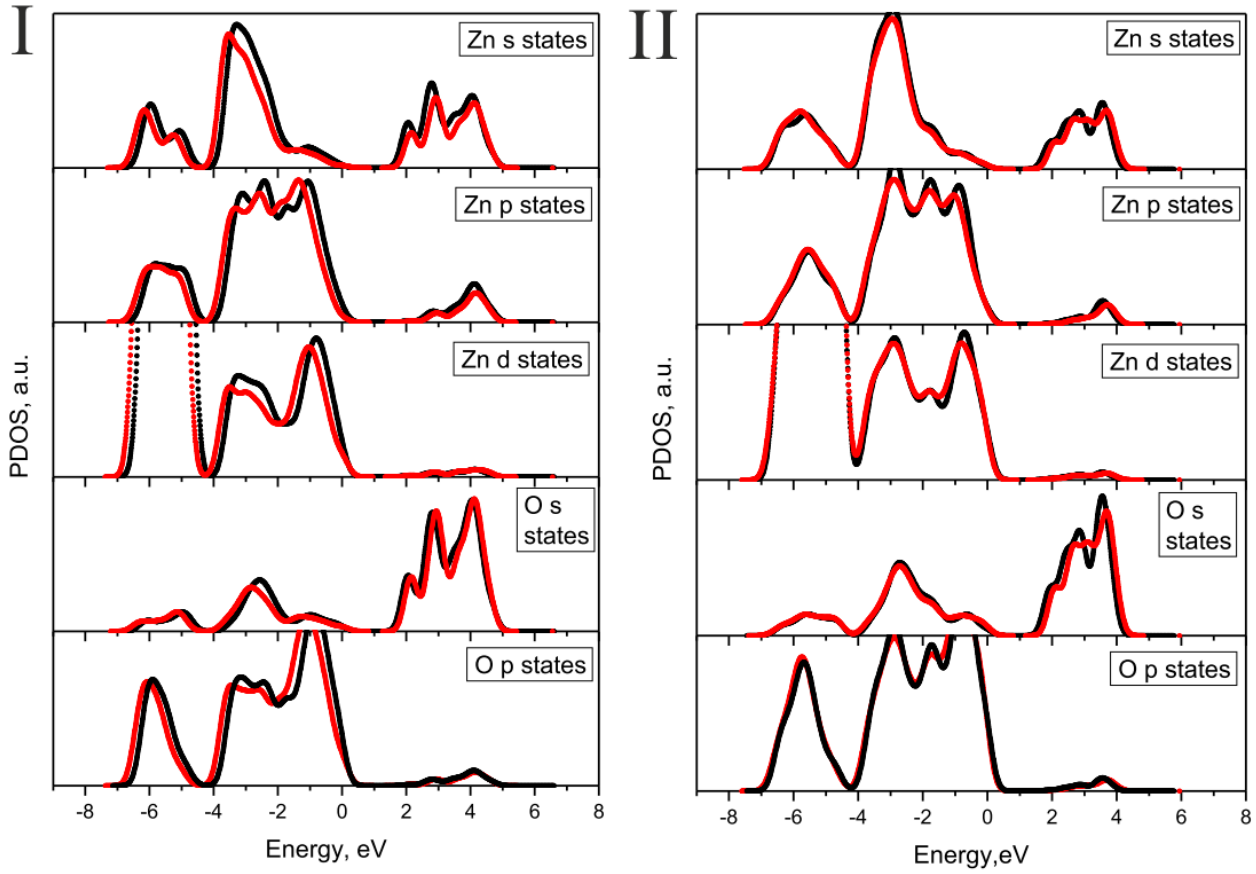


Рис. 3.27. Парціальні густини електронних станів нанокластерів $(ZnO)_{34}$ (I) та $(ZnO)_{60}$ (II) «ідеальної» структури (чорна крива) та з вакансією цинку (червона крива).

Вакансія кисню має донорний характер з найнижчою енергією формування серед усіх дефектів донорного типу. Даний дефект створює один глибокий одноелектронний стан на 1,5 еВ нижче дна зони провідності у випадку обидвох видів нанокластерів. На рис. 3.28 наведені парціальні густини станів нанокластерів «ідеальної» структури та нанокластерів з вакансією

кисню. Помітно зміщення 2*p* станів кисню в валентну зону, що підтверджує наш висновок про те, що вакансія цинку є глибоким донором. Потрібно відзначити що вакансії кисню та цинку можна розглядати як центри люмінесценції у видимій частині спектру.

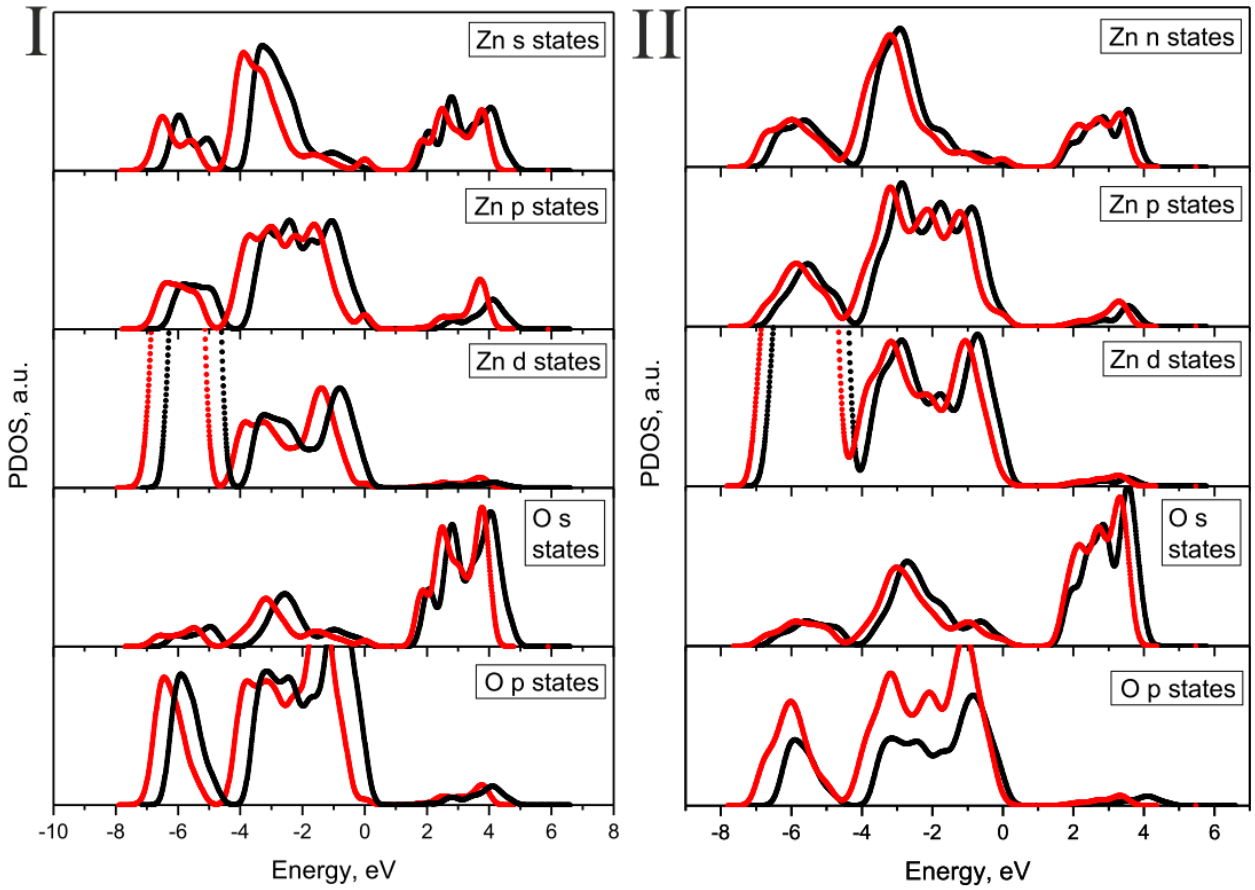


Рис. 3.28. Парціальні густини електронних станів нанокластерів $(ZnO)_{34}$ (I) та $(ZnO)_{60}$ (II) «ідеальної» структури (чорна крива) та з вакансією кисню (червона крива).

Антивузловий дефект цинку – це дефект структури, коли іон цинку знаходиться у вузлі кисню. Даний дефект створює як глибокі так і неглибокі донорні рівні у зонній структурі нанокластеру, має високу енергію формування і може трактуватись як поєднання кисневої вакансії та міжвузлового цинку. Після проведення оптимізації геометрії структури даний дефект змістився приблизно на 1 Å від вузла кисню. У нього глибокий перехідний рівень, що знаходиться нижче середини забороненої зони. У зв’язку з високою енергією

формування даний дефект є дуже рідкісним і не повинен мати серйозного впливу на оптичні властивості нанокластерів ZnO. На рис. 3.29 наведені парціальні густини електронних станів нанокластерів «ідеальної» структури та нанокластерів з антивузловим дефектом цинку.

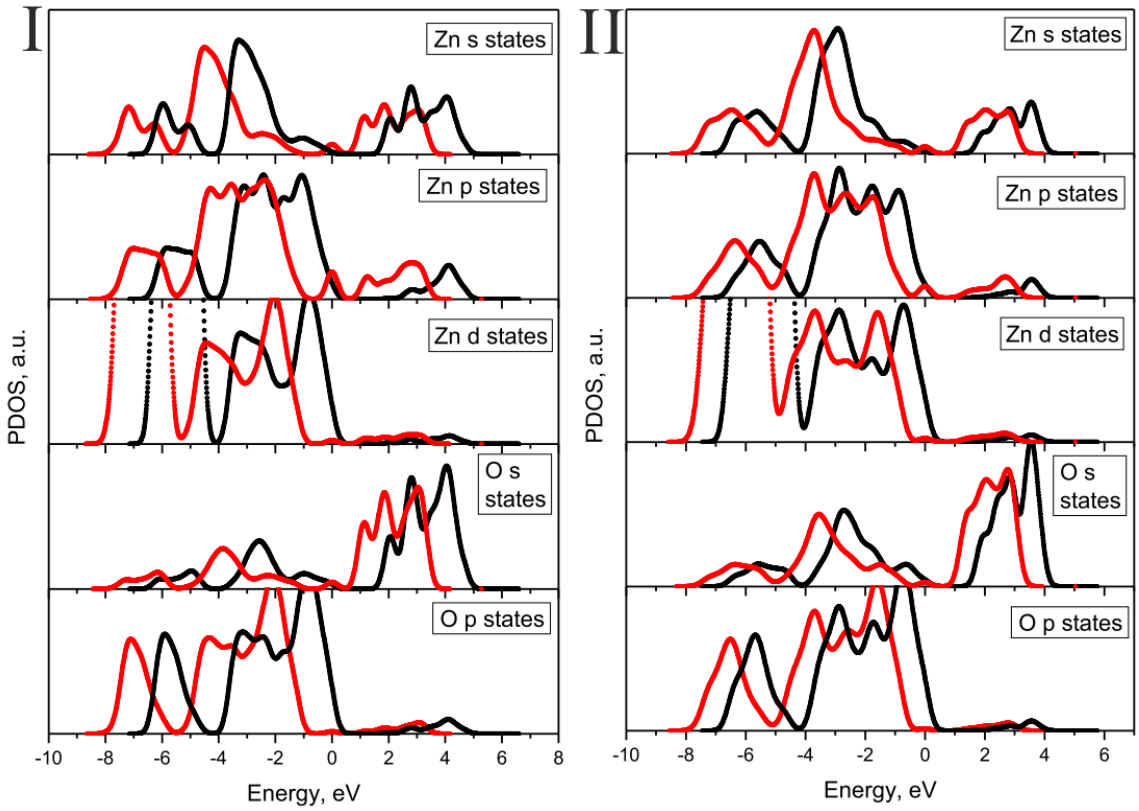


Рис. 3.29. Парціальні густини електронних станів нанокластерів $(ZnO)_{34}$ (I) та $(ZnO)_{60}$ (II) «ідеальної» структури (чорна крива) та з антивузловим дефектом цинку (червона крива).

Останнім з досліджуваних дефектів є антивузловий дефект кисню, тобто атом кисню розташований у вузлі кластера, де мав би бути атом цинку. O_{Zn} має високу енергію формування, та створює два глибоких акцепторних рівня з енергіями 1,5 еВ та 1,9 еВ, відповідно. Після релаксації геометрії нанокластера даний дефект змістився та створив зв'язок із одним зі своїх сусідів. На рис. 3.30 наведені парціальні густини станів нанокластерів «ідеальної» структури та нанокластерів з антивузловим дефектом кисню.

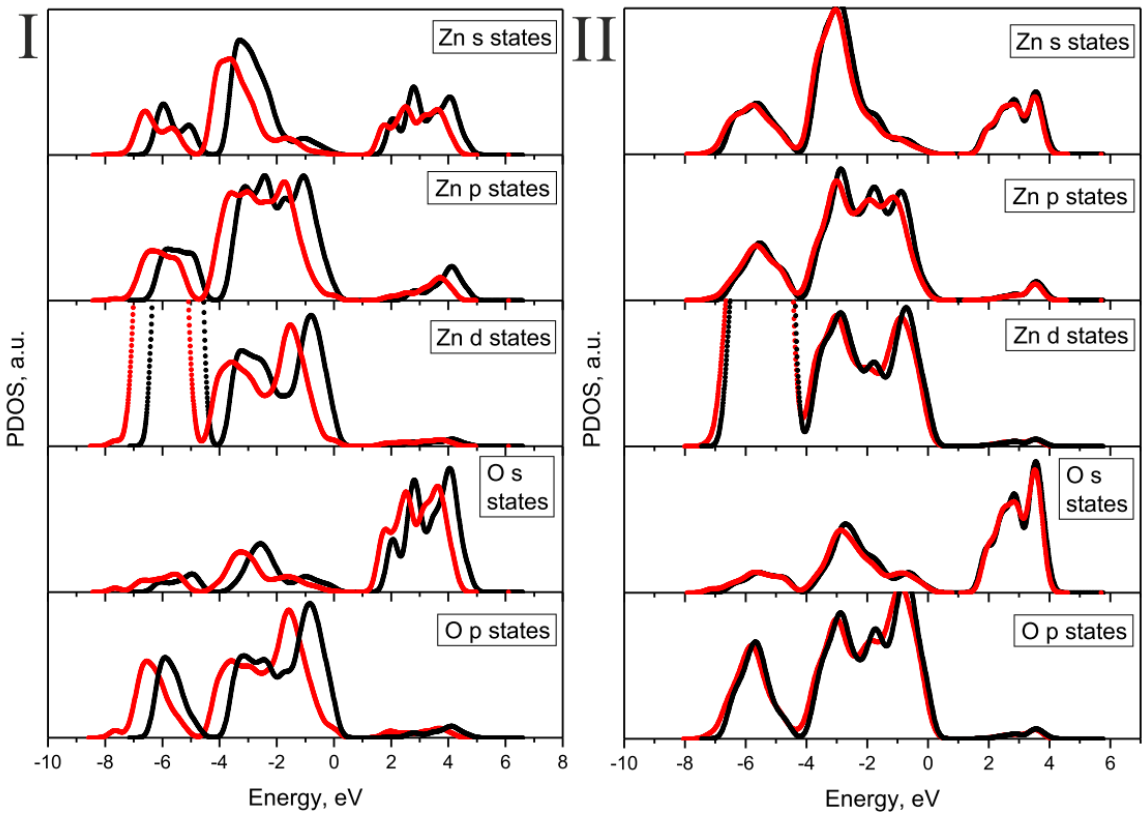


Рис. 3.30. Парціальні густини електронних станів нанокластерів $(ZnO)_{34}$ (I) та $(ZnO)_{60}$ (II) «ідеальної» структури (чорна крива) та з антивузловим дефектом кисню (червона крива).

3.4. Електронна структура нанопоруватих фаз ZnO

На підставі підходу "знизу вгору", який забезпечує надійний шлях побудови нових структур від вільних кластерів до твердих фаз, ми представляємо результати першопринципного моделювання трьох цеолітових структур (SOD, LTA, FAU) [109], в яких будівельними блоками є нанокластери $(ZnO)_{12}$ (див. п.1.6).

З метою встановлення нових властивостей нанопоруватих фаз ZnO, було розраховано їх електронні структури. На рисунку 3.31 зображено зонну діаграму фази SOD-ZnO. Цікаво, що результати показують, що всі досліджувані структури є напівпровідниками з прямою енергетичною щілиною (див. табл. 3.10), більшою, ніж у кристалах ZnO типу вюрциту.

Зростання ширини забороненої зони E_g можна зрозуміти тим, що електронні властивості (більша енергетична щілина HOMO - LUMO) окремих

будівельних блоків зберігаються у відповідній зібраній фазі. Проте, у порівнянні із високим значенням HOMO – LUMO енергетичної щілини для нанокластера $(ZnO)_{12}$ (4,25 еВ), значення ширини забороненої зони поруватих просторових структур на основі $(ZnO)_{12}$ зазнають зменшення внаслідок впливу сусідніх нанокластерів у цеолітовій структурі.

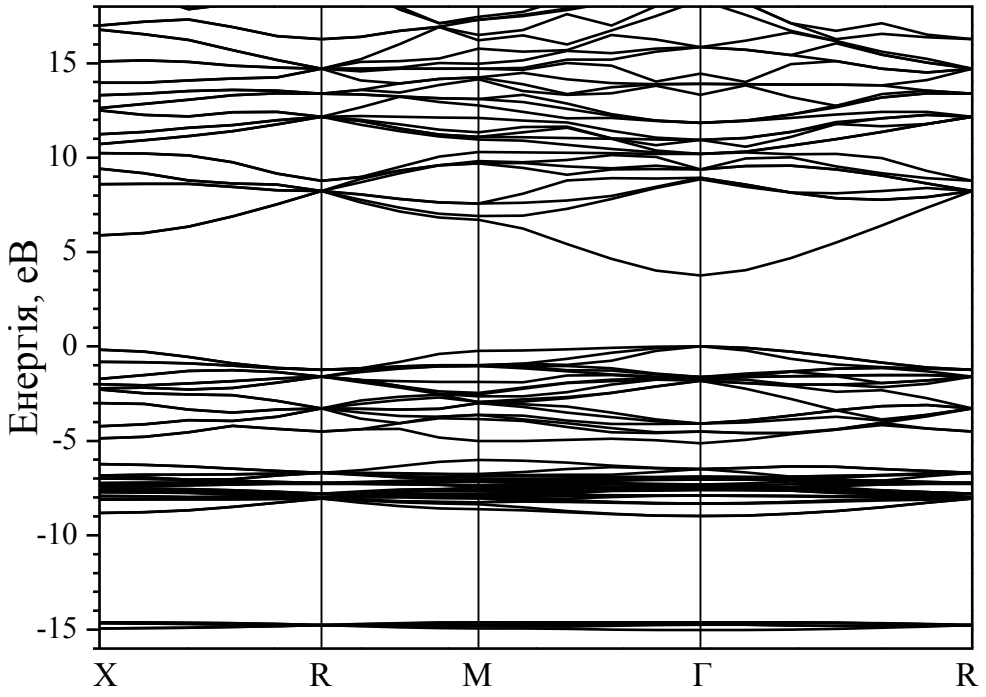


Рис.3.31. Зонна діаграми фази SOD-ZnO.

Таблиця 3.10.

Розрахункові характеристики досліджуваних фаз SOD, FAU, LTA та найпоширенішої фази ZnO вюрциту (GGA+U).

	ZnO (вюрцит)	SOD	LTA	FAU
Об'єм/ атом V,Å^3	11,9	15,69	18,97	21,93
Кількість атомів в комірці	8	12	48	48
Параметри гратки, Å	a = 3,249 c = 5,205	5,732	10,89	16,15
Повна енергія/атом, еВ	-9,06	-8,91	-8,80	-8,71
Ширина забороненої зони E_g, еВ	3,27	3,76	4,11	3,85

Фаза SOD має найнижче значення повної енергії, що вказує на те, що вона є найбільш енергетично стабільною фазою серед вивчених фаз (табл. 3.10). Далі в ряду за стабільністю стоять фази LTA і FAU.

3.5. Електронні властивості нанотрубок ZnO

З огляду на широкі перспективи використання нанотрубок в наноелектроніці, розуміння залежності електронної структури нанотрубок від їхньої довжини, діаметру, хіральності є важливою і актуальною проблемою [140, 141]. У цьому пункті ми представляємо результати першопринципних досліджень електронної структури та сенсорних властивостей одностінкових нанотрубок на основі оксиду цинку, зокрема із хіральністю (4,4) та (8,0).

Моделі одностінкових нанотрубок ZnO будувались у вигляді згортки моношару оксиду цинку так, щоб співпали два еквівалентні місця гексагональної гратки. Обчислення проводились у межах гексагональної суперкомірки 18,5×18,5×9,8 Å у випадку нанотрубки (4,4) та 19×19×11 Å для (8,0). За таких параметрів суперкомірки стінки сусідніх нанотрубок віддалені одна від одної на відстань більше 12 Å, що дозволяє нехтувати взаємодією між ними. З метою отримання рівноважних структур на поверхні потенціальної енергії, для кожної моделі проведено оптимізацію її структури.

Розгляд розподілів густини станів (рис.3.32–3.33) та зонних діаграм показує, що нанотрубки оксиду цинку (4,4) і (8,0) проявляють напівпровідникові властивості. Значення ширини забороненої зони нанотрубок (4,4) і (8,0) є більшими від значення E_g для об’ємного кристалу ZnO (обчислення в межах GGA) і становлять 1,96 та 2,01 еВ, відповідно.

Відомо, що загальною властивістю розрахунків у межах ТФГ є заниження значення ширини забороненої зони напівпровідників. Проте, таке заниження абсолютного значення ширини забороненої зони не має впливу на аналіз електронної структури у нашій роботі, оскільки ми порівнюємо різниці повної енергії чистої поверхні нанотрубок ZnO і поверхні з адсорбованими молекулами газів, використовуючи при цьому той самий метод розрахунків.

Аналіз розподіл густини станів, показує, що при зміні типу нанотрубки, тобто її хіральності та діаметру, розподіл енергетичних станів не змінюється, спостерігаємо незначне зміщення 3*d*-станів цинку в електронному спектрі нанотрубки в область нижчих енергій у порівнянні з об'ємним кристалом ZnO.

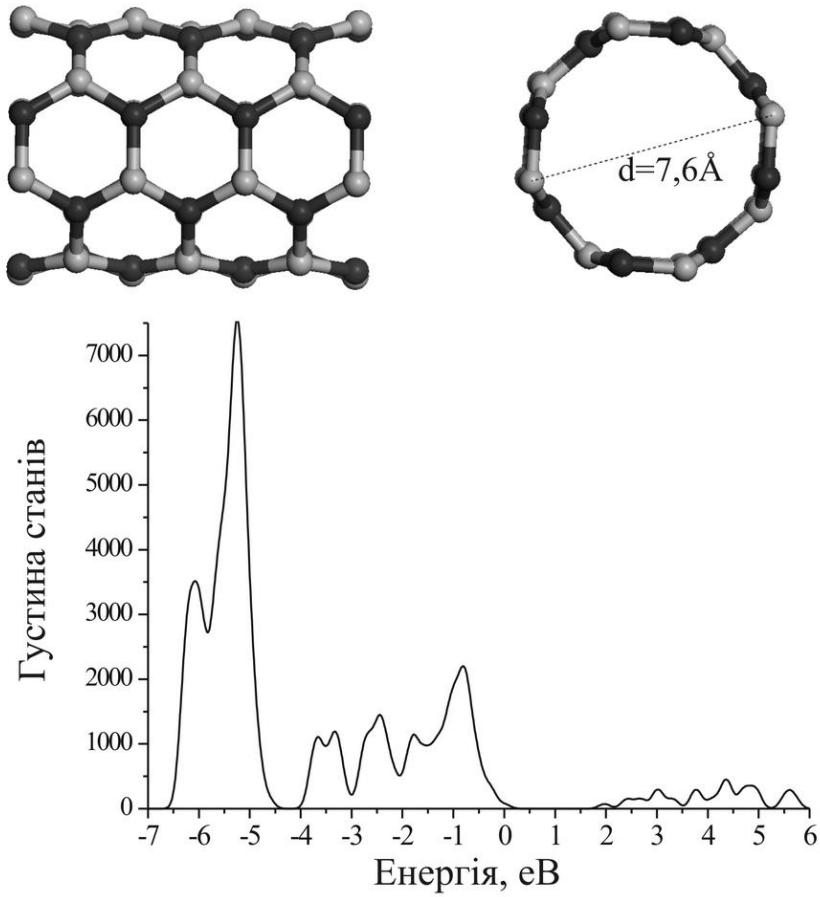


Рис.3.32. Модель структури (атоми Zn – темні кульки, атоми O – світлі кульки) та розподіл повної густини станів фрагменту нанотрубки типу (4,4).

Аналіз отриманих результатів розрахунків із використанням різних наближень обмінно-кореляційного потенціалу дозволяє стверджувати, що із використанням узагальненої градієнтної апроксимації (GGA) для опису обмінно-кореляційного потенціалу, структура валентної зони та нижні зони провідності відображаються адекватно. Для підтвердження цього, додатково проведено розрахунки електронного спектра досліджуваних нанотрубок із використанням методу GGA+U (рис. 3.34-3.35).

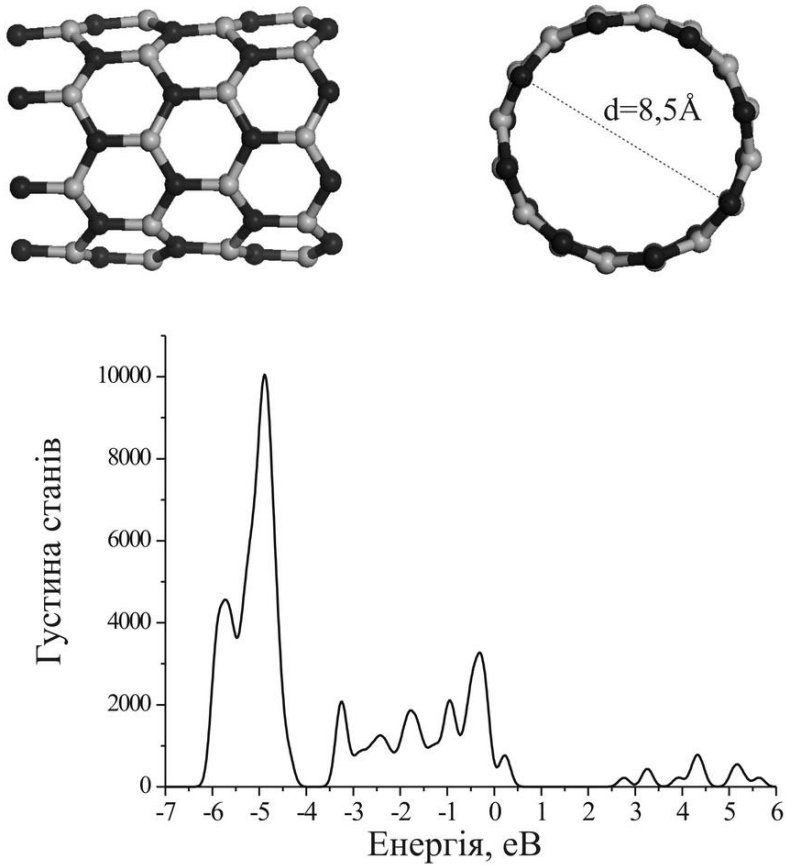


Рис.3.33. Модель структури (атоми Zn – темні кульки, атоми O – світлі кульки) та розподіл повної густини станів фрагменту нанотрубки типу (8,0).

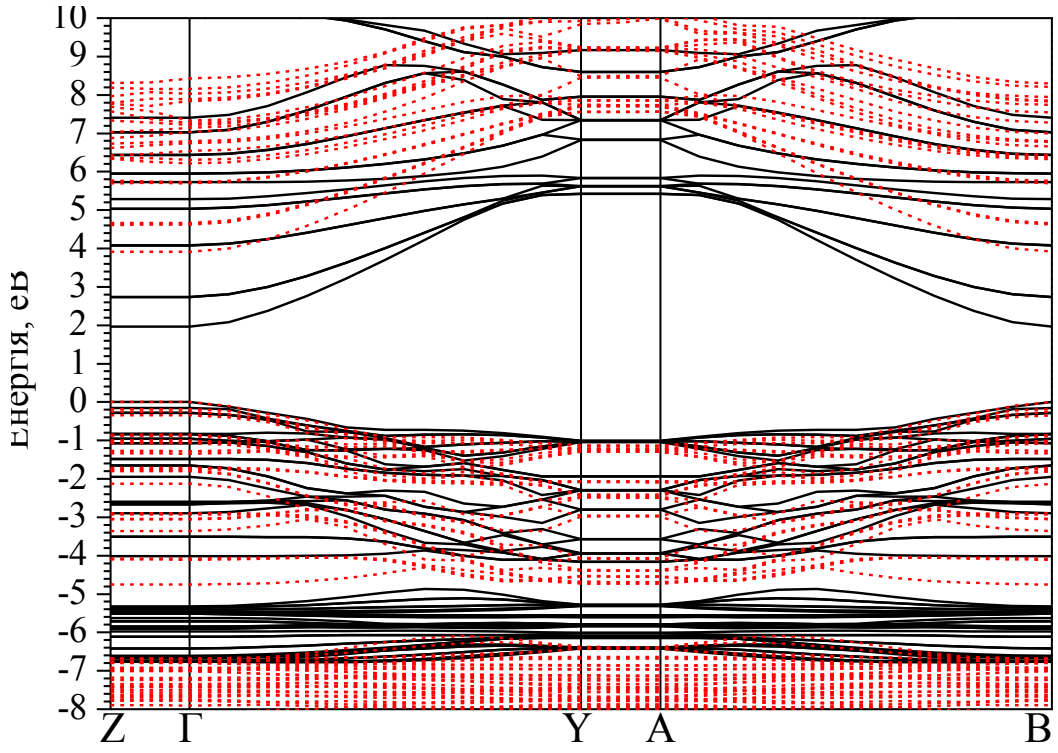


Рис. 3.34. Зонно-енергетична діаграма нанотрубки (4,4) оксиду цинку у наближенні GGA (чорні суцільні лінії) та GGA+U (червоні пунктирні лінії).

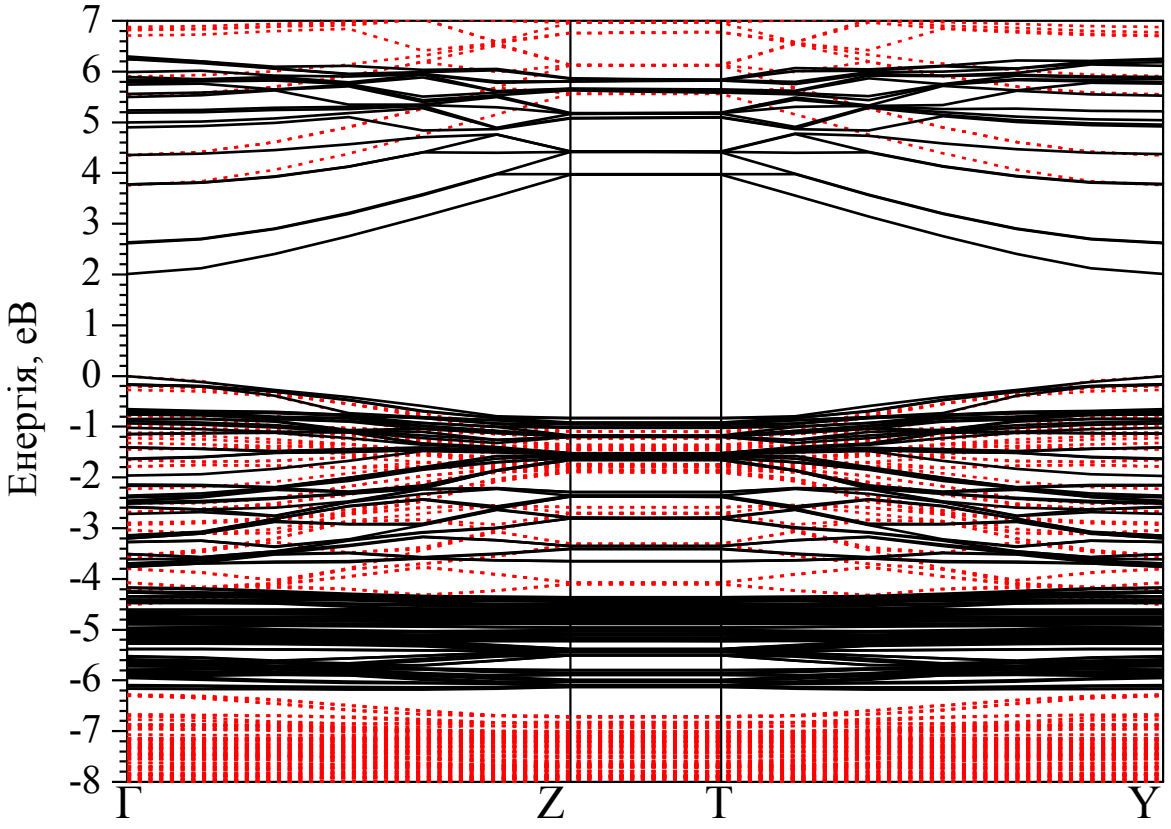


Рис. 3.35. Зонно-енергетична діаграма нанотрубки (8,0) оксиду цинку у наближенні GGA (чорні суцільні лінії) та GGA+U (червоні пунктирні лінії).

У випадку використання методу GGA+U, ширини забороненої зони нанотрубок (4,4) і (8,0) становлять 3,91 та 3,76 еВ, відповідно.

Розчинені магнітні напівпровідники (РМНП) – сполуки, що об’єднують в собі як напівпровідникові, так і магнітні властивості, які як правило, отримують у разі легування немагнітного напівпровідника невеликою кількістю атомів перехідних металів (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sc, Ti та V). РМНП на основі оксиду цинку можуть проявляти феромагнітні властивості при температурі вищій за кімнатну.

Створення РМНП нанорозмірних структур, які володіють добрими світловипромінюючими здібностями і магнітними властивостями є перспективним, так як властивості матеріалів, в тому числі і магнітні є чутливими до розмірних ефектів. Механізм їхніх змін, що мають місце в розчинених магнітних напівпровідниках – не очевидний, тому необхідно

з’ясувати, як конкретно змінюється локальна атомна структура РМНП в околі впроваджених атомів. Визначення локальної атомної структури навколо атомів перехідних металів (ПМ) важливе і для розуміння природи їхніх магнітних властивостей.

Проведені теоретичні дослідження впливу легування атомами 3*d* перехідних металів (Mn, Co, Cu) на електронну структуру одностінкових нанотрубок оксиду цинку (8,0) типу “зигзаг” [110].

Структурна модель легованої нанотрубки (8,0) містила в суперкомірці кластер $Zn_{31}(X)O_{32}$ (X = Mn, Co, Cu). Після геометричної оптимізації бачимо незначне зміщення атома ПМ назовні від поверхні нанотрубки (рис. 3.36).

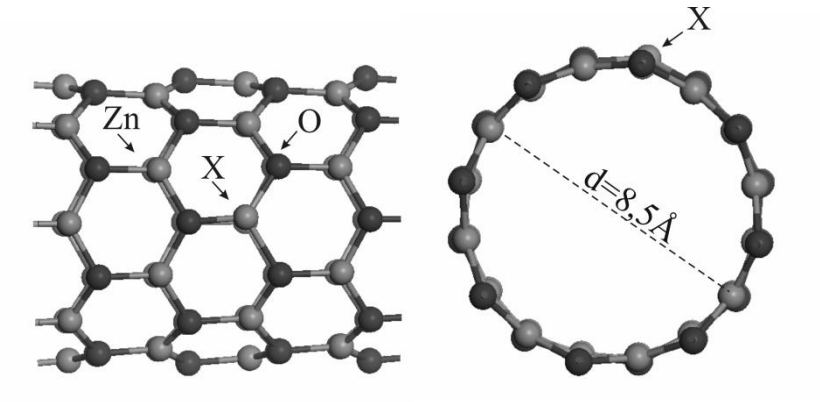


Рис. 3.36. Модель структури легованої нанотрубки типу (8,0) після оптимізації (атоми Zn – світлі кульки, атоми O – темні кульки, X – атом домішки (Mn, Co, Cu)).

Ідентичність розподілів густини станів для станів зі спіном вгору і спіном вниз нелегованих нанотрубок показує, що дані наноструктури є немагнітними системами (рис. 3.37).

З метою вивчення структурної стабільності домішкових нанотрубок обчислено зміну повної енергії ΔE (табл. 3.11) нанотрубки при входженні у її структуру домішки згідно з виразом:

$$\Delta E = E_{ЛНТ} - E_{НТ} + E_{Zn} - E_{3d}, \qquad (3.7)$$

де $E_{ЛНТ}$ – повна енергія легованої нанотрубки, $E_{НТ}$ – повна енергія нанотрубки без легуючої домішки, E_{Zn} і E_{3d} – значення хімічних потенціалів для атомів Zn та ПМ, відповідно. У таблиці 3.11 додатково наведені отримані значення магнітних моментів легованих нанотрубок та локальних магнітних

моментів домішкових атомів ПМ та найближчих до них атомів оксигену. Домішковий атом ПМ дає найбільший внесок в індукований магнітний момент легованої нанотрубки. У першій координаційній сфері атома ПМ індукуються невеликі локальні моменти внаслідок гібридизації 3*d*-орбіталей атома ПМ із 2*p*-орбіталями атомів оксигену. Тобто, домішкові атоми спричинюють феромагнітну взаємодію сусідніх до них атомів оксигену.

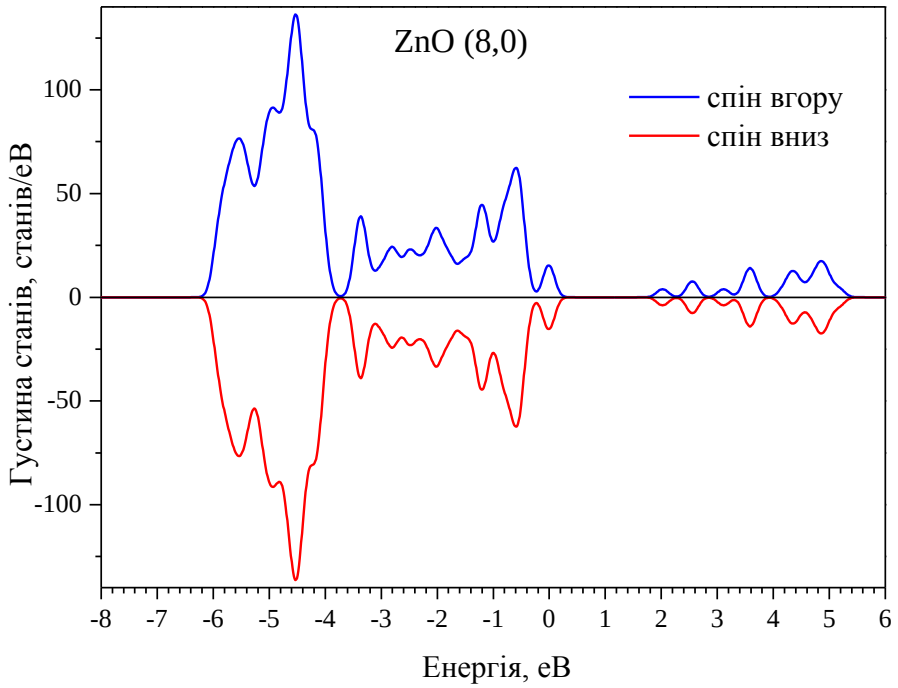


Рис. 3.37. Спін-поляризовані розподіли повної густини станів нелегованих нанотрубок (8,0).

Аналіз зображених на рис. 3.38 фрагментів зонних діаграм чистої та легованих атомами ПМ нанотрубки (8,0) ZnO та аналіз відповідних спін-поляризованих розподілів повної густини станів (рис. 3.39 а-3.41 а) вказують наявність у легованих нанотрубках спонтанного магнітного моменту, і прояв напівметалічних властивостей.

На зонній діаграмі легованої нанотрубки (8,0)+Mn (рис. 3.38 б-в) спостерігається поява двох енергетичних рівнів електронів із спіном вгору поблизу вершини валентної зони (рис. 3.38 б), які індукуються гібридизацією 3*d*- орбіталей Mn з трьома 2*p*- орбіталями O (рис. 3.38 г). Для електронного спектра, що відповідає електронним станам зі спіном вниз, рівні 3*d*- орбіталей

Mn з’являються з енергетичної відмітки 1,45 еВ, тоді як у валентному комплексі стани 3*d*- Mn практично відсутні.

Таблиця 3.11

Зміна повної енергії при легуванні нанотрубки Δ*E* (еВ), повний магнітний момент легованої нанотрубки μ (μ_B), магнітні моменти домішкового атома ПМ $\mu_{ПМ}$ (μ_B) та атомів О, які утворюють зв’язки з атомом ПМ μ_O (μ_B)

Нанотрубка	Легуючий атом	Δ*E*, еВ	μ, μ_B	$\mu_{ПМ}$, μ_B	μ_O, μ_B
(8,0)	Mn	-5,66	4,92	4,38	0,07
	Co	-3,86	2,94	2,48	0,09
	Cu	-2,50	0,97	0,54	0,08

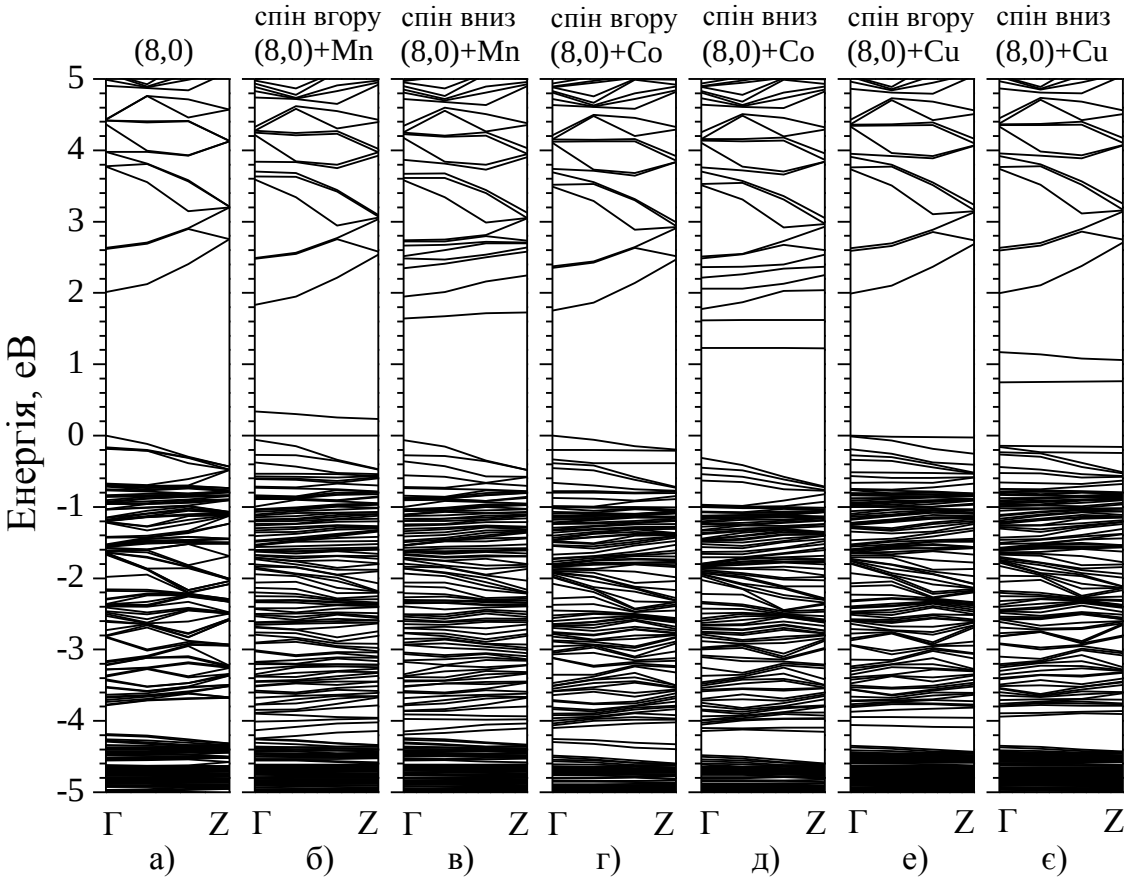


Рис. 3.38. Спін-поляризовані зонні діаграми чистої (а) та легованої атомами перехідних металів нанотрубки (8,0) (б-є).

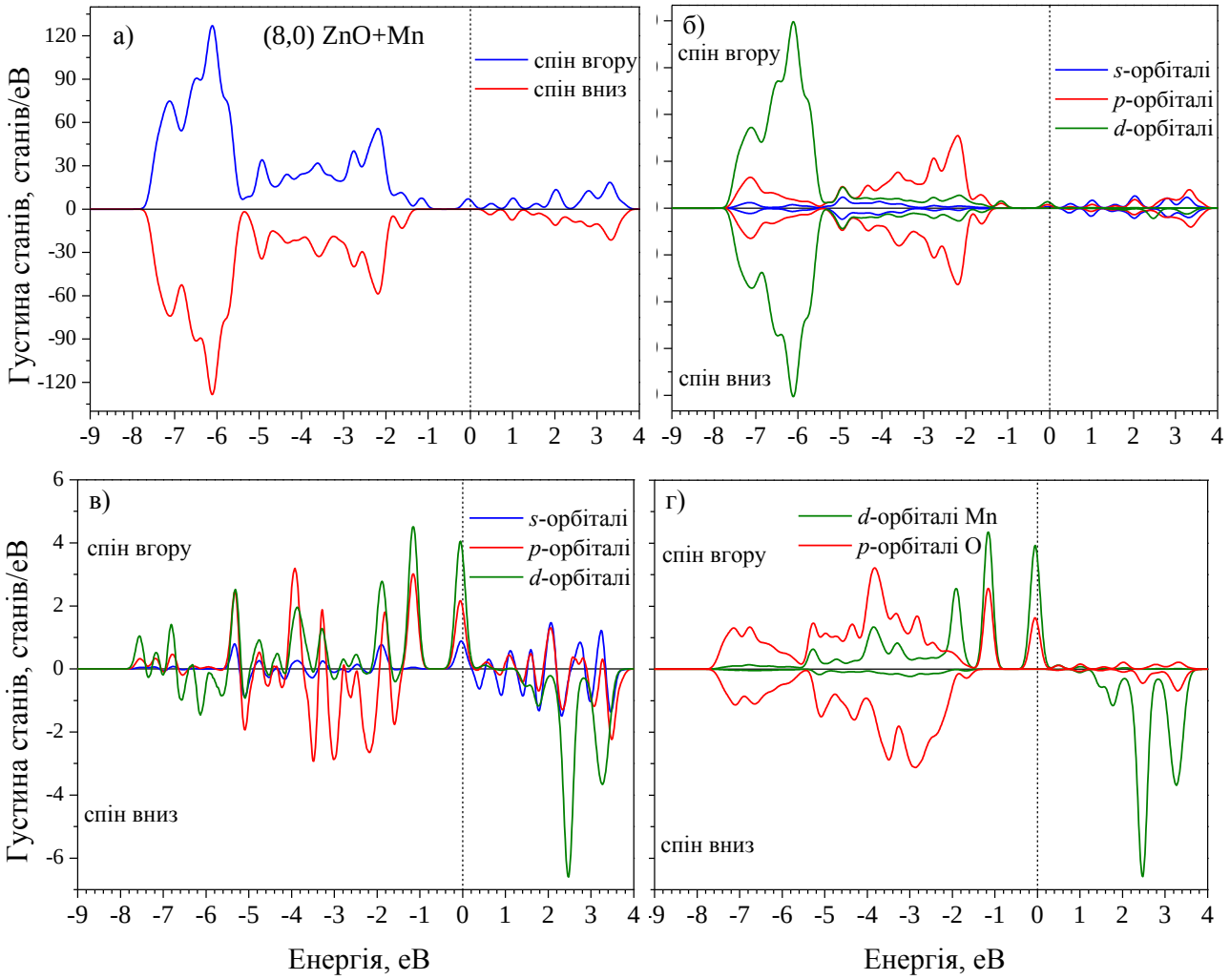


Рис. 3.39. Нанотрубка ZnO (8,0) із домішкою Mn: а) розподіли повної густини станів електронних орбіталей; б) парціальні густини станів; в) різницева густина станів між станами зі спіном вгору і спіном вниз; г) парціальні густини станів *d* – орбіталей Mn та *p*- орбіталей сусідніх із ним атомів O. Вертикальна штрихова лінія вказує положення рівня Фермі.

Фундаментальна ширина забороненої зони для легованих Mn нанотрубок (8,0) зменшується. Внески станів електронів зі спінами вгору в околі рівня Фермі значно перевищують внесок станів електронів зі спіном вниз, внаслідок чого в системі виникає спонтанний магнітний момент (рис. 3.39 в), значення якого становить 4,92 μ_B.

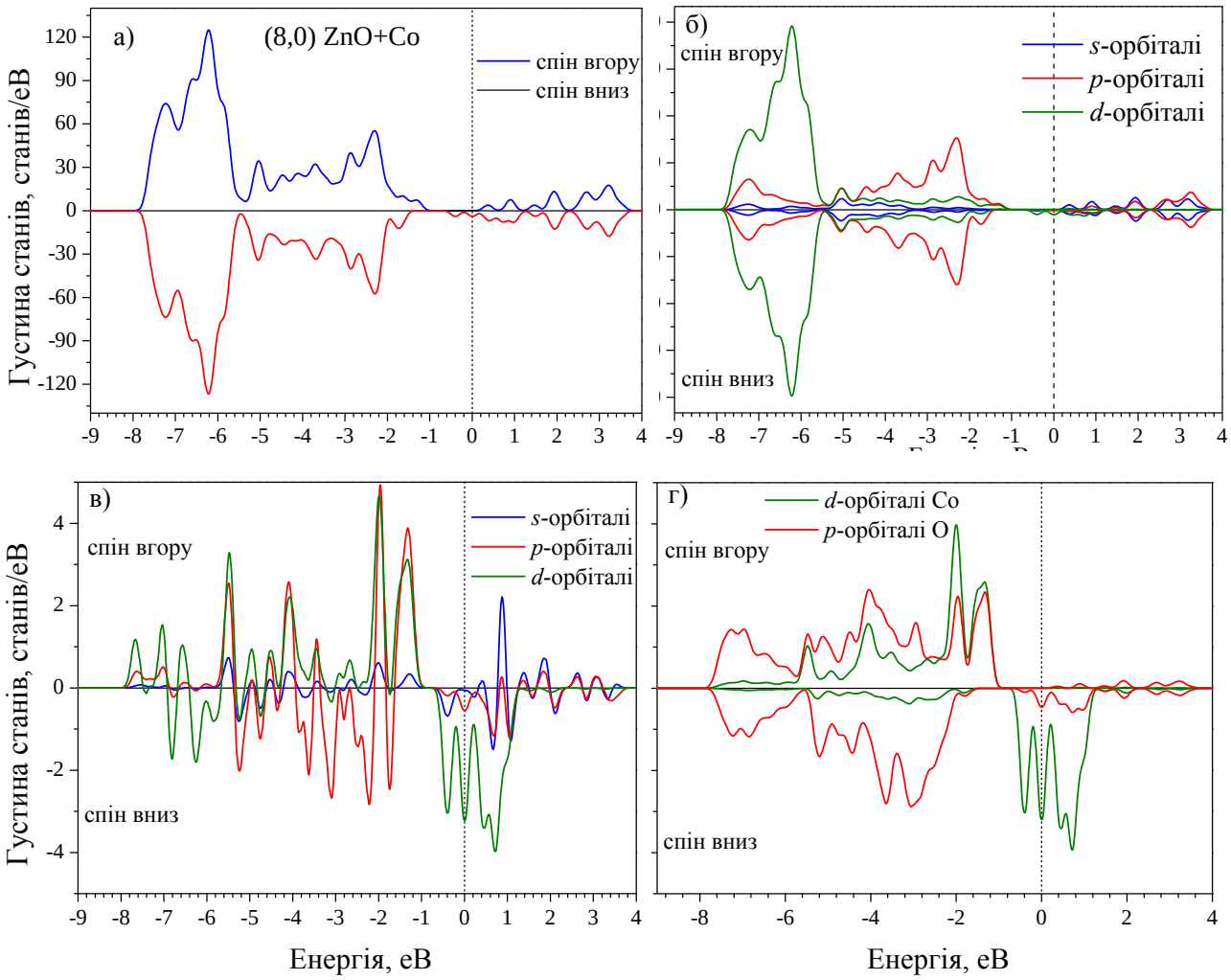


Рис. 3.40. Нанотрубка ZnO (8,0) із домішкою Co: а) розподіли повної густини станів електронних орбіталей; б) парціальні густини станів; в) різницева густина станів між станами зі спіном вгору і спіном вниз; г) парціальні густини станів *d* – орбіталей Co та *p*- орбіталей сусідніх із ним атомів O. Вертикальна штрихова лінія вказує положення рівня Фермі.

При введенні у нанотрубку (8,0) домішки Co на діаграмі електронів зі спіном вниз поблизу дна зони провідності з'являються донорні енергетичні рівні (рис. 3.40 д). Ці рівні заповнені електронами з 3*d*-орбіталей Co із незначним внеском 2*p*- станів O (рис. 3.40 г).

В електронному спектрі, що відповідає станам зі спіном вгору *d*- рівні атома Co бачимо у валентній зоні нижче на 1,2 еВ від рівня Фермі (рис. 3.40 г), тоді як 4*s*- стани Co розташовані на 0,7 еВ нижче рівня Фермі у випадку спін-вниз і на 2,2 еВ – для випадку спін-вгору.

Розгляд різницевої за спіном густини станів (рис. 3.40 в) вказує чітку асиметрію між станами зі спіном вгору, що відповідають за формування вершини валентної зони і станами спін-вниз, які формують енергетичні рівні поблизу рівня Фермі. Для станів із поляризацією спін-вгору нанотрубка ZnO (8,0)+Co виявляє напівпровідникові властивості зі шириною забороненої зони 1,77 еВ, тоді як для поляризації спін-вниз – напівметалічні властивості. При цьому, значення індукованого магнітного моменту становить 2,94 μB.

Властивості електронного спектра за легування нанотрубки (8,0) атомами Cu є подібними до легування атомами Mn, з тією відмінністю, що домішкові енергетичні рівні формуються на 0,08 еВ вище рівня Фермі у забороненій зоні для поляризації спін-вниз (рис. 3.38 є). Дані рівні подібно до інших легованих нанотрубок походять від гібридизації 3*d*- орбіталей Cu з 2*p*- орбіталями O (рис. 3.41 г). У забороненій зоні для поляризації спін-вгору домішковий рівень з'являється на 0,04 еВ вище вершини валентної зони (рис. 3.41 е), тоді як дно зони провідності опускається всього на 0,02 еВ у порівнянні з чистою нанотрубкою.

Для поляризації спін-вгору нанотрубка ZnO (8,0) з домішкою Cu залишається напівпровідником (E_g = 1,99 еВ), а для поляризації спін-вниз проявляє електронну провідність.

В околі рівня Фермі внески станів електронів зі спіном вгору незначно перевищують внесок станів електронів зі спіном вниз, внаслідок чого в системі виникає спонтанний магнітний момент, значення якого становить всього 0,97 μB.

Отримані результати демонструють прояв у легованих атомами Mn, Co та Cu нанотрубок ZnO напівметалічних та магнітних властивостей зі 100% поляризацією спіну [110].

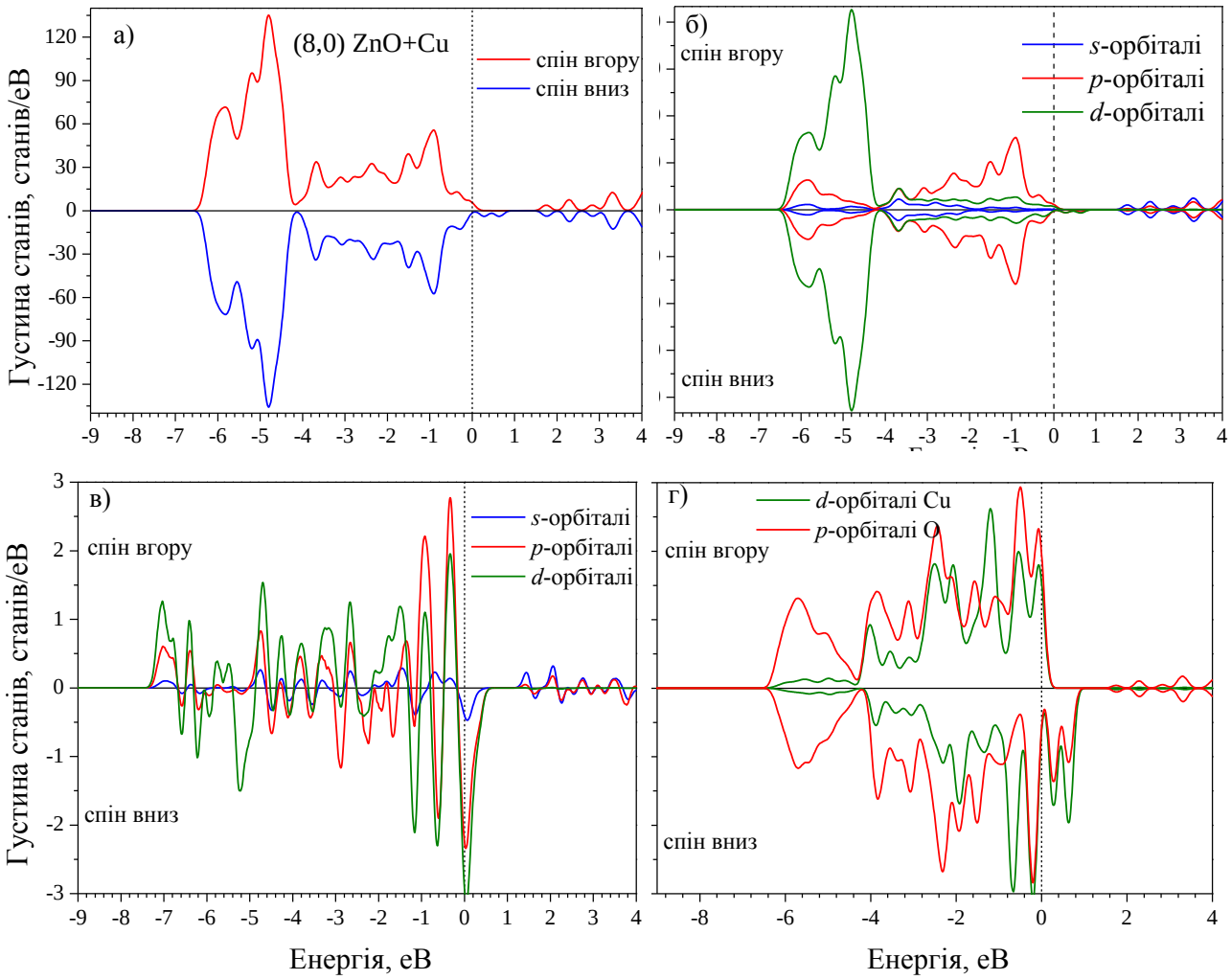


Рис. 3.41. Нанотрубка ZnO (8,0) із домішкою Cu: а) розподіли повної густини станів електронних орбіталей; б) парціальні густини станів; в) різницева густина станів між станами зі спіном вгору і спіном вниз; г) парціальні густини станів *d* – орбіталей Cu та *p*- орбіталей сусідніх із ним атомів O. Вертикальна штрихова лінія вказує положення рівня Фермі.

Отже, наноструктури оксиду цинку із домішками 3*d* перехідних металів показують перспективу застосування як матеріали для нових магнітних напівпровідників, що можуть бути використані у приладах спінтроніки.

У третьому розділі приведено результати теоретичних досліджень у межах теорії функціонала електронної густини параметрів з градієнтною апроксимацією GGA та GGA+U при описі обмінно-кореляційного потенціалу міжелектронної взаємодії, енергетичного спектра малих кластерів $(ZnO)_n$.

Встановлено, що із зростанням кількості формульних одиниць *n* енергетично вигіднішою у малих кластерах $(ZnO)_n$ стає стабілізація від кільцевих до фулереноподібних структур, які містять чотирикутні і шестикутні грані та усі атоми володіють координаційним числом рівним трьом. Розміри кластерів залежать від *n*: кільцеві структури (*n* = 2-7) мають діаметр менше 0,8 нм, фулереноподібні – менше 1,2 нм; із ростом числа *n* довжина зв'язку Zn-O зменшується від 1,892 до 1,742 Å, а енергія зв'язку кластера і величина енергетичної щілини HOMO-LUMO зростає.

Встановлено структурні властивості кластерів $(ZnO)_n$ *n* = 12, 34, 60 які показали збільшену поширеність у мас-спектрі продуктів лазерної абляції оксиду цинку. Провели дослідження моделей, що пояснюють особливу стабільність цих кластерів:

- $(ZnO)_{12}$ – найменший об'ємний кластер, який задовольняє правилу ізольованих чотирикутників, що служить критерієм його стабільності;
- для $(ZnO)_{34}$ найбільш енергетично вигідними є фулереноподібні порожнисті структури;
- для $(ZnO)_{60}$ найбільш енергетично вигідною виявилась структура типу цеолітової гратки (содаліт), складеної із восьми кластерів $(ZnO)_{12}$, які мають спільні чотирикутні грані.

Проведено дослідження властивостей електронного спектра кластерів ZnO із точковими дефектами. Одержані значення енергій формування дефектів, ширини забороненої зони та розподілів парціальних густин станів для кожного із кластерів та встановлено вплив дефектів на електронні властивості нанокластерів оксиду цинку. Встановлено, що серед досліджуваних дефектів найбільш енергетично вигідними є вакансії цинку та кисню. Дослідження електронної структури кластерів $(ZnO)_{12}$ легованих атомами перехідних металів (Mn, Co, Cu) показали, що внаслідок гібридизації 2*p*-оболонки атомів кисню із 3*d*-станами атомів перехідних металів домішкові нанокластери володіють великими магнітними моментами. У випадку легування кластера двома атомами домішки спостерігається їхнє антиферомагнітне впорядкування, яке

змінюється на феромагнітне за присутності дефектів у кластері. Ширина забороненої зони домішкових кластерів зменшується за рахунок *p-d* гібридизації орбіталей домішкового атома з орбіталями атома кисню, і, відповідно, край фундаментального поглинання зсувається у видиму області спектру.

На підставі підходу "знизу вгору", проведено моделювання трьох цеолітових структур (SOD, LTA, FAU), в яких будівельними блоками є нанокластери $(ZnO)_{12}$. Доведено структурну стабільність таких нанопоруватих фаз та встановлено параметри їхнього електронного спектра.

Досліджено структурні та електронні властивості модельних одностінкових нанотрубок ZnO типу (4, 4) та (8, 0) ідеальної структури . Встановлено, що на відміну від аналогічних вуглецевих нанотрубок усі досліджені нанотрубки оксиду цинку є напівпровідниками. Ширина забороненої зони нанотрубок ZnO є більшою у порівнянні з шириною забороненої зони об'ємного кристалу ZnO. Нелеговані нанотрубки ZnO є немагнітними напівпровідниковими системами, тоді як нанотрубки із домішками володіють великими магнітними моментами, які виникають внаслідок гібридизації електронних оболонок атомів кисню (2*p*-оболонки) із 3*d*-станами атомів перехідних металів. Найбільший магнітний момент проявляється для нанотрубок (8, 0) легованих атомами Mn (4,92 μB). Леговані нанотрубки ZnO є напівметалами із магнітними властивостями, які не залежать від хіральності нанотрубок. Наноструктури оксиду цинку леговані домішками 3*d* перехідних металів є перспективними матеріалами для нових магнітних напівпровідників, що можуть бути використані у приладах спінтроніки.

Література до розділу:

45, 62, 63, 90-100, 104-110, 132-141.

РОЗДІЛ 4.
ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОПОРОШКОВИХ МЕТАЛООКСИДІВ У ГАЗАХ

4.1. Електронні властивості кластерів $Zn_{12}O_{12}$ при адсорбції газів

У даному пункті розділу представлено результати першопринципних теоретичних досліджень в межах ТФГ взаємодії молекул різних газів (кисню O_2, водяної пари H_2O, чадного газу CO, аміаку NH_3, метанолу CH_3OH, етанолу C_2H_5OH і ацетону C_3H_6O) з нуль-мірними наноструктурами на основі оксиду цинку, а саме нанокластерами $Zn_{12}O_{12}$.

Для структурних моделей проведено оптимізацію геометрії, а потім на поверхню додавались молекули різних газів. Геометричні параметри системи нанокластер-адсорбат (положення атомів) знову оптимізувались. Критерієм збіжності релаксаційної процедури слугувало значення величини сил, які діють на атоми менше за 0,05 еВ/Å.

Для кожного типу молекул адсорбату на поверхні кластерів розглянуто різні можливі варіанти розташування молекул над поверхнею (над атомами Zn і O, над зв'язком Zn–O) та різний характер адсорбції: фізичну адсорбцію, хемісорбцію і молекулярну хемісорбцію. Молекулярна хемісорбція характеризується слабким перенесенням заряду між адсорбованою молекулою і поверхнею адсорбента, і займає проміжну нішу між фізичною адсорбцією і хемісорбцією.

Значення енергії адсорбції молекул газу на поверхні нанокластера $Zn_{12}O_{12}$ обчислювали за таким виразом [111]:

$$E_{ad} = E_{nm} - (E_n + E_m), \qquad (4.1)$$

де E_n і E_m – повні енергії поверхні нанокластера $Zn_{12}O_{12}$ без молекул і вільної молекули газу, а E_{nm} – повна енергія системи нанокластер-адсорбат. Більш енергетично вигідна конфігурація системи володіє вищим за модулем значенням енергії адсорбції.

Тип адсорбції визначався аналізом розподілів густини електронних станів і просторовим виглядом найвищої заповненої молекулярної орбіталі (HOMO) і

найнижчої незаповненої молекулярної орбіталі (LUMO) молекул адсорбату. Для встановлення характеру адсорбції розглянуто два механізми перенесення заряду: а) перенесення заряду виникає в залежності від відносного розташування на розподілі густини станів системи HOMO- і LUMO-орбіталей адсорбату. Зокрема, якщо HOMO лежить вище рівня Фермі нанокластера, то заряд переноситься до адсорбованої молекули; б) перенесення заряду між адсорбованою молекулою і поверхнею кластера ZnO визначається гібридизацією молекулярних HOMO- і LUMO-орбіталей із кластерними електронними орбіталями.

Проведений опис взаємодії молекул із поверхнею нанокластера $Zn_{12}O_{12}$ за ступінню зростання комплексності механізму переносу заряду. У таблиці 4.1. наведено отримані значення енергії адсорбції E_{ad} (еВ), енергетичної щілини HOMO-LUMO системи молекула–нанокластер $Zn_{12}O_{12}$ E_g (еВ), перенесення заряду Δq (е) та довжини зв'язку між атомом молекули і атомом поверхні нанокластера d (Å) для конфігурацій системи молекула–нанокластер $Zn_{12}O_{12}$ із найвищою енергією зв'язку.

Таблиця 4.1.

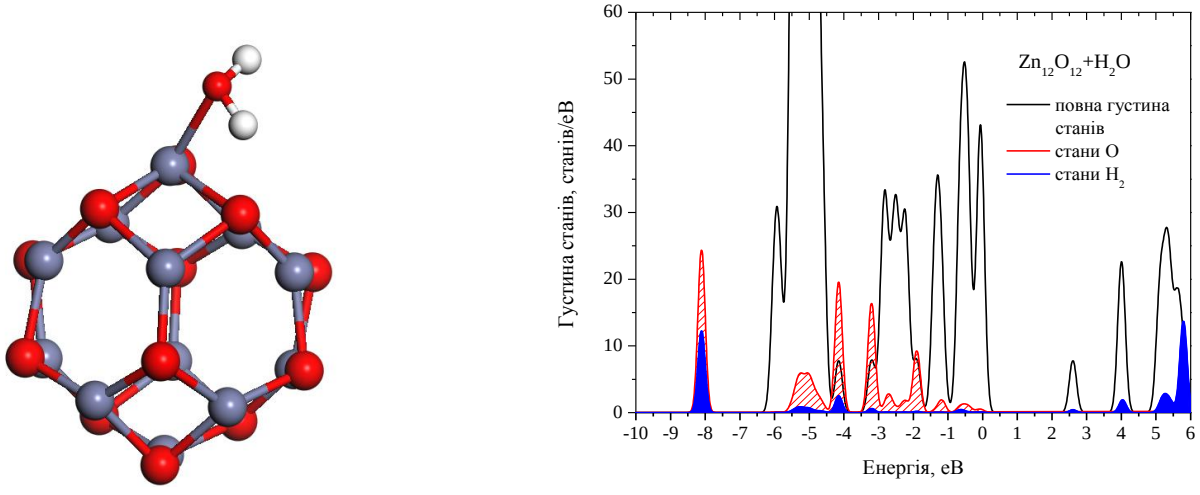
Енергія адсорбції E_{ad} (еВ) , ширина енергетичної щілини HOMO-LUMO E_g (еВ), перенесення заряду Δq (е) та довжина зв'язку d (Å) від адсорбованих молекул до поверхні нанокластера $Zn_{12}O_{12}$

	E_{ad} (еВ)	E_g (еВ)	Δq (е)	d (Å)
ZnO		2.606		
H_2O	-0.8	2.612	0.101	2.18
NH_3	-1.11	2.588	0.233	2.13
CO	-0.38	2.570	0.050	2.23
O_2	-0.28	2,293	-0,152	2.20
NO_2 (1)	-0.25	2.328	-0.204	2.12
NO_2 (2)	-0.31	2.367	-0.180	2.27
NO_2 (3)	-0.37	2.288	-0.190	2.12
NO_2 (4)	-0.40	2.299	-0.212	2.12
C_2H_5OH	-0.78	2.591	0.126	2.16
CH_3OH	-0.74	2.595	0.113	2.17
C_3H_6O	-0.76	2.594	0.120	2.14

У разі адсорбції молекул газів на поверхні кластера змінюється його локальна геометрична структура у місці зв'язку [112]. У випадку адсорбції молекули H_2O її HOMO-орбіталь повністю локалізується на атомі оксигену, у той час як LUMO-орбіталь – на атомах гідрогену. Завдяки невеликому змішуванню із електронними станами нанокластера вище рівня Фермі HOMO-орбіталь відіграє визначальну роль у перенесенні заряду (рис. 4.1).

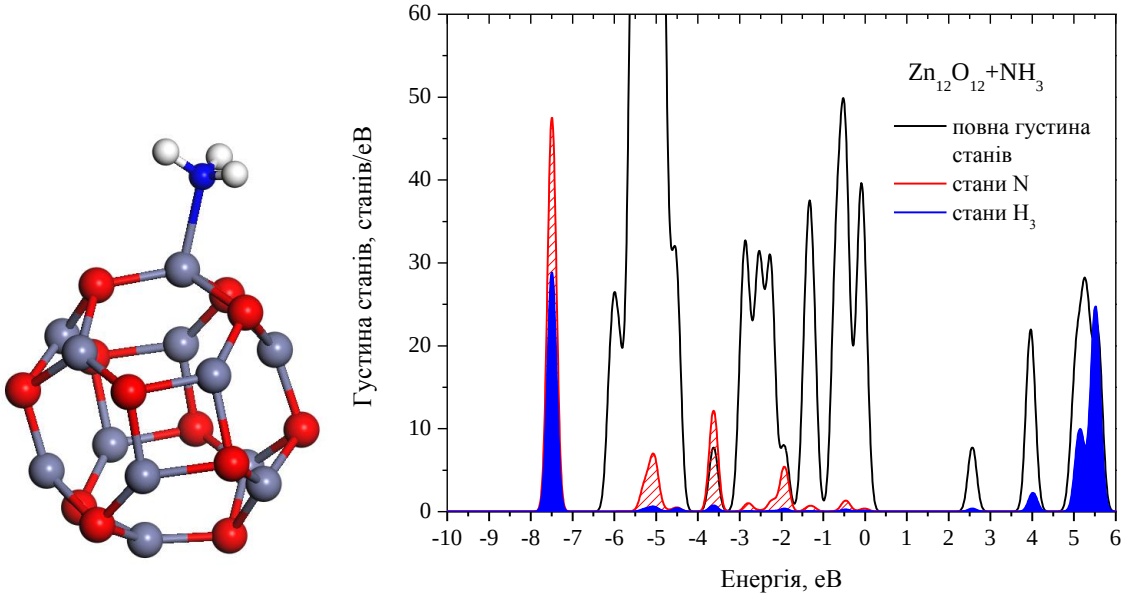
Для станів, які знаходяться нижче рівня Фермі спостерігається також сильніша гібридизація, проте вона не викликає перенесення заряду, оскільки усі ці стани є заповненими. Встановлено, що молекула H_2O є донором носіїв заряду, підвищуючи провідність системи.

У разі адсорбції молекул аміаку NH_3 ситуація є подібною. Молекули аміаку адсорбуються за типом молекулярної хемісорбції на поверхні нанокластерів і стають донорами носіїв заряду (рис. 4.2). HOMO є єдиною орбіталлю, яка зазнає суттєвого перекриття із станами кластера поблизу рівня Фермі. Аналіз заселеності орбіталей за Малікеном вказує, що іони нітрогену втрачають заряд (Δq_N = 0.249), тоді як атоми гідрогену практично не змінюють заряду.



а б

Рис. 4.1. Модель адсорбції молекул H_2O на поверхні нанокластера $Zn_{12}O_{12}$ (а), парціальні розподіли густини станів іонів молекули H_2O в оптимізованій системі нанокластер-адсорбат (чисельні значення густини станів для іонів O та H помножені на 5) (б).

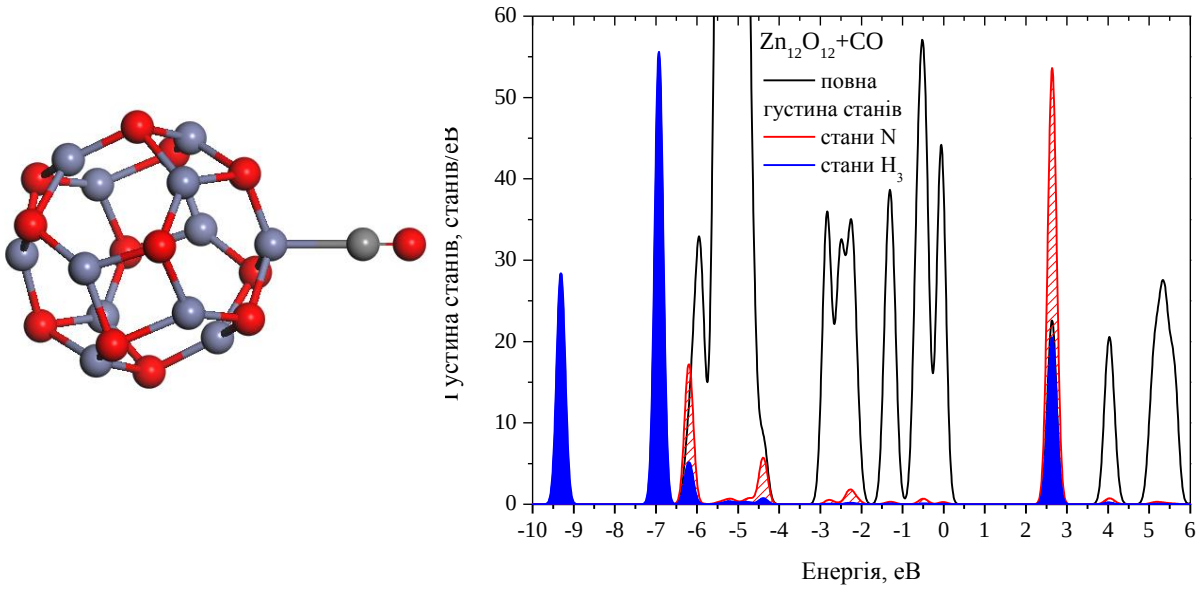


а б

Рис. 4.2. Модель адсорбції молекул NH_3 на поверхні нанокластера $Zn_{12}O_{12}$ (а), парціальні розподіли густини густини станів іонів молекули NH_3 в оптимізованій системі нанокластер-адсорбат (чисельні значення густини станів для іонів N та H помножені на 5) (б).

Стабільною конфігурацією адсорбції молекули чадного газу (CO) є конфігурація із зв'язуванням атома вуглецю із атомом цинку (рис. 4.3), тоді як інші конфігурації є значно менш енергетично вигідними або нестабільними. У разі адсорбції CO величина донорного перенесення заряду суттєво залежить від орієнтації молекули відносно поверхні нанокластера, яка виникає внаслідок різного ступеня перекриття 5σ HOMO орбіталей молекули CO із станами ZnO. Варто відзначити, що LUMO 2π-орбіталь відіграє визначальну роль у типі зв'язування молекул CO із сенсорною поверхнею нанокластера, оскільки її енергетичне розташування є ближчим до рівня Фермі, ніж у HOMO-орбіталі (рис. 4.3).

Літературні дані показують, що довжина зв'язку для вільної молекули CO^+ становить 1.115 Å, а у випадку CO – 1.128 Å [101]. Тому, зменшення довжини зв'язку C-O від 1.141 Å для оптимізованої вільної молекули до 1.136 Å – для адсорбованої молекули CO є іншим підтвердженням донорного характеру зв'язування молекули CO із поверхнею ZnO.



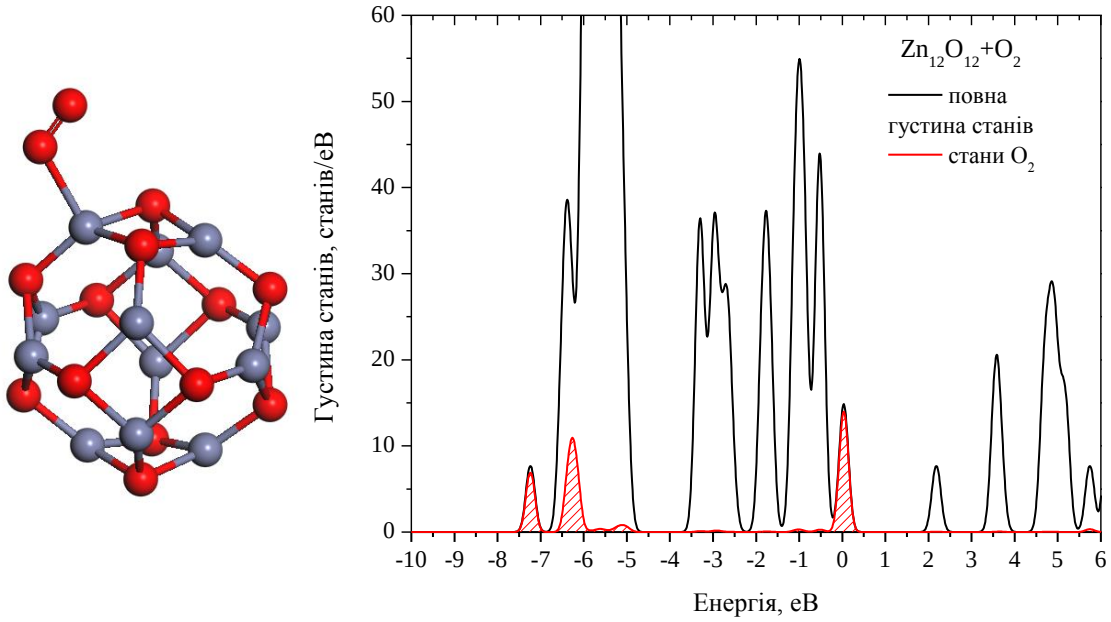
а б

Рис. 4.3 Модель адсорбції молекули CO на поверхні нанокластера $Zn_{12}O_{12}$ (а), парціальні розподіли густини станів іонів молекули CO в оптимізованій системі нанокластер-адсорбат (чисельні значення густини станів для іонів C та O помножені на 5) (б).

Донорний тип перенесення заряду узгоджується із експериментальними даними, згідно з якими концентрація електронів у наноструктурах оксиду цинку *n*-типу зростає під впливом парів H_2O, NH_3 [102] і CO [113, 142].

Взаємодія молекулярного кисню із поверхнею нанокластера на основі ZnO відбувається за типом фізичної адсорбції. Значення довжини міжатомного зв'язку у вільній молекулі становить 1.226 Å, а в адсорбованій на поверхні після оптимізації – 1.255 Å.

У разі взаємодії молекул O_2 із поверхнею нанокластера індукуються акцепторні домішкові стани вище рівня Фермі (рис. 4.4), що свідчить про перенесення електронів від нанокластера до O_2. Акцепторний характер перенесення заряду нанокластер → молекула O_2 підтверджують експериментальні дослідження сенсорних властивостей нанодротин [103, 143] та нанопорошків ZnO [88].



а б

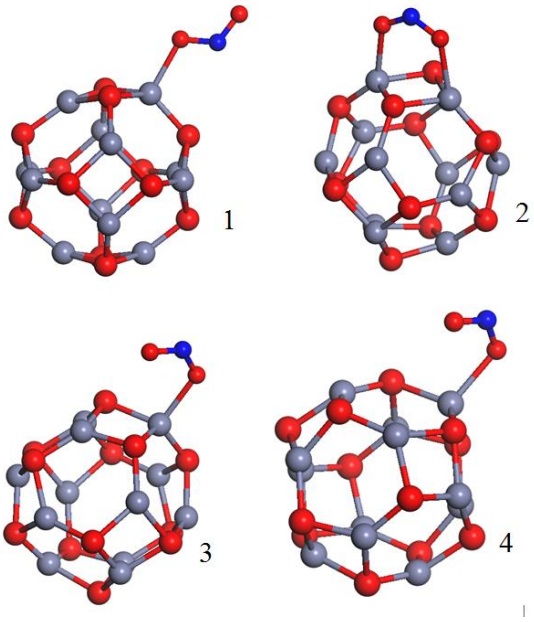
Рис. 4.4. Оптимізована структурна модель взаємодії молекули O_2 із поверхнею нанокластера $Zn_{12}O_{12}$ (а), розподіл густини станів молекули O_2 в оптимізованій системі нанокластер-адсорбат (б).

Конфігураційну залежність властивостей системи нанокластер-адсорбат розглянуто на прикладі адсорбції молекули NO_2. Отримано чотири стабільні геометричні конфігурації адсорбції NO_2 на поверхні нанокластера (рис. 4.5).

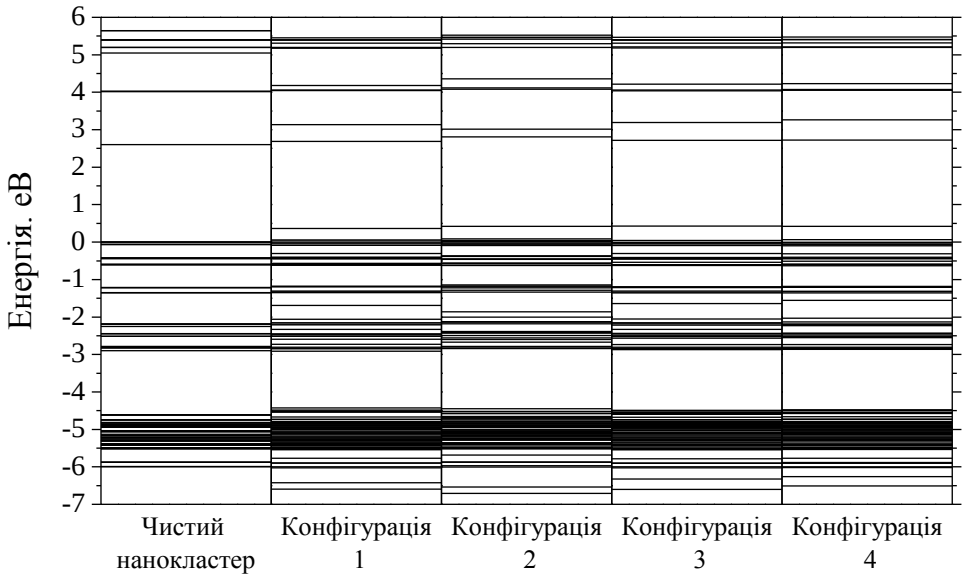
У конфігураціях 1 (молекула NO_2 відхилена від нанокластера), 3 (молекула NO_2 розташована над чотирикутником сформованим зв'язками Zn-O) та 4 (молекула NO_2 розташована над шестикутником сформованим зв'язками Zn-O) під час адсорбції спостерігаємо взаємодію одного атома O молекули NO_2 із атомом Zn нанокластера (довжина зв'язку становить $d_{Zn\text{-}O} = 2.12$ Å). Для конфігурації 2 вже два атоми O молекули адсорбату зв'язуються із атомами Zn (довжина зв'язку становить $d_{Zn\text{-}O} = 2.27$ Å).

У положенні 1 енергія адсорбції NO_2 становить $E_{ad} = -0.25$ еВ, у процесі адсорбції змінюється геометрія молекули: довжина зв'язку у молекулі $d_{N\text{-}O}$ зростає із 1.21 Å до 1.27 Å, значення валентного кута зменшується від 133.5º до 122.5º. Аналіз заселеностей за Малікеном вказує на перенесення заряду від нанокластера до молекули адсорбата (Δq = -0.204e). Подібні зміни геометрії

молекули відбуваються і у випадку інших конфігурацій, тобто довжини міжатомних зв'язків у молекулі зростають, тоді як валентний кут зменшується. Для конфігурації 4 отримано найвище за модулем значення енергії адсорбції (E_{ad} = -0.40 еВ), а також найвище значення перенесення заряду (Δq = -0.212e).



а



б

Рис. 4.5. Моделі адсорбції молекул токсичного газу NO_2 на поверхні нанокластера $Zn_{12}O_{12}$ у різних (1-4) конфігураціях (а) після оптимізації; розподіл енергетичних рівнів системи нанокластер- NO_2 для різних конфігурацій адсорбції молекули NO_2 (б).

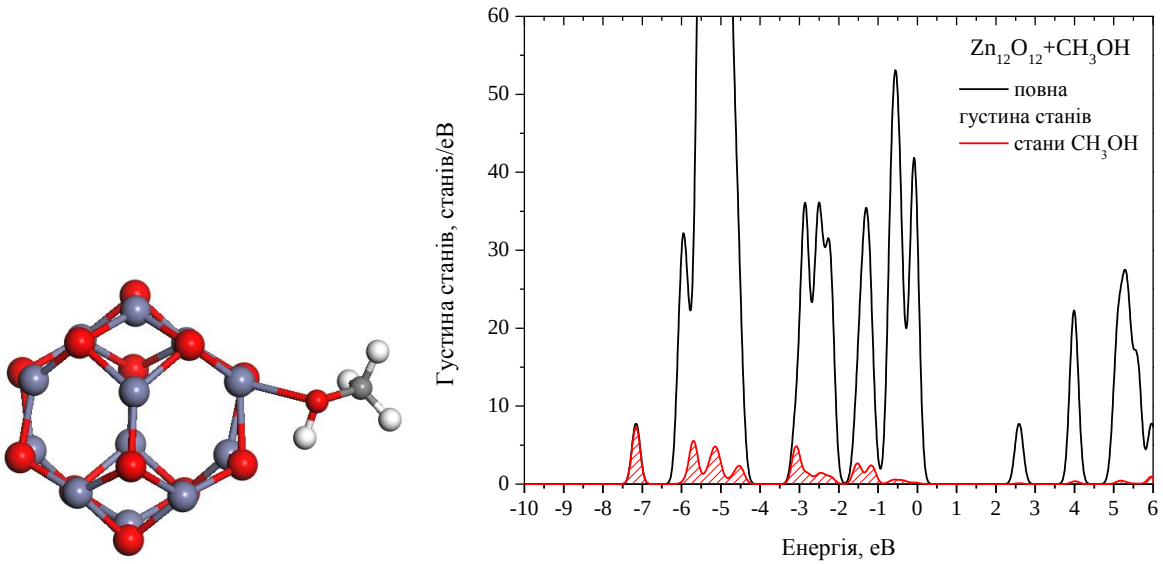
В електронному спектрі системи фіксуємо відповідні зміни: із HOMO-орбіталлю нанокластера гібридизуються орбіталі молекули NO_2, у забороненій зоні індукується акцепторний рівень NO_2, а LUMO-орбіталь нанокластера зсувається по енергетичній шкалі вгору (рис. 4.5). Для найбільш енергетично вигідної конфігурації 4 акцепторний рівень розташований поблизу енергетичної мітки 0.424 еВ.

На рис. 4.6 та рис. 4.7 зображені результати адсорбції молекул метанолу CH_3OH та етанолу C_2H_5OH на поверхні нанокластерів ZnO.

У разі наближенні молекул до поверхні нанокластера проходить процес хемісорбції молекул газу на поверхні. Атоми оксигену молекул CH_3OH і C_2H_5OH зв'язуються із атомом Zn нанокластера, тоді як атоми метилової (етилової) групи із поверхнею не взаємодіють. Значення відстані між атомами H (C_2H_5OH) та O (ZnO) становить 1.91 Å., що є суттєво меншим за суму Ван-дер-Ваальсових радіусів відповідних атомів (2.72 Å) і вказує на утворення водневого зв'язку.

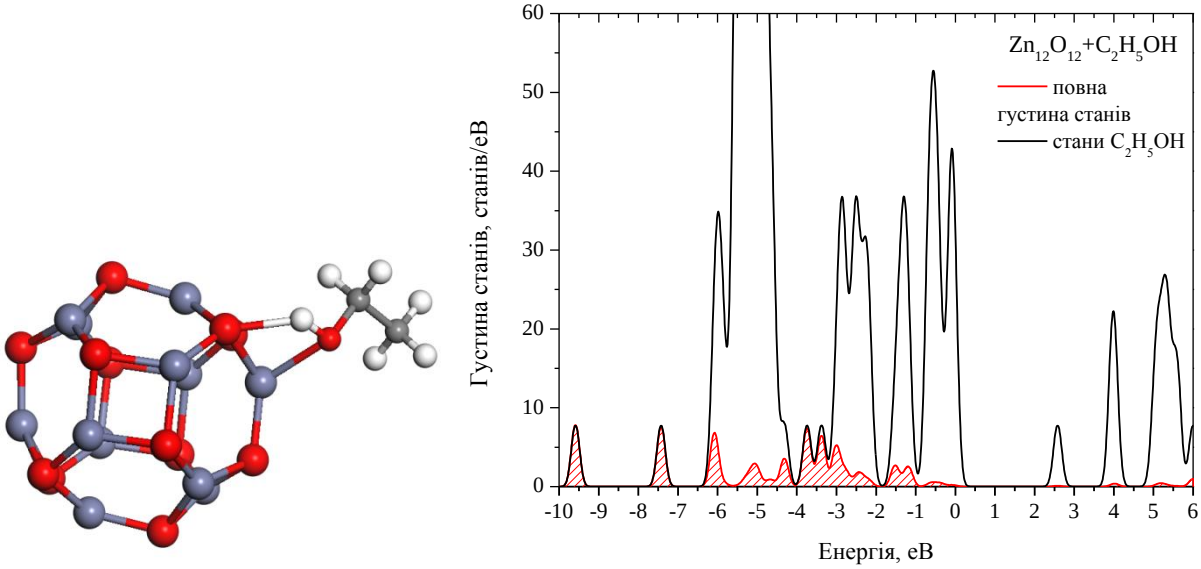
Міжатомні відстані OH-груп у порівнянні із відповідними значеннями для вільних молекулі після зв'язування із поверхнею зростають на 0.06 Å, як для молекул CH_3OH, так і для C_2H_5OH. Проте, крім такого зростання довжини зв'язку у OH-групах, геометрія молекул CH_3OH і C_2H_5OH після адсорбції на поверхні нанокластера ZnO практично не змінюється (фіксуємо зростання значення кута COH лише на 1.2°, зростання довжин зв'язків C–O не більше ніж на 0.015 Å, кут H-C-H змінюється не більше ніж на 1.3°). Довжини зв'язків C–H практично не змінюються. Додатково взаємодія між молекулами CH_3OH і C_2H_5OH та атомами нанокластерів приводить до повертання C-C зв'язку.

Визначальну роль у перенесенні заряду відіграє HOMO-орбіталь адсорбатів завдяки суттєвій гібридизації із електронними орбіталями нанокластера ZnO в околі рівня Фермі.



а б

Рис. 4.6. Оптимізована структурна модель адсорбції метанолу на поверхні нанокластера $Zn_{12}O_{12}$ (а), парціальні розподіли густини станів молекули метанолу у системі нанокластер- CH_3OH (б).



а б

Рис. 4.7. Оптимізована структурна модель адсорбції етанолу на поверхні нанокластера $Zn_{12}O_{12}$ (а), парціальні розподіли густини станів молекули етанолу у системі нанокластер-C_2H_5OH (б).

У разі адсорбції молекул ацетону, атом оксигену молекули ($CH_3(CO)CH_3$) формує зв'язок з атомом цинку, довжина зв’язку Zn(ZnO) – O(C_3H_6O) становить 2,14 Å (рис. 4.8). Після оптимізації структурної моделі довжина зв’язку C-O

молекули ацетону змінюється на 0.02 Å, а довжини міжатомних зв'язків C-C молекули зменшуються приблизно на 0.01-0.02 Å. Зміни в довжинах зв'язків C-H є незначними, значення кутів O-C-C змінюються в межах 2.0°, а значення кутів HCH − в межах 1.0°. Аналіз заселеностей орбіталей показує внутрішній перерозподіл зарядової густини у молекулі та часткове перенесення заряду від молекули до поверхні нанокластера.

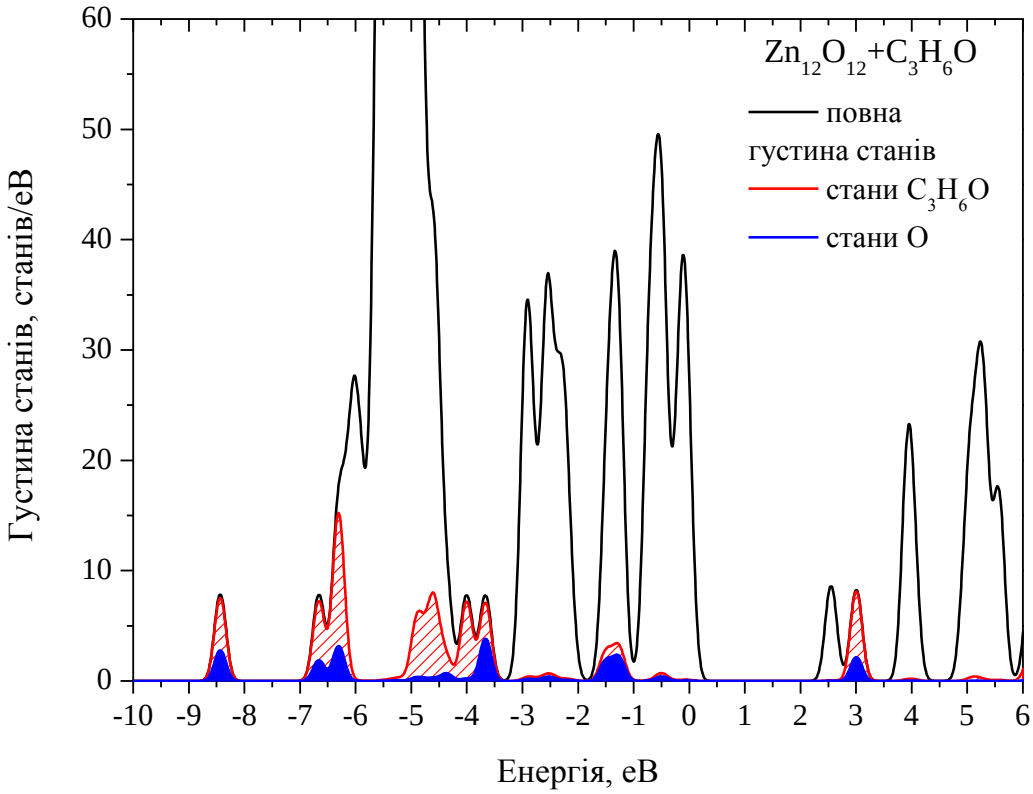


Рис. 4.8. Розподіли густини станів молекул ацетону у системі нанокластер-C_3H_6O.

Для підтвердження важливості структурної оптимізації досліджуваних систем молекула-нанокластер представляємо результати розрахунків енергії адсорбції молекул газів на поверхні нанокластера, в якого усі атоми є «замороженими» у своїх позиціях. Зокрема, для молекули C_3H_6O отримане розрахункове значення енергіїі адсорбції без оптимізації системи є меншим на 0.38 еВ у порівнянні даними отриманими після алгоритму оптимізації.

Відзначимо, що адсорбція молекул спричинює також зменшення енергетичної щілини HOMO-LUMO нанокластерів. Серед акцепторних молекул найвищу зміну спостерігаємо для O_2, а серед донорних молекул – NH_3 та CO.

4.2 Газосенсорні властивості нанотрубок ZnO

В даному пункті представляємо результати проведених досліджень в межах ТФГ взаємодії молекул різних газів (кисню O_2, водяної пари H_2O, чадного газу CO, аміаку NH_3, метанолу CH_3OH, етанолу C_2H_5OH) на модельних нанотрубках ZnO (4,4) і (8,0). Аналогічно до нанокластерів, для кожної моделі адсорбції розглянуто різні можливі геометричні положення молекул над поверхнею (над атомами Zn і O, над зв'язкоами Zn–O) та різні процеси адсорбції: фізичну адсорбцію, хемосорбцію, а також молекулярну хемісорбцію. Встановлено рівні зміни локальної геометричної структури нанотрубки у місці зв'язку поверхня-молекула.

Для обчислення енергії адсорбції E_{ad} молекул газу у разі взаємодії молекули із поверхнею нанотрубки ZnO користувались такою формулою [111]:

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

де E_n і E_m – повні енергії ідеальної нанотрубки ZnO і вільної молекули газу, а E_{nm} – повна енергія системи нанотрубка-адсорбат.

Для опису перенесення заряду застосовували аналіз заселеностей молекулярних орбіталей за Малікеном, за яким розраховувалась різниця зарядів ізольованої молекули та молекули адсорбованої на поверхні нанотрубки.

Характер міжмолекулярної взаємодії подібно, як і випадку опису сенсорних властивостей нанокластерів у п.3.2, обговорюємо за результатами аналізу розподілів густини електронних станів і просторового вигляду HOMO і LUMO- орбіталей молекул адсорбату.

У таблицях 4.2 і 4.3 наведено отримані значення енергії адсорбції E_{ad} (еВ), енергетичної щілини HOMO-LUMO системи нанотрубка-адсорбат E_g (еВ), перенесення заряду Δq (в одиницях елементарного заряду e), довжини зв'язку

між поверхнею нанотрубки та адсорбованою молекулою (Å) у найбільш стабільних конфігураціях системи нанотрубка-адсорбат [114].

Таблиця 4.2.

Енергія адсорбції E_{ad} (еВ) , енергетична щілина HOMO-LUMO E_g (еВ), перенесення заряду Δq *(e)* та довжина зв'язку *d* (Å) від молекул-адсорбатів до поверхні нанотрубки (4,4)

	E_{ad} (еВ)	E_g (еВ)	Δq *(e)*	*d* (Å)
CO	-0,16	1,96	0.050	2,91
C_2H_5OH	-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 (4,4)		1,96		

Таблиця 4.3.

Енергія адсорбції E_{ad} (еВ), енергетична щілина HOMO-LUMO E_g (еВ), перенесення заряду Δq *(e)* та довжина зв'язку *d* (Å) від молекул-адсорбатів до поверхні нанотрубки (8,0)

	E_{ad} (еВ)	E_g (еВ)	Δq *(e)*	*d* (Å)
CO	-0,16	2,01	0,052	2,94
C_2H_5OH	-1,22	2,00	0,093	2,24
CH_3OH	-0,79	1,98	0,115	2,23
H_2O	-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 (8,0)		2,01		

При адсорбції водяної пари H_2O HOMO-орбіталь молекули повністю локалізована на атомі оксигену, тоді як LUMO-орбіталь – на атомах гідрогену. Визначальну роль у перенесенні заряду (~0,1e) від молекули до поверхні

нанотрубки відіграє HOMO-орбіталь завдяки незначному змішуванню із електронними станами нанотрубки вище рівня Фермі (рис. 4.9). Дещо сильніша гібридизація із станами нижче рівня Фермі не викликає перенесення заряду, тому що усі ці стани є заповненими. Встановлено, що при адсорбції молекули H_2O виступають донорами носіїв заряду, зменшуючи опір і отже підвищуючи провідність сенсорної системи.

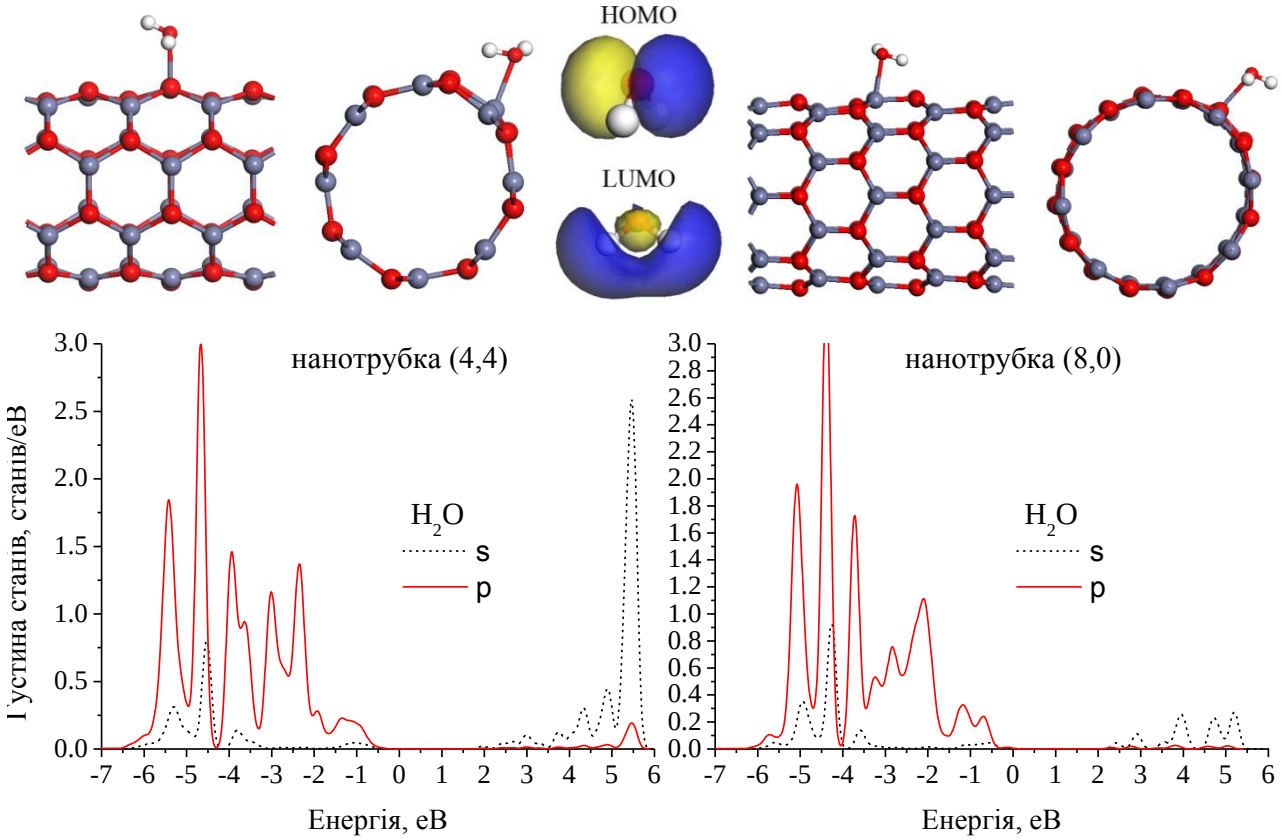


Рис. 4.9. Оптимізовані структурні моделі адсорбції H_2O на поверхні нанотрубок (4,4) і (8,0), парціальні розподіли густини станів та просторові розподіли HOMO і LUMO- орбіталей молекули H_2O у системі нанотрубка-молекула.

У разі адсорбції молекул чадного газу CO подібно до випадку нанокластерів внаслідок різного ступеня перекриття 5σ HOMO орбіталей CO із станами ZnO величина перенесення заряду залежить від орієнтації CO відносно поверхні нанотрубок. Аналогічно до випадку нанокластерів, визначальну роль у донорному типі зв'язування даних молекул із поверхнею нанотрубки відіграє

LUMO 2π-орбіталь молекули CO, яка знаходиться ближче до рівня Фермі електронного спектру нанотрубки, ніж HOMO- орбіталь (рис. 4.10).

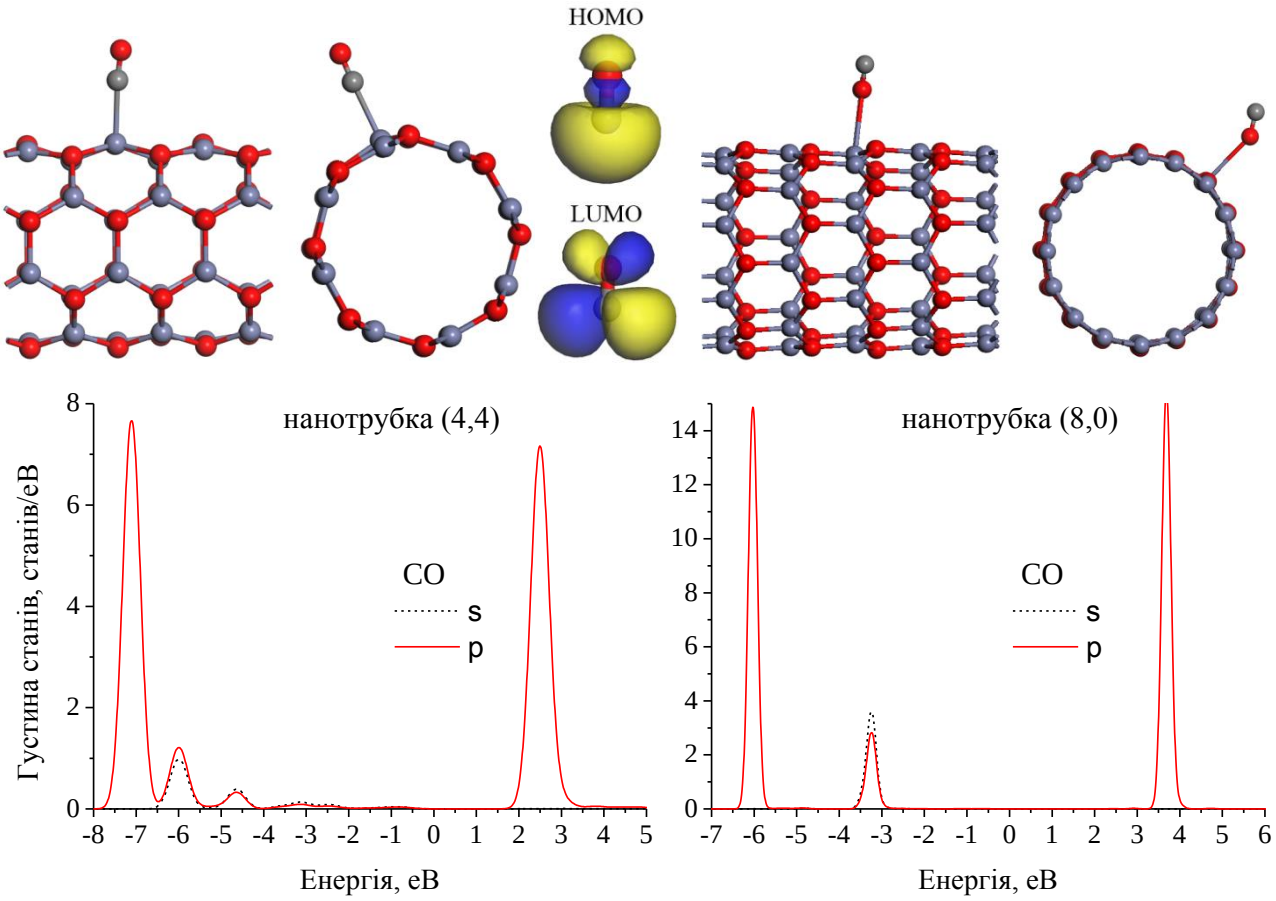


Рис. 4.10. Оптимізовані структурні моделі адсорбції CO на поверхні нанотрубок (4,4) і (8,0), парціальні розподіли густини станів та просторові розподіли HOMO і LUMO-орбіталей молекули CO у системі нанотрубка-молекула.

У разі адсорбції молекул аміаку NH_3 за типом молекулярної хемісорбції на поверхні нанотрубок атоми азоту стають донорами носіїв заряду (рис. 4.11). HOMO молекули NH_3 зазнає суттєвого перекриття із електронними станами нанотрубок ZnO поблизу рівня Фермі. Аналіз заселеності орбіталей вказує, що перенесення заряду проходить від іонів нітрогену ($\Delta q_N = 0.276e$), тоді як атоми гідрогену у молекулі NH_3 практично не змінюють заряду.

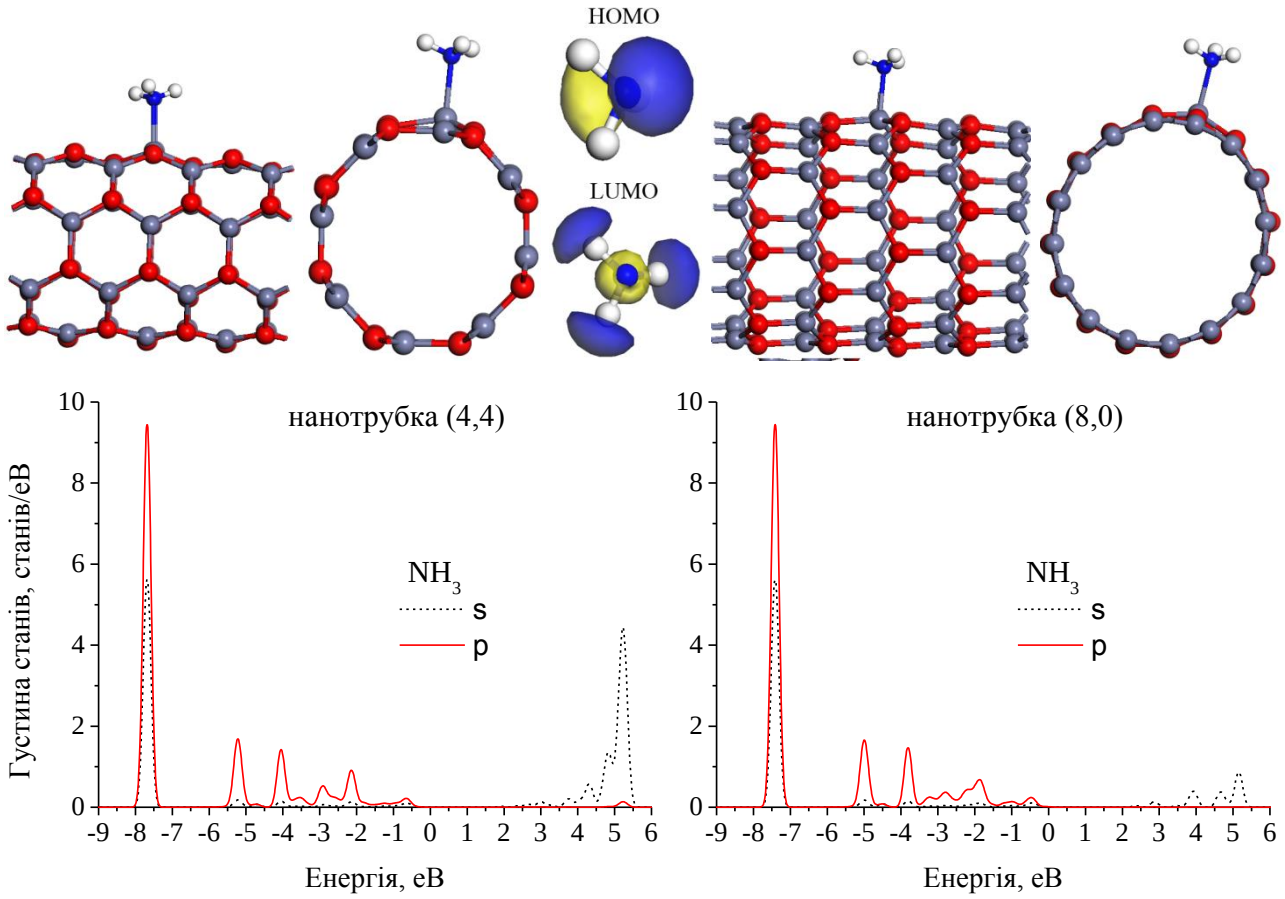


Рис. 4.11. Оптимізовані структурні моделі адсорбції NH_3 на поверхні нанотрубок (4,4) і (8,0), парціальні розподіли густини станів та просторові розподіли HOMO і LUMO- орбіталей молекули NH_3 у системі нанотрубка-молекула.

Такий донорний характер перенесення заряду від молекул адсорбату до поверхні нанотрубок узгоджується із експериментальними даними, згідно з якими спостерігається зростання електронної провідності у нанодротинах ZnO під впливом парів H_2O, CO та NH_3 [144].

На рис. 4.12-4.13 наведено результат взаємодії молекул метанолу та етанолу із нанотрубками ZnO типу (4,4) та (8,0). При наближенні молекул до поверхні нанотрубки їх взаємодія порушує початкову геометричну конфігурацію молекул (повертання зв'язку C-C), індукуючи процес хемісорбції молекул газу на поверхні. Найбільш енергетично вигідною є конфігурація, коли атоми оксигену (CH_3OH, C_2H_5OH) зв'язуються із атомом цинку нанотрубки. Міжатомна відстань H (CH_3OH, C_2H_5OH) та O (ZnO) складає ≈1.9 Å, що вказує на присутність водневого зв'язку. HOMO молекул відіграє визначальну роль у

перенесенні заряду завдяки суттєвій гібридизації із електронними станами нанотрубок поблизу рівня Фермі. Спостерігаємо різну величину перенесення заряду Δq в залежності від хіральності нанотрубок, особливо для молекул C_2H_5OH: 0,126 *e* для нанотрубки (4,4) та 0,093 *e* для нанотрубки (8,0).

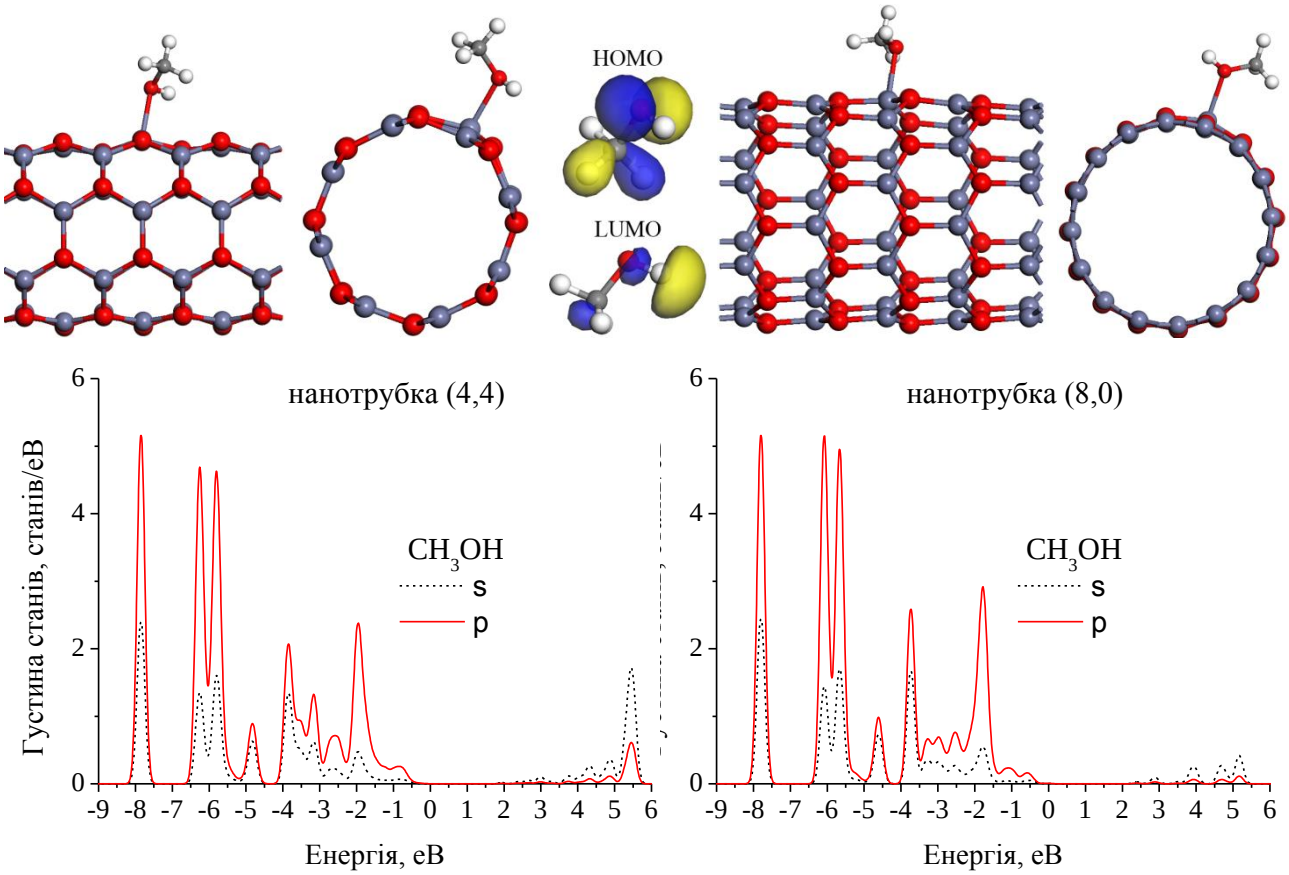
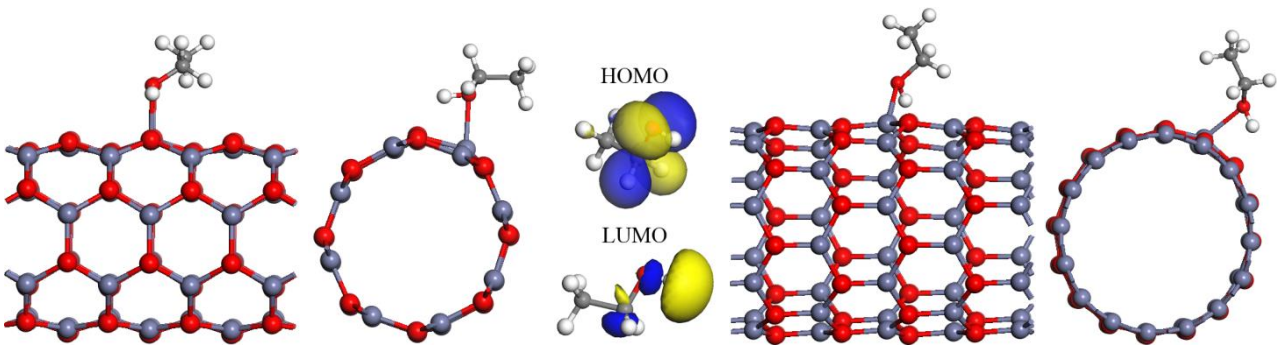


Рис. 4.12. Оптимізовані структурні моделі адсорбції CH_3OH на поверхні нанотрубок (4,4) і (8,0), парціальні розподіли густини станів та просторові розподіли HOMO і LUMO-орбіталей молекули CH_3OH у системі нанотрубка-молекула.



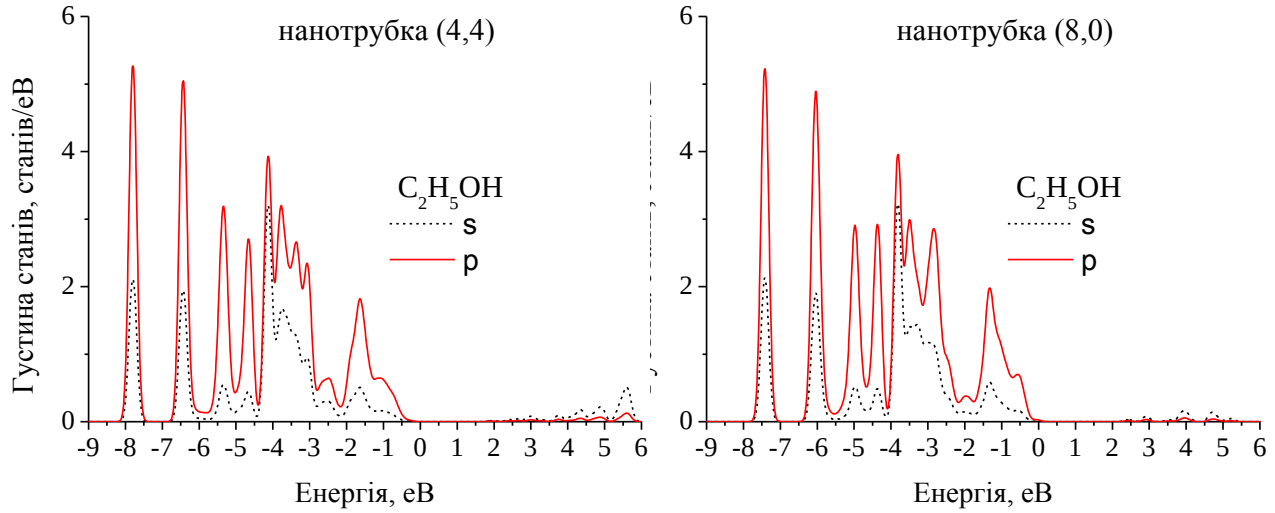


Рис. 4.13. Оптимізовані структурні моделі адсорбції C_2H_5OH на поверхні нанотрубок (4,4) і (8,0), парціальні розподіли густини станів та просторові розподіли HOMO і LUMO-орбіталей молекули C_2H_5OH у системі нанотрубка-молекула.

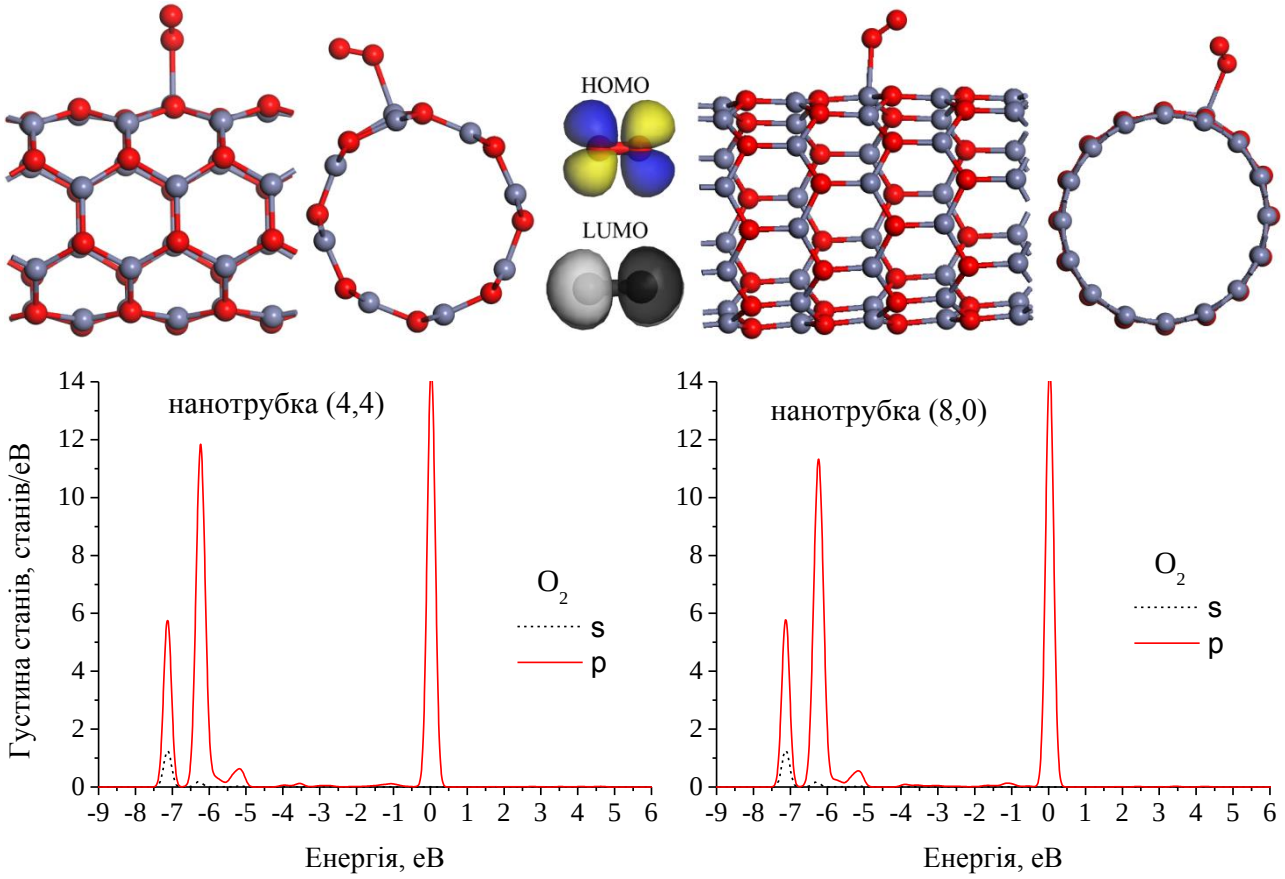


Рис. 4.14. Оптимізовані структурні моделі адсорбції O_2 на поверхні нанотрубок (4,4) і (8,0), парціальні розподіли густини станів та просторові розподіли HOMO і LUMO- орбіталей молекули O_2 у системі нанотрубка-молекула.

Взаємодія молекул O_2 із поверхнями нанотрубок (4,4) і (8,0) відбувається за процесом фізичної адсорбції подібно до випадку нанокластерів ZnO. В електронному спектрі системи нанотрубка-молекула виникають акцепторні домішкові рівні вище рівня Фермі (рис. 4.14), відбувається перенесення електричного заряду від нанотрубки до O_2.

4.3. Люмінесцентні властивості нанопорошкових металооксидів

Фазовий і структурний аналізи нанопорошків проводилися на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4. Розмір частинок визначався за даними електронно-мікроскопічних знімків, одержаних з допомогою електронного мікроскопа ПЭМ-125К. Рентгенодифракційні дослідження демонструють кристалічну структуру вюрциту для зразків ZnO, а середній розмір досліджуваних нанопорошків становить 40÷60 нм. Розмір наночастинок оцінювався за допомогою формули Шеррера:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta)} \rho(r) \qquad (4.2.)$$

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

Згідно з одержаними X-спектрами нанопорошкового ZnO встановлено, що вони володіють вюрцитною фазою та відсутністю додаткових фаз (рис. 4.15) [115]. При цьому, характеристики комірок складають a=0,324935 нм, c=0,52056 нм зі співвідношенням c/a=1,6021, а його величина V=47.599 нм^3. Величини sin T/1(max) та 2θ, відповідно, становлять 0,528 та 109,0. Спектр х-променевої дифрактометрії вихідного нанопорошку ZnO зображений на рис.4.15. Морфологічні дослідження на електронному мікроскопі як вихідного, так і обробленого з допомогою лазера (серія імпульсів n=5, τ=50 нс, E_i= 19 Дж/імпульс) наведені на рис.4.16(а,б). Як видно, при лазерній обробці має місце подрібнення конгломерованого нанопорошкового матеріалу, що є цінним для підвищення ефективної поверхні нанопорошку.

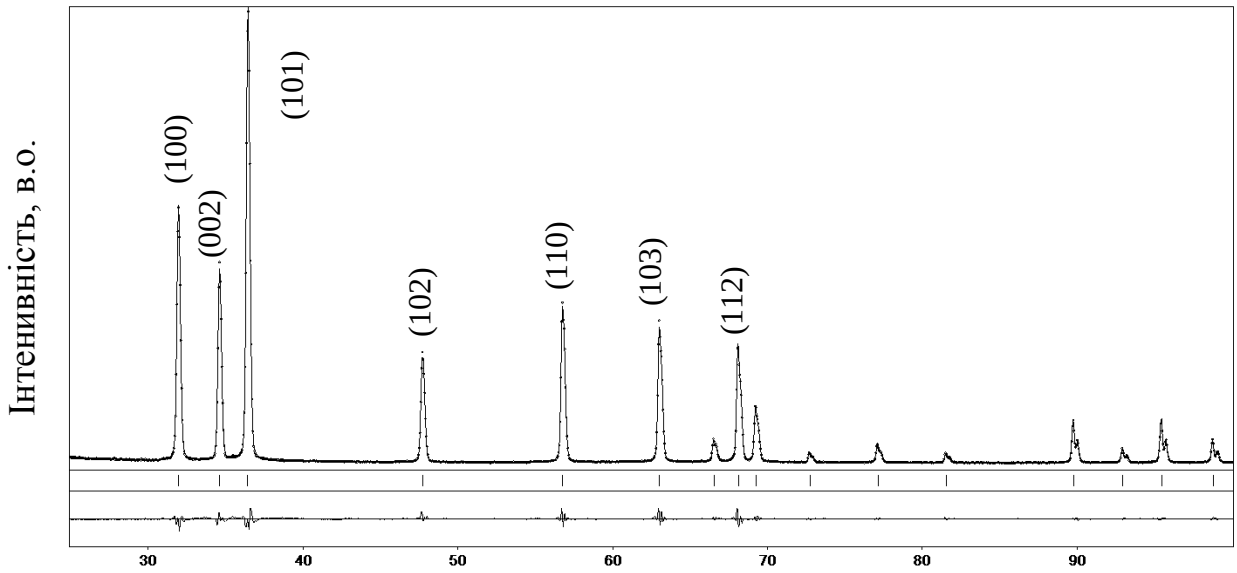
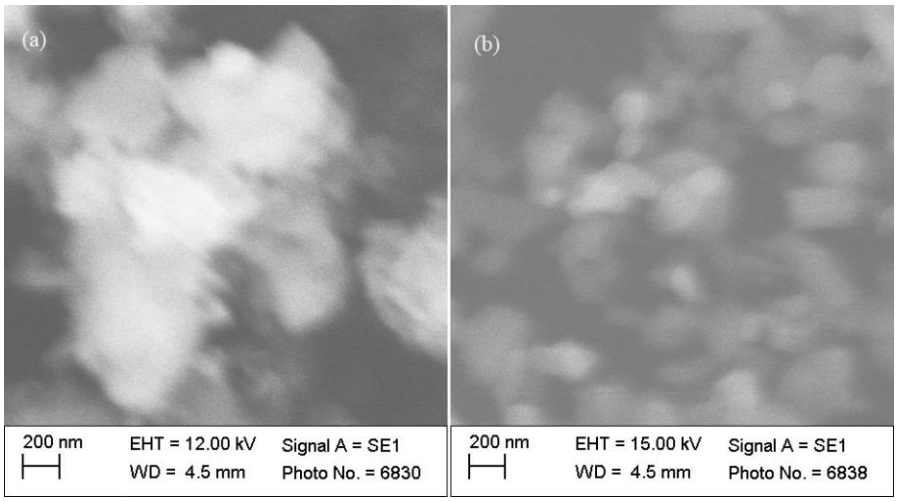


Рис.4.15. Х-променеві дифрактограми нанопорошкового ZnO.



а) б)

Рис.4.16. Електронно-мікроскопічні зображення вихідного (a) і обробленого лазерною ударною хвилею (b) нанопорошку ZnO.

Фотолюмінісцентні спектри нанопорошків ZnO, виміряні при кімнатній температурі, характеризуються інтенсивними смугами як в ультрафіолетовій ($\lambda_{макс}$ =385 нм), так і у видимій областях спектру. Інтенсивний пік ультрафіолетового випромінювання відповідає екситонній люмінесценції ZnO при кімнатній температурі. Інтенсивність крайової люмінесценції сильніша, ніж інтенсивність власнодефектного зеленого свічення при кімнатній температурі,

що є свідченням високого ступеня кристалічності наночастинок ZnO і присутності невеликої кількості власних дефектів. Особливості фотолюмінесценції в цілому визначається характером дефектної структури матеріалу та залежить від умов одержання нанопорошків ZnO. Дослідження спектрів фотолюмінесценції нанопорошкового оксиду цинку (рис.4.17) в різних газових атмосферах дали змогу встановити, що характер свічення визначається власними дефектами матеріалу та появою адсорбційних поверхневих станів.

Введення в поверхневу структуру благородних металів (Pt, Au) супроводжується формуванням частково окислених металічних кластерів цих металів на поверхні нанопорошкового ZnO. Металічні компоненти розташовуються на поверхні нанограпул у вигляді металічних чи окисних сегрегацій та можуть входити в структуру ZnO з формуванням твердого розчину.

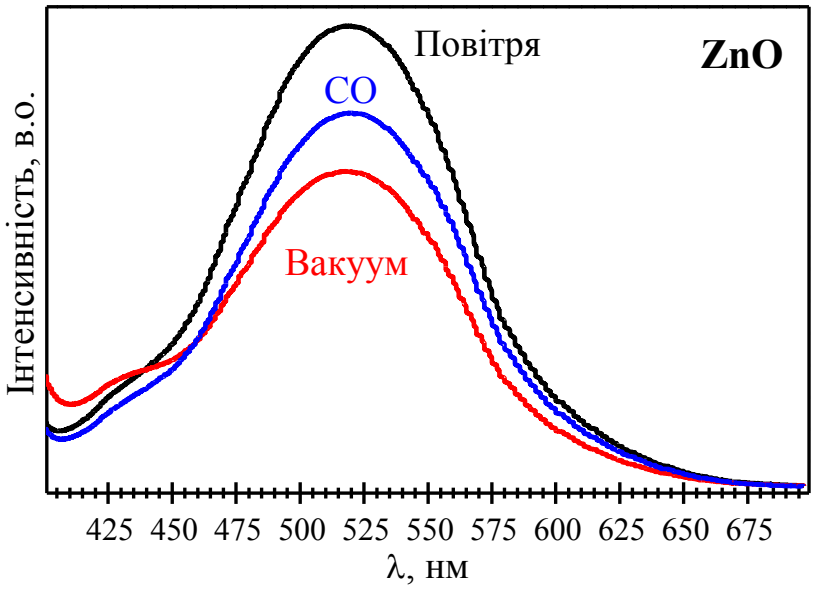


Рис.4.17. Фотолюмінесцентні спектри нанопорошкового ZnO в газових середовищах.

Фотолюмінесцентні спектри нанопорошкового ZnO легованого благородними металами (Pt, Au) в газових середовищах наведені на рис.4.18.

Механізм каталітичної здатності золота на поверхні нанограпул ZnO може бути двояким. На поверхні кластерів золота має місце активна взаємодія

адсорбованого кисню з золотом та додаткова активація хемосорбованих форм кисню на границі трьохфазної системи Au-ZnO-O_2.

Вивчення процесів модифікації поверхні нанопорошкового ZnO кластерами Pt зумовлено можливістю підвищення їх газочутливості і селективності, зокрема, до водню [145]. Реєстрація водню представляє особливий інтерес, оскільки водень є основним газом, що виділяється при термічному розкладі матеріалів на початковій стадії їх горіння, а тому, може бути ефективно використано для раннього виявлення пожежі. Зміна чутливості і селективності детектування водню тут проявляється в основному за рахунок окиснення на платинових кластерах газів – відновлювачів, зокрема, окису вуглецю.

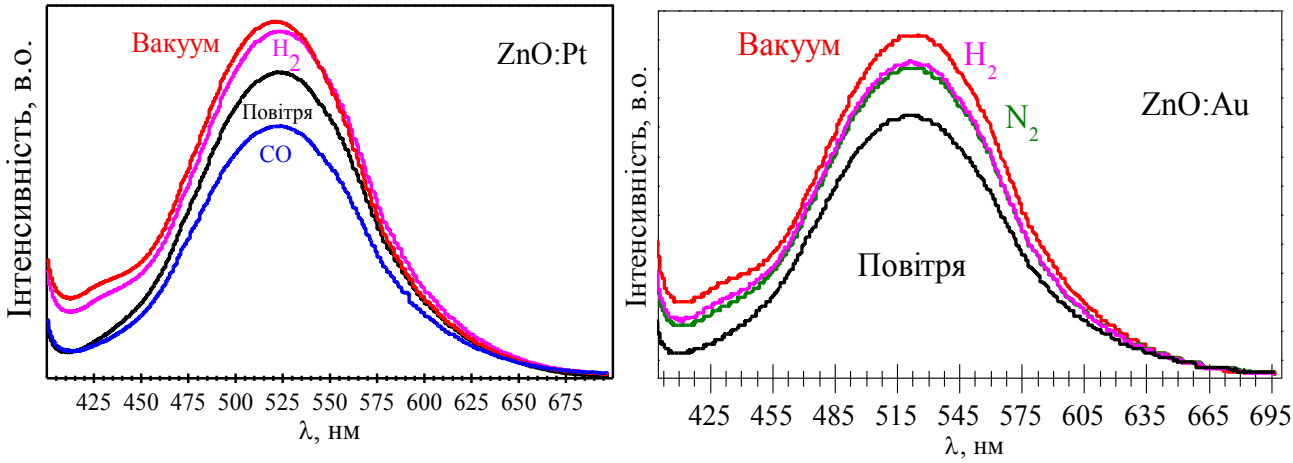


Рис.4.18. Фотолюмінесцентні спектри нанопорошкового ZnO легованого благородними металами (а – ZnO:Pt, б – ZnO:Au) в газових середовищах.

Характер впливу платинового покриття на чутливість до кисню визначається процесами формування збідненого шару при цьому. Збіднений шар відіграє ключову роль у механізмі чутливості. Характер формування збідненого шару визначається кисневмісними вакансіями ZnO та формування відповідних пасток для молекул кисню. Характер збільшення товщини збідненого шару призводить до зменшення концентрації електронів шару ZnO. Для росту сигналу виявлення наночастинок ZnO до відновних газів може бути ріст кількості захоплених електронів від конденсованого кисню, що сприяє

збідненню шару та відчутну зміну фотолюмінесценції. Киснева газоадсорбція пов'язується з ефектами електронної сенсибілізації та результатом дії платини на вільні поверхневі зв'язки ZnO.

Структура молекулярних орбіталей CO така, що перенос електронної густини можливий як від молекули CO на вільні орбіталі Zn, так і навпаки з d-орбіталей Zn на вільні ослаблені орбіталі CO. На поверхні ZnO CO реагує з адсорбованим чи ґратковим киснем, що веде до формування CO_2. Для реалізації такого механізму необхідна певна енергія активації і, як показано в роботі [116], найменшу енергію активації такий процес буде мати у випадку, якщо в якості окислювальної частинки розглядати іон кисню, що адсорбований на поверхні PtO, а наявність кисневої вакансії в структурі PtO, яка знаходиться безпосередньо близько від іону кисню призводить до додаткового зниження енергії активації. Однак, у цьому випадку необхідно відновлення центрів окиснення у вигляді заповнення сформованих в результаті відновлення адсорбційних центрів або ґраткових кисневих вакансій на поверхні частково окиснених кластерів Pt. З іншого боку, цей процес може частково протікати за рахунок явища так званого зворотного спілловера, тобто переносу адсорбованих електрофільних форм кисню на кластери Pt на поверхні ZnO.

Характер зміни енергії поверхневих рівнів в простих оксидах можна здійснити на основі різниці симетрій іону на поверхні і в об'ємі кристала [117]. При цьому, донорний поверхневий рівень знаходиться на відстані E_d нижче зони провідності (відповідно акцепторний рівень вище валентної зони:

$$E_d = (I-\beta)E_g/2, \qquad (4.1)$$

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 $\beta=M_s/M_v$. При цьому, положення поверхневого рівня та його глибина пропорційна забороненій зоні E_g, що і підтверджується експериментально [118].

Характер сенсибілізації обумовлений різницею роботи виходу між областями покритими платиною та ZnO наночасток. Pt має більш високе значення роботи виходу ніж ZnO. А тоді, рівень Фермі наночастинок ZnO буде нижчий, ніж з Pt, що і призводить до передачі деяких вільних електронів з ZnO наночастинок до частинок Pt, в умовах термодинамічної рівноваги. Має місце зменшення числа вільних електронів в наночастинках ZnO та ріст товщини збідненого шару [119]. Тут має місце підвищена дисоціація молекул кисню на кисневі іони, слабкий зв'язок утворюється між молекулою кисню і атомом платини. Тобто, виникає більше захоплених електронів, що призводить до зменшення числа електронів та, відповідно, підвищення газочутливості наночастинок ZnO.

Газочутливість ZnO наночастинок до і після осадження Pt зображена на рис.4.19. При цьому, підвищення чутливості ZnO наночастинок до кисню, очевидно, викликано поєднанням ефектів, електронної сенсибілізації і наслідком дії Pt на поверхні металооксидного ZnO. При цьому, величина сенсорного сигналу зростає в міру збільшення розміру нанограну л (рис. 4.20) та визначається ростом їхньої адсорбційної здатності в умовах екранування заряду, викликаного адсорбцією атомів газу, в радіусі Дебая *L* (рис. 4.20).

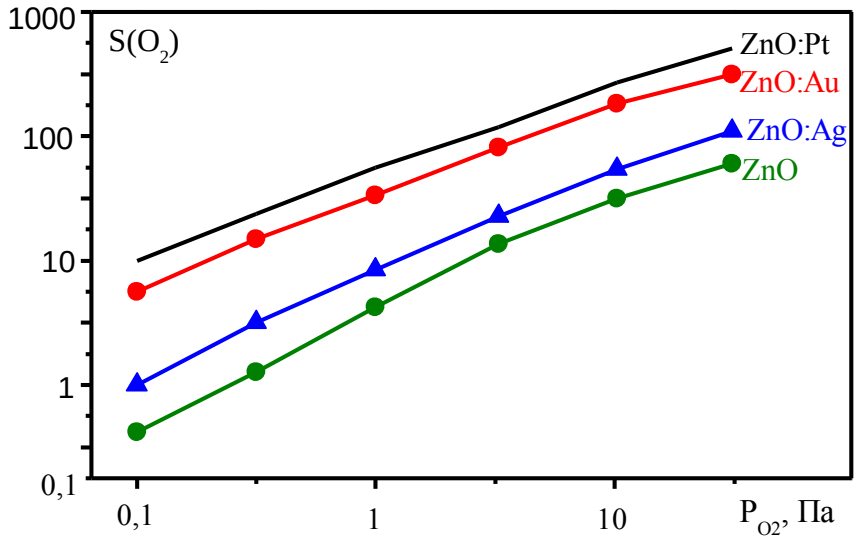


Рис. 4.19**.** Залежність величини сенсорного сигналу **S**(O_2) нанопорошкового ZnO легованого благородними металами (Ag, Au, Pt) від додаткового парціального тиску кисню в повітрі

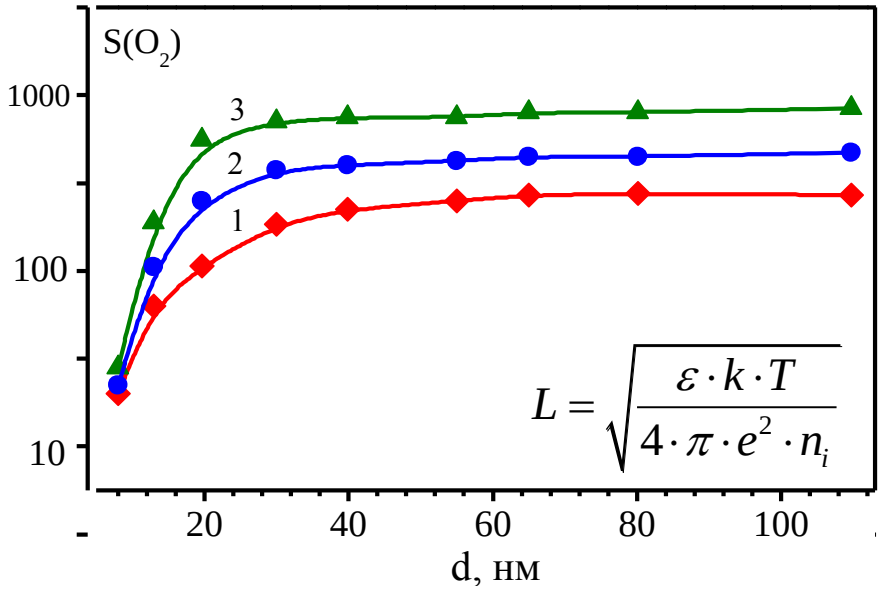


Рис. 4.20. Залежність величини сенсорного сигналу $S(O_2)$ нанопорошкового ZnO (вихідного (1), легованого Al (3 ат%) (2) та лазерновідпаленого (3) (E_i=0,22 Дж/см^2, τ=10 нс)) від розміру нанограпул (d).

Має місце зміна газочутливості нанопорошкового матеріалу, із-за прояву дефектів структури та домішок у них, при прояві дії електростатичного радіуса Дебая. При зменшенні розміру нанограпул ($d \leq 40$ нм) проявляється зниження його адсорбційної здатності [120]. Це викликає необхідність при виборі нанопорошків для матричних комірок вибирати нанограпули певного розміру ($d \geq 40 \div 60$ нм).

Фотолюмінісцентні спектри нанопорошків ZnO:Sn, виміряні при кімнатній температурі наведені на рис.4.21. Металічні компоненти Sn розташовуються на поверхні нанограпул ZnO у вигляді металічних чи окисних сегрегацій та можуть входити в структуру ZnO з формуванням твердого розчину. Для таких зразків спостерігається більш значна зміна інтенсивності фотолюмінесценції у синій області спектру (~430 нм), що зумовлена високою адсорбційною здатністю SnO_2.

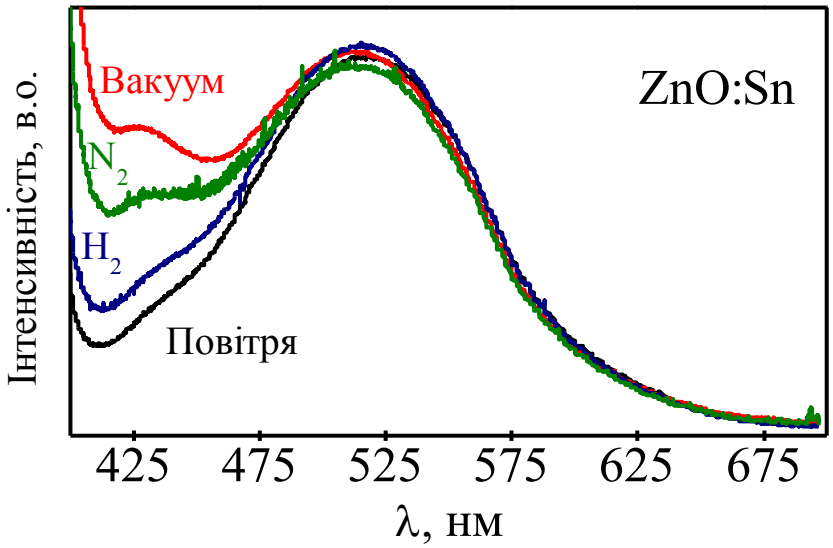


Рис.4.21. Фотолюмінесцентні спектри ZnO:Sn в різних газових середовищах.

З метою підвищення інтенсивності люмінесценції ефективно здійснювати легування оксиду цинку домішками металів. Жовто-оранжева смуга випромінювання вихідного нанопорошкового ZnO, зумовлена надлишком кисню [121], явно неелементарна, що визначається характером відповідних центрів люмінесценції. Електронні рівні власнодефектної структури характеризуються мілким заляганням при формуванні зарядових центрів свічення, згідно з енергетичною схемою власнодефектного ZnO (рис.4.22).

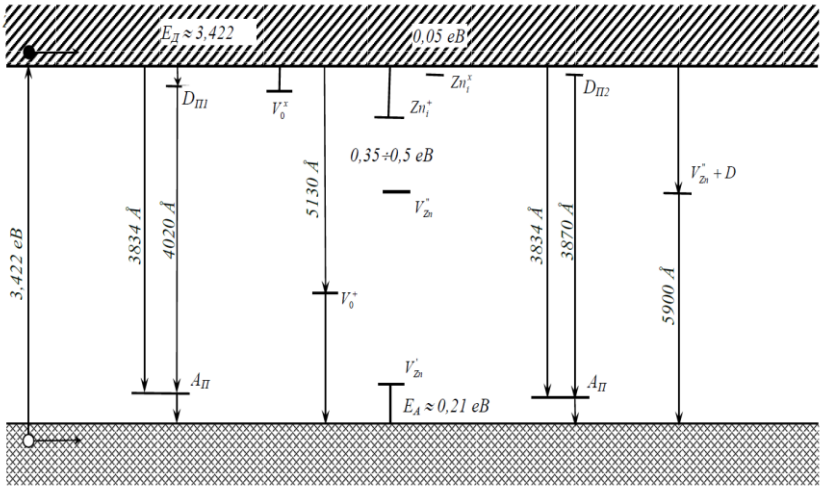


Рис. 4.22. Енергетична схема власнодефектного ZnO.

4.4. Газосенсорна система на основі низьковимірних металооксидів.

Газоаналіз навколишнього середовища є важливим пріоритетом держави

по охороні навколишнього середовища. А тому, необхідні відповідні технічні засоби вимірювання хімічного складу газових середовищ та конструювання новітніх, високоефективних газосенсорних систем. На даний час спостерігається явний ріст забруднення навколишнього середовища, із-за збільшення промислових викидів. До цього додається ріст прояву тероризму із застосуванням вибухонебезпечних і отруйних газових сумішей. Діючі газосенсорні системи не здатні виявляти гаму газових компонент з необхідною селективнісю, чутливістю та швидкодією. Практично відсутні малогабаритні газові сенсори, які чутливі для виявлення сумішей газів. А тому, важливим завданням є проблема підвищення селективності існуючих газочутливих матеріалів і, відповідно, газосенорних систем у цілому. Тут необхідний комплексний підхід до вирішення проблеми, що полягає у використанні розробленого нами методу одержання нанопорошкового матеріалу і структур на його основі [86] та застосуванні люмінесцентного методу для детектування адсорбованих газових частинок на нанопорошкових металооксидах [122].

Характер роботи напівпровідникового хімічного сенсора базується на реєстрації електронного сигналу, який визначається родом та концентрацією реєстрованого газу адсорбованих з навколишнього середовища [123]. Зміна електронного стану поверхні напівпровідникового адсорбента при адсорбції характеризується родом адсорбованих газових частинок. Газоадсорбція веде до обміну зарядомз об’ємними зонами адсорбента та може безпосередньо взаємодіяти з електрично активними дефектами і домішками напівпровідникових металооксидів [124, 125]. Металооксидні матеріали, особливо, у наноструктурованому вигляді дають можливість виготовлення на їх основі газочутливих сенсорів [126,127].Зокрема, використані нами напівпровідникові матеріали ZnO, TiO_2, SnO_2, WO_3 та інші мають високу адсорбційну здатність та хімічну стійкість до формування хімічних сполук з адсорбованими частинками. Цим вимогам задовольняють вибрані нами напівпровідникові оксиди, які мають високу чутливість до адсорбції із-за низької концентрації власних вільних носіїв заряду.

Особливістю побудованої нами сенсорної системи (рис. 4.23), що має набір адсорбентів металооксидів різної модифікації (рис. 4.24(а)) та чутливістю до хімічних газових компонент (рис. 4.24(б)) є реєстрація не електричного сигналу, як це має місце в традиційних газових сенсорах [128, 129], а фотолюмінісцентного спектру світіння нанопорошкових металооксидів з адсорбованими на них частинками газу, спектральні характеристики яких наведені на рис. 4.25 [130]. Створені при адсорбції газів поверхневі електронні абсорбційні стани характеризуються визначеними енергетичними характеристиками, що дає можливість їх селективно ідентифікувати. Шляхом аналізу сигналу та його цифрової обробки можна визначати як концентрацію так і рід багатьох активних адсорбованих газових компонент на поверхні нанопорошку.

Створені сенсори повинні володіти селективністю відклику по відношенню до певного газу та мати при цьому високу стабільність відтворюваності сигналу на протязі тривалого періоду роботи сенсора. Ця проблема вирішується шляхом періодичної регенерації поверхні шляхом нагрівання, вакуумування, УФ-опромінення тощо.

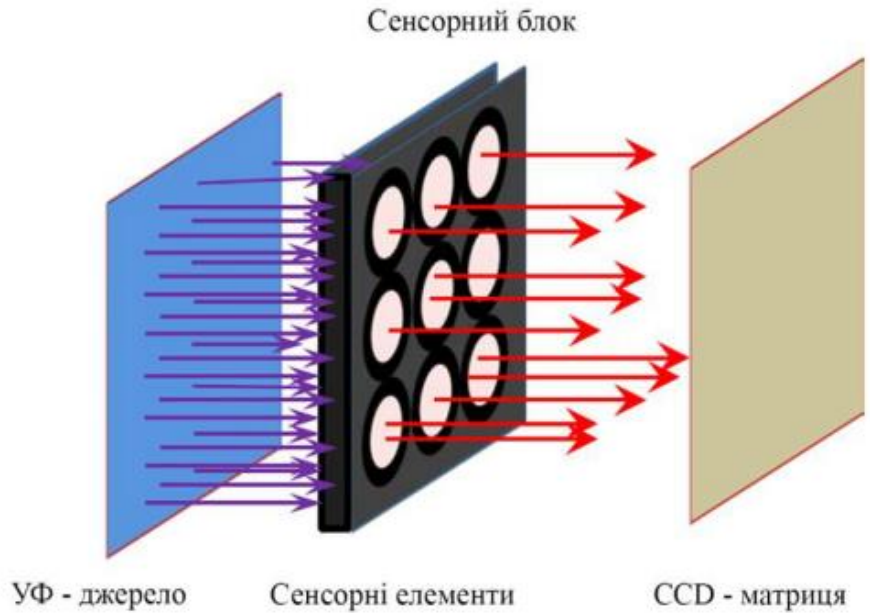
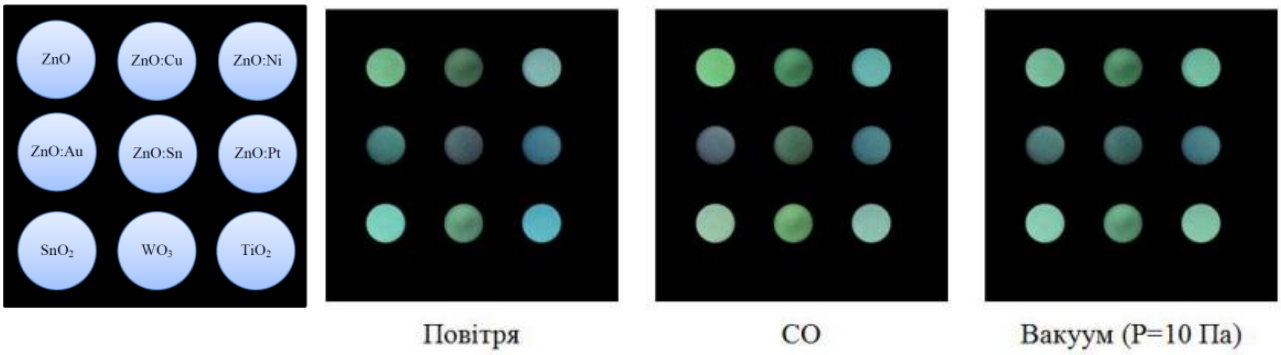


Рис.4.23. Принципова схема лабораторного макету газосенсорної системи.



а б

Рис.4.24. Схематичне зображення комірок сенсорної матриці (а), та їхнє фотолюмінесцентне свічення у різних газових середовищах (T=23 °C, ψ=60 %) (б).

При цьому, адсорбція частинок газів різної природи може викликати однотипні або близькі між собою зміни електронних властивостей адсорбента, що ускладнює детектування певної компоненти газової суміші і зумовлює проблему селективності. З метою усунення цієї проблеми пропонуються адсорбенти як різних металооксидів, так і їх відмінних власнодефектних структур, в т.ч. лазерно модифікованих [131].

Нанесення певних домішок зі заданою концентрацією ~(1—5) % каталітично активних металів дає можливість зміщувати максимум чутливості в бік вибраного газу, оскільки в процесі легування має місце створення як домішкових адсорбційних центрів, так і додаткових домішкових рівнів у забороненій зоні напівпровідника поблизу зони провідності і, відповідно, збільшення ймовірності заповнення цієї зони електронами.

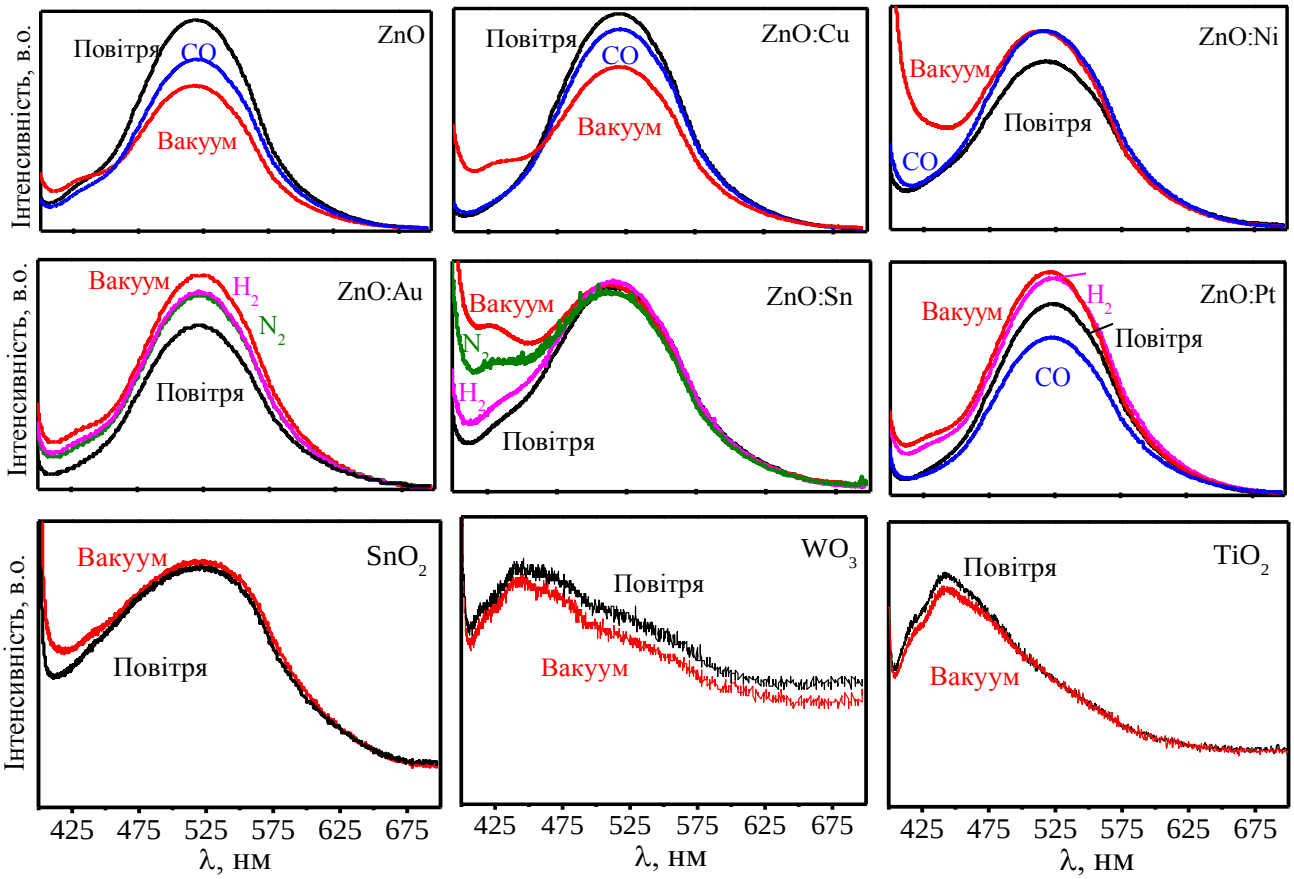


Рис.4.25. Спектри фотолюмінесценції нанопорошкових сенсорних комірок в різних газових середовищах.

Помітне зниження газочутливості нанопорошків спостерігається при вологості повітря ≥70%, причому ця чутливість змінюється при легуванні матеріалів. Зокрема, адсорбовані на поверхні ZnO атоми металів призводять до зменшення чутливості для атомів водню внаслідок блокування основних центрів адсорбції. Однак, зі збільшенням ступеня легування змінюється характер впливу атомів водню на адсорбційні центри надлишкових атомів металу. У свою чергу, надлишкові атоми Au, Ag, Pt, Cu, Sn на поверхні ZnO активують детектори по відношенню до різних газів. Для підвищення чутливості газового сенсора досить перспективним виявилося створення бар'єрної локалізованої границі розділу між матеріалами з різними електронними властивостями. При цьому, процеси хемосорбції газових компонент визначають висоту енергетичного бар'єру для носіїв заряду на гетерограниці нанокристалічної системи, а це призводить до виникнення підвищеної (до одного порядку і більше) газової чутливості у порівнянні зі

звичайним ZnO. Легування нанопорошкового матеріалу чи його лазерний відпал може змінювати довжину екранування Дебая і, відповідно, при зводити до росту кількості адсорбованих частинок на низькодисперсних структурах ZnO. Відповідний вибір структури, різновиду адсорбента та його розмірів дозволяють проводити селективну адсорбцію активних газових частинок.

Швидкодія газового сенсора характеризується часом відклику і часом відновлення, де за час відклику приймають часовий інтервал, за який фіксована величина змінюється до 0,9 від максимального значення. При цьому, час відновлення визначається як проміжок часу, на протязі якого вимірювальний параметр відновлюється до 0,1 від максимальної величини. Нами встановлено високу швидкодію газочутливості нанопорошкових матеріалів, що для ZnO складає ~100 мсек при виході на сигнал ≥90 % (рис. 4.26).

Спостережуване деяке збільшення інтенсивності люмінесценції після його різкого спаду на кінетичній кривій можна пояснити адсорбційно-дифузійними процесами на поверхні нанопорошкового ZnO зі зміною його електронних властивостей. Зміна концентрації вільних носіїв заряду в ZnO може впливати на кінетику післясвітіння. Збільшення концентрації вільних електронів при адсорбції донорного газу (напр., H_2) призводить до появи максимуму на кінетичній кривій післясвітіння, зумовлене тим, що інтенсивність люмінесценції визначається концентрацією як вільних електронів, так і йонізованих центрів світіння. При хемосорбції акцепторного газу кисню спостерігається зменшення концентрації вільних електронів і, відповідно, більш різкий спад інтенсивності світіння матеріалу. Однак, збільшення концентрації вільних дірок може призвести до збільшення числа іонізованих центрів світіння і, відповідно, до збільшення спостережуваної інтенсивності післясвітіння.

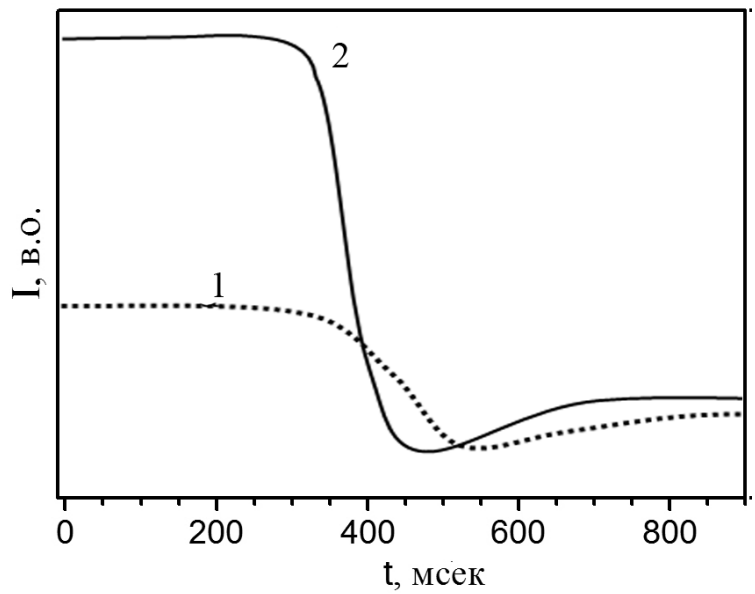


Рис.4.26. Кінетика зміни інтенсивності фотолюмінесценції нанопорошкового ZnO при напуску кисню (P O2 =90 Па): 1) ZnO; 2) ZnO:Al.

Як показали проведені нами дослідженнями часової залежності зміни інтенсивності фотолюмінесценції (рис. 4.26) вихідного (1) і легованого (2) нанопорошкового ZnO швидкодія останнього значно вища, що визначається значно вищою концентрацією електронів у легованому матеріалі. Отже, при хемосорбції акцепторного газу характер зміни кінетики післясвітіння буде залежати від того, який процес (зменшення концентрації вільних електронів чи збільшення концентрації іонізованих центрів світіння) ефективніше впливає на світіння нанопорошкового ZnO.

Створено алгоритм та програму розпізнавання газових компонент шляхом аналізу характеру спектрального світіння комірок матриці та встановлено дієздатність побудованої газосенсорної системи для розпізнавання і аналізу газів та їх сумішей.

У цьому розділі було встановлено характер взаємодії нанокластерів ZnO із молекулами O_2, H_2O, CO, NO_2, NH_3, CH_3OH, C_3H_6O і C_2H_5OH. Адсорбція молекул газу приводить до зміни геометрії нанокластерів і сприяє обміну електронами між адсорбованими молекули і поверхнею кластерів. Встановлено, що молекули H_2O, CO, NH_3, CH_3OH, C_2H_5OH збільшують концентрацію

основних носіїв (електронів) у сенсорній системі, тоді як молекули O_2 та NO_2 знижують їх концентрацію.

Вивчено сенсорні властивості нанотрубок ZnO, на прикладі їх взаємодії із молекулами O_2, H_2O, CO, NH_3, CH_3OH, C_2H_5OH. Встановлено, що молекули H_2O, CO, NH_3, CH_3OH, C_2H_5OH є донорами електронів для сенсорної системи, тоді як молекули O_2 є акцепторами основних носіїв заряду.

Встановлені закономірності впливу лазерного поверхневого легування благородними металами (Ag, Au, Pt) на адсорбційну здатність нанопорошового ZnO та виявлено зростання, сенсорної чутливості до газів. Виявлено тенденцію до зниження адсорбційної здатності при зменшенні розміру наногранул ZnO до 40-60 нм. Встановлено закономірності формування адсорбційних поверхневих електронних станів у вихідних та легованих нанопорошках при адсорбції газів.

Встановлено характер зміни електронних властивостей нанопорошкових металооксидів (адсорбційна здатність, швидкодія, чутливість, селективність) при адсорбції газів та вибрано конструкцію та матеріали для побудови реєструючої багатокомпонентної матриці. Створено алгоритм та програму розпізнавання газових компонент шляхом аналізу характеру світіння комірок матриці та встановлено дієздатність побудованої газосенсорної системи для розпізнавання та аналізу газів та їх сумішей.

Література до розділу:

88, 101-103, 11-131, 142-145.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Проведено теоретичні дослідження у межах теорії функціонала електронної густини параметрів енергетичного спектра малих кластерів $(ZnO)_n$ (n = 2-12). Встановлено, що із зростанням n у малих кластерах $(ZnO)_n$ енергетично вигіднішою стає стабілізація від кільцевих до фулереноподібних структур, які містять тетрагональні і гексагональні грані та усі атоми мають координаційне число рівне трьом. Розмір кластерів залежить від n: кільцеві структури (n = 2-7) мають діаметр менше 0.8 нм, фулереноподібні – менше 1.2 нм. Із зростанням n довжина зв'язку Zn-O зменшується від 1.892 до 1.742 Å, а енергія зв'язку кластера і величина енергетичної щілини між найвищою заповненою і нижньою незаповненою молекулярними орбіталями зростають.
2. Встановлений характер взаємодії нанокластерів ZnO із молекулами O_2, H_2O, CO, NO_2, NH_3, CH_3OH, C_3H_6O і C_2H_5OH, та виявлено, що адсорбція молекул газу приводить до зміни геометрії нанокластерів і сприяє обміну електронами між адсорбованими молекули і поверхнею кластерів. Виявлено, що молекули H_2O, CO, NH_3, CH_3OH, C_2H_5OH збільшують концентрацію основних носіїв (електронів) у сенсорній системі, тоді як молекули O_2 та NO_2 знижують їхню концентрацію.
3. Встановлені особливості формування структури кластерів $(ZnO)_n$ n = 12, 34, 60. Проведено аналіз моделей, що пояснює особливу стабільність цих кластерів, де $(ZnO)_{12}$ – найменший об'ємний кластер, який задовольняє правилу ізольованих чотирикутників, що служить критерієм його стабільності; найбільш енергетично вигідними для $(ZnO)_{34}$ є фулереноподібні структури, а для $(ZnO)_{60}$ – структура типу гратки содаліту, складеної із семи кластерів $(ZnO)_{12}$.
4. Досліджено структурні та електронні властивості модельних одностінкових нанотрубок ZnO хіральності (4, 4) та (8, 0) 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 енергетичної щілини нанотрубок ZnO зростає. Вивчені сенсорні властивості нанотрубок ZnO, при їхній взаємодії з молекулами O_2, H_2O, CO, NH_3, CH_3OH, C_2H_5OH. Встановлено, що молекули H_2O, CO, NH_3, CH_3OH, C_2H_5OH є донорами електронів для сенсорної системи, а молекули O_2 – акцепторами основних носіїв заряду.

5. Встановлені закономірності впливу лазерного поверхневого легування благородними металами (Ag, Au, Pt) на адсорбційну здатність нанопорошового ZnO та виявлено зростання, сенсорної чутливості до газів. Виявлено тенденцію до зниження адсорбційної здатності при зменшенні розміру наногранул ZnO до 40-60 нм. Встановлено закономірності формування адсорбційних поверхневих електронних станів у вихідних та легованих нанопорошках при адсорбції газів.
6. Встановлено характер зміни електронних властивостей нанопорошкових металооксидів (адсорбційна здатність, швидкодія, чутливість, селективність) при адсорбції газів та вибрано конструкцію та матеріали для побудови реєструючої багатокомпонентної матриці. Створено алгоритм та програму розпізнавання газових компонент шляхом аналізу характеру світіння комірок матриці та встановлено дієздатність побудованої газосенсорної системи для розпізнавання та аналізу газів та їх сумішей.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Klingshirn C.F. Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications/ C.F. Klingshirn, B.K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts. – Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. – 366 p.
2. Morkoç H. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology / H. Morkoç, Ü. Özgür. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. – 488 p.
3. Özgür Ü. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices / Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 98. – P. 041301.
4. Litton C. W. Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications / C. W. Litton, D. C. Reynolds, T. C. Collins. – Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2011. – 386 p.
5. Laskowski R. Ab initio calculation of excitons in ZnO / R. Laskowski, N. E. Christensen, // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – P. 045201 (7p.).
6. Thomas D. The exciton spectrum of zinc oxide / D. Thomas // J. Phys. Chem. Solids. – 1960. – Vol. 15, is. 1–2. – P. 86–96.
7. Hopfield J. Fine structure in the optical absorption edge of anisotropic crystals / J. Hopfield // J. Phys. Chem. Solids. –1960. –Vol. 15, is. 1–2. – P. 97–107.
8. Park Y. Exciton Spectrum of ZnO / Y. Park, C.W. Litton, T.C. Collins // Reynolds. Phys. Rev. – 1966. – Vol. 143, is. 2. – P. 512–519.
9. Reynolds D.C. Valence-band ordering in ZnO / D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai [et al.] // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 60, is. 4. – P. 2340–2344.
10. Chichibu S. F. Exciton–polariton spectra and limiting factors for the room-temperature photoluminescence efficiency in ZnO / S. F. Chichibu et al. // Semicond. Sci. Technol. – 2005. – Vol. 20. – P. S67–S77.
11. Rodina A. V. Magneto-optical properties of bound excitons in ZnO / A. V. Rodina et al. // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 69. – P. 125206.
12. Meyer, B. K. Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO / B. K. Meyer et al. // Phys. status solidi. – 2004. – Vol. 241. – P. 231–260.

13. Lambrecht W. R. L. Valence-band ordering and magneto-optic exciton fine structure in ZnO / W. R. L. Lambrecht, A.V. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segall // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 65. P. 075207.
14. Chichibu S. F. Polarized photoreflectance spectra of excitonic polaritons in a ZnO single crystal / S. F. Chichibu, T.Sota, G.Cantwell, D.B. Eason, C.W. Litton // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93. – P. 756–758.
15. Jagadish C. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing Properties and Applications / C. Jagadish, S. Pearton. – Elsevier, 2006. – P. 600.
16. Rossler U. Energy Bands of Hexagonal II-VI Semiconductors / U. Rossler // Phys.Rev. – 1969. – Vol. 184. – P. 733.
17. Bloom S. Pseudopotential Band Structure of ZnO / S. Bloom, I. Ortenburger // Phys. Stat. Sol B. – 1973. – Vol. 58. – P. 561.
18. Chelikowsky J.R. An oxygen pseudopotential: Application to the electronic structure of ZnO / J.R. Chelikowsky // Sol.Stat.Comm. – 1977. – Vol. 22. – P. 351.
19. Vogel D. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials / D. Vogel, P. Kruger and J. Pollmann // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52. – P. R14316.
20. Fuchs F. Quasiparticle band structure based on a generalized Kohn-Sham scheme / F. Fuchs, J. Furthm¨uller, F. Bechstedt, M. Shishkin, G. Kresse // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 76, Iss. 115. – P. 109.
21. Schleife A. Band-structure and optical-transition parameters of wurtzite MgO, ZnO, and CdO from quasiparticle calculations / A. Schleife, F. Fuchs, C. Rodl, J. Furthmuller, F. Bechstedt // Phys. Stat. Sol. B. – 2009. – Vol. 246. – P. 2150.
22. Anisimov V. I. Band theory and Mott insulators:Hubbard U instead of Stoner I / V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen // Phys. Rev. B 44. –1991. – Vol. 44. – P. 943–954.
23. Petukhov G. Correlated metals and the LDA+U method / G. Petukhov, I. I. Mazin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein // Phys. Rev. B 67. – 2003. – Vol. 153. –

P. 106.

24. Schleife A. Optical and energy-loss spectra of MgO, ZnO, and CdO from ab initio many-body calculations / A. Schleife, C. Rodl, F. Fuchs, J. Furthmuller, and F. Bechstedt // Phys.Rev. B. – 2009. –Vol. 80, 035. – P. 112.
25. Kobayashi M. Experimental observation of bulk band dispersions in the oxide semi conductor ZnO using soft x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy / M. Kobayashi, G. S. Song, T. Kataoka et. al. // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 105. – P. 403.
26. Dong C. L. Electronic structure of nanostructured ZnO from x-ray absorption and emission spectroscopy and the local density approximation / C. L. Dong, C. Persson, L. Vayssieres et. al. // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 70, 195. – P. 325.
27. Preston A. R. H. Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy / A. R. H. Preston, B. J. Ruck, L. F. J. Piper et. al. // Phys. Rev. B 78. – 2008. – Vol. 155. – P. 114.
28. Yan Q. Band parameters and strain effects in ZnO and group-III nitrides / Q. Yan, P. Rinke, M. Winkelnkemper, A. Qteish, D. Bimberg, M. Scheffler, and C. G. V. de Walle // Semicond. Sci. Technol. – 2011. –. Vol. 26. – P. 014037 (8pp).
29. Kohlschutter V. Versuche über Kondensation von Metalldämpfen. / Kohlschutter V., Ehlers C. // Ztschr. Electrochem. – 1912. – Bd. 18, №16. – P. 373–380.
30. Kohlschutter V. Über feine Metallzerteilungen. / Kohlschutter V., Noll N. // Ztschr. Electrochem. – 1912. – Bd. 18, №18. – P. 419–428.
31. Ген М.Я. Дисперсные конденсаты металлического пара. / Ген М.Я., Петров Ю.И. // Успехи химии. – 1969. – Т. 38, №12. – С. 2249–2278.
32. Миллер Т.Н. Плазмохимический синтез и свойства порошков тугоплавких соединений. / Миллер Т.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. Материалы. – 1979. – Т. 15, №4. – С. 557–562.
33. Uyeda R. Studies of ultrafine particles in Japan: crystallography. Methods of

preparation and technological applications. / Uyeda R. // Progr. Mater. Sci. – 1991. – V. 35, №1. – P. 1-96.

34. Морохов И.Д. Ультрадисперсные металлические среды. / Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. – М.: Атомиздат., 1977.– 264с.
35. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. / Петров Ю.И. – М.: Наука, 1986. – 368 с.
36. Бутягин П.Ю. О динамике механохимического синтеза. / Бутягин П.Ю. // ДАН СССР. – 1991. – Т. 319, №2. – С. 384–388.
37. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии. / Бутягин П.Ю. // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, №12. – С. 1031–1043.
38. De Carli P.S. Formation of diamond by explosive shock. / De Carli P.S., Jamieson J.C. // Science. – 1961. – V. 133, №3467. – P. 1821–1822.
39. Рempель А.А. Примесный суперпарамагнетизм в пластически деформированой меди. / Рempель А.А., Гусев А.И., Назарова С.З., Мулюков Р.Р. // Докл. РАН. – 1996. –Т. 347, №6. – С. 750–754.
40. Мартынюк М.М. Роль испарения и кипения жидкого метала в процесе электрического взрыва проводников. / Мартынюк М.М. – ЖТФ. – 1974. – Т. 44, №6. – С. 1262–1276.
41. Котов Ю.А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников. / Котов Ю.А., Яворский Н.А. // Физика и химия обработки материалов. – 1978. – №4. – С. 24–29.
42. Ильин А.П. Об избыточной энергии ультрадисперсных порошков, полученных методом электрического взрыва проволок. / Ильин А.П. // Физика и химия обработки материалов. – 1994. – №3. – С.94–97.
43. Ильин А.П. Особенности энергонасыщения малых металлических частиц, сформированых в сильнонеравновесных условиях. / Ильин А.П. // Физика и химия обработки материалов. – 1997. – №4. – с. 93–97.
44. Dmytruk A. ZnO clusters: Laser ablation production and time-of-flight mass spectroscopic study / A. Dmytruk, I. Dmitruk, I. Blonskyy, Rodion V. Belosludov, Yoshiyuki Kawazoe, A. Kasuya // Microelectronics Journal. –

2009. – V. 40(2) – P. 218–220.

45. Dmytruk A. ZnO nested shell magic clusters as tetrapod nuclei / A. Dmytruk, I. Dmitruk, Y. Shynkarenko, R. Belosludov, A. Kasuya // RSC Adv. – 2017. – Vol. 7. – P. 21933.
46. Behrman E. C. Possibility of Stable Spheroid Molecules of ZnO / E. C. Behrman, R. K. Foehrweiser, J. R. Myers, B. F. French and M. E. Zandler // Phys. Rev. A. – 1994. – Vol. 49. – P. R1543–R1546.
47. Catlow C. R. A. Zinc Oxide: a Case Study in Contemporary Computational Solid State Chemistry / C. R. A. Catlow, S. A. French, A. A. Sokol, A. A. Al-Sunaidi and S. M. Woodley // J. Comput. Chem. – 2008. – Vol. 29. – P. 2234–2249.
48. Kukreja I. M. Cluster Formation in UV Laser Ablation Plumes of ZnSe and ZnO Studied by Time-of-Flight Mass Spectrometry / I. M. Kukreja, A. Rohling, P. Misra, F. Hillenkamp and K. Dreisewerd // Appl. Phys. A. – 2004. – Vol. 78. – P. 641–644.
49. Chen M. Structural and Electronic Property Study of (ZnO)n, n168: Transition from Zinc Oxide Molecular Clusters to Ultrasmall Nanoparticles / M. Chen, T. P. Straatsma, Z. Fang and D. A. Dixon // J. Phys. Chem. C. – 2016. – 120. – P. 20400–20418.
50. Zhao M. Design and Energetic Characterization of ZnO Clusters from First-Principles Calculations / M. Zhao, Y. Xia, Z. Tan, X. Liu and L. Mei // Phys. Lett. A. – 2007. – Vol. 372. – P. 39–43.
51. Wang B. Atomic Structure of the Magic $(ZnO)_{60}$ Cluster: First-Principles Prediction of a Sodalite Motif for ZnO Nanoclusters / B. Wang, X. Wang and J. Zhao // J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 5741–5744.
52. Caddeo C. Optoelectronic Properties of $(ZnO)_{60}$ Isomers / C. Caddeo, G. Malloci, F. De Angelis, L. Colombo and A. Mattoni // Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14, 14293–14298.
53. Demiroglu I. Bandgap engineering through nanoporosity / I. Demiroglu, S. Tosoni, F. Illasa, S. T. Bromley // Nanoscale. – 2014. – Vol. 6. – P. 1181.

54. Булгаков А. В.Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. / Булгаков А. В. , Булгакова Н. М. , Бураков И. М. [и др.] — Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009. — 462 с.
55. Самохин А.А. Фазовые переходы первого рода при действии лазерного излучения на поглощающие конденсированные среды. / Самохин А. А. // Тр. ИОФАН – 1988. – Т. 13. – С. 3–98.
56. Самохин А.А. Влияние спинодальных особенностей на процесс испарения перегретой жидкости. / Самохин А. А., Успенский А. Б. // Журн. эксперим. и теорет. физики. – 1977. – Т. 73, №3(9). – С. 1025–1031.
57. Craciun V. Subsurface boiling during pulsed laser ablation of Ge. / Craciun V., Craciun D., Bunescu M. C. // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 58, №11. – P. 6787–6790.
58. Craciun V. Does the subsurface superheating effect really exist? / Craciun V., Craciun D. // Mat. Res. Soc. Proc. – 1998. – V. 526. – P. 15–20.
59. Physical and material aspects in using laser pulses of nanosecond duration for ablation. / Korner C., Mayerhofer R., Hartmann M., Bergmann H. W. // Appl. Phys. A. – 1996. – V. 63, №2. – P. 123–132.
60. Кутателадзе С. С. Основы теории теплообмена. / Кутателадзе С. С. – М.: Атомиздат, 1979. –415 с.
61. Kelly R. Contribution of vaporization and boiling to thermal-spike sputtering by ions or laser pulses. / Kelly R., Miotello A. // Phys. Rev. E. – 1999. – V. 60, №3. – P. 2616–2625.
62. Demiroglu I. Bandgap engineering through nanoporosity / I. Demiroglu, S. Tosoni, F. Illasa, S. T. Bromley // Nanoscale. – 2014. – Vol. 6. – P. 1181.
63. Tuoc V. N. Density functional theory based tight binding study on theoretical prediction of low-density nanoporous phases ZnO semiconductor materials / V.Tuoc, T.D. Huan, N.V. Minh, N.T. Thao // J. Phys. Conf. Ser. – 2016. – Vol. 726. – P. 012022.
64. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и

функционалы плотности / В. Кон // Успехи физических наук. – 2002. – т.172. – С.336–348.

65. Дж. Слетер. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.:Мир. – 1978. – 467 с.
66. Hohenberg P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn //Phys. Rev. – 1964. – V. 136, N. 3B. – pp. 864-871.
67. Kohn W. Density functional theory of electronic structure / W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100, №1. – P. 12974-12980.
68. Vanderbilt D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism / D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 41, N. 11. – P. 7892-7895.
69. Bachelet G.B. Pseudopotentials that work: From H to Pu / G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter // Phys. Rev. B. – 1982. – V. 26. N. 8. – P. 4199-4227.
70. Ceperley D. M. Ground state of the electron gas by a stochastic method / D. M. Ceperley, B. Alder // Phys. Rev. Lett. – 1980. – Vol.45, – P.566-569.
71. Perdew J.P. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 46, – P.6671-6687.
72. Perdew J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865.
73. Hubbard J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands / J. Hubbard // Proc. Roy. Soc. Lond. A. – 1963. – Vol. 276. – P.238–257.
74. Cococcioni M., de Gironcoli S. Linear response approach to the parameters in the LDA + U method // Phys. Rev B.– 2005.– V. 71.- P. 35105 –35120.
75. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee; W. Yang; R. G. Parr // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37, № 2. – P. 785–789.
76. Stephens P.J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields / P. J. Stephens; F.J.

Devlin; C.F. Chabalowski; M.J. Frisch // J. Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98, № 45. – P. 11623–11627.

77. Carlo A. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model / A. Carlo, V. Barone // The Journal of Chemical Physics. – 1999. – Vol. 110, №13. – P. 6158–6170.
78. Chadi D.J. Special points in the Brillouin zone / D.J. Chadi, M.L. Cohen // Phys. Rev. B. – 1973. – V.8. N.5. – P. 5747-5753.
79. Monkhorst, H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // Phys. Rev. B. – 1976. – V. 13. - № 12. – P. 5188-5192.
80. Stefanovich E. V. A Simple Method for Incorporating Madelung Field Effects into ab Initio Embedded Cluster Calculations of Crystals and Macromolecules / E. V. Stefanovich, T. N. J. Trucng // Phys. Chem. B. – 1998. – V. 102. – P. 3018-3022.
81. Pfrommer, B. G. Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method / B. G. Pfrommer, M. Cote, S. G. Louie; M. L. Cohen // J. Comput. Phys. – 1997. – Vol.131. – P. 233-240.
82. Гилл Ф., Мюррей У., Райт М. Практическая оптимизация. Пер. с англ. – М.: Мир, 1985.
83. Gerko Oskam. Synthesis of ZnO and TiO_2 nanoparticles / Gerko Oskam, Felipe de Jesús Peet Poot // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2006. – V. 37, №3. – P. 157-160.
84. Xiaobo Chen. Synthesis of Titanium Dioxide (TiO_2) Nanomaterials / Xiaobo Chen, Samuel S Mao // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2006. – V. 6, №4. – P. 906-925.
85. Michel G. Ultrafine ZrO_2 Powder by Laser Evaporation: Preparation and Properties / Michel G., Muller E., Oestreich Ch., Staupendahl G., Henneberg K. // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. – 2004. – V. 27, №7. – P. 345–349.
86. 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.

87. Котлярчук Б.К. Одержання нанопорошкових окисних матеріалів та дослідження їх люмінесцентних властивостей / Котлярчук Б.К., Миронюк І.Ф., Попович Д.І., Середницький А.С. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т.7, №3. – С.490–494.
88. Zhyrovetsky V. Modification of structure and luminescence of ZnO nanopowder by the laser shock-wave treatment / Zhyrovetsky V., Kovalyuk B., Mocharskyi V., Nikiforov Y., Onisimchuk V., Popovych D., Serednytski A. // Phys. Status Solidi. – 2013 – 10 – P. 1288 – 1291.
89. Шевчук В.Н. Особливості спектрів дифузного відбивання нанопорошків TiO2 легованих 3-d металами / Шевчук В.Н., Попович Д.І., Белюх В.М., Усатенко Ю.М. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2013. – Т 11, №1. – С.99-108.
90. Feng L. Theoretical studies on the structure and properties of BN clusters $(BN)_n$ and endoheedral metallo-BN clusters $M@(BN)_n$ / Feng L., Lu Y., Kong J., Su Z. // Computational and Theoretical Chemistry – 2011. – V. 964(1-3). – P. 56-64.
91. Gao F. Formation and properties of defects and small vacancy clusters in SiC: Ab initio calculations / Gao F., Weber W.J., Xiao H.Y., Zu X.T. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms – 2009. – V. 267(18). – P. 2995-2998.
92. Zaragoza I.P. Analyzing ZnO clusters through the density-functional theory / Zaragoza I.P., Soriano-Agueda L.A., Hernandez-Esparza R., Vargas R., Garza J. // J. Mol. Model. – 2018. – V. 24(7). – P. 164.
93. Song Bin Geometric and electronic structures of small GaN clusters / Song Bin, Cao Pei-Lin // Physics Letters A. – 2004. – V. 328(4-5). – P. 364-374.
94. Snyman Jan A. Practical Mathematical Optimization: An Introduction to Basic Optimization Theory and Classical and New Gradient-Based Algorithms / Jan A. Snyman. – Springer Publishing, 2005. – 257 p.

95. Andzelm J. Geometry optimization of solids using delocalized internal coordinates / J. Andzelm , D. King–Smith, G. Fitzgerald // Chem. Phys. Lett. – 2001. –Vol. 335. – P. 321–326.

96. Davydov S. Development of a model ofsilicon carbide thermodestruction for preparation of graphite layers / Davydov S, Lebedev A, Smirnova N // PhysSolid State – 2009. V. 51(3) – P. 452–454.

97. Бовгира О. В. Вивчення структурних та електронних властивостей кластерів ZnO методом теорії функціонала густини / О. В. Бовгира, Р. В. Бовгира, М. В. Коваленко, Д. І. Попович, А. С. Середницький // ЖНЕФ – 2013. – Т. 5, №1(2). – С. 01027.

98. Покропивный В. В. Электронная структура, ИК- и КР-спектры полупроводниковых кластеров C_{24}, $B_{12}N_{12}$, $Si_{12}C_{12}$, $Zn_{12}O_{12}$, $Ga_{12}N_{12}$ / В. В. Покропивный, Л. И. Овсянникова // Физика тв. тела. – 2007. – 49, № 3. – С. 535–542.

99. Matxain J.M. Electronic Excitation Energies of Zn_iO_i Clusters / J.M. Matxain, J.M. Mercero, J.E. Fowler, J.M. Ugalde // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – Vol. 125. – P. 9494–9499.

100. Zheng J.H. Optical properties of Cu-doped ZnO nanoparticles experimental and first-principles theory research / J.H. Zheng, J. Song, Q. Jiang, J. Lian // Journal of Materials Science: Materials in Electronics – 2012. – Vol. 23, № 8 – P. 1521–1526.

101. Ab initio Molecular Orbital Theory / W.J. Hehre, L. Radom, P.R. Schleyer, J.A. Pople. – New York: Wiley, 1986. – 548p.

102. Kaewruksa B. Density functional studies of small gases adsorbed on the ZnO sodalite-like cage and its adsorption abilities / B. Kaewruksa, W. Pipornpong, B. Wanno, V. Ruangpornvisuti // Comp. Theor. Chem. 1020, 100 (2013).Wang J.X. Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications / J.X. Wang, X.W. Sun, [et al.] // Nanotechnology – 2006. – Vol. 17. – P. 4995.

103. Wang J.X. Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing

applications / J.X. Wang, X.W. Sun, [et al.] // Nanotechnology – 2006. – Vol. 17. – P. 4995.

104. Bovhyra R. Ab initio study of structural and electronic properties of $(ZnO)_n$ "magical" nanoclusters n=(34, 60) / Bovhyra R., Popovych D., Bovgyra O. Serednytski A. // Nanoscale Res Lett – 2017. – 12:76.

105. D. Karmakar Ferromagnetism in Fe-doped ZnO nanocrystals: experiment and theory / D. Karmakar, S.K. Mandal, R.M. Kadam, P.L. Paulose, A.K. Rajarajan, T.K. Nath, A.K. Das, I. Dasgupta, G.P. Das // Phys. Rev. – 2007. – B 75, – P. 144404.

106. Luo, X. Ferromagnetic ordering in Mn-doped ZnO nanoparticles / Luo, X., Lee, W.-T., Xing, G., Bao, N., Yonis, A., Chu, D., Yi, J. // Nanoscale Research Letters – 2014. – V. 9(1). –P. 625.

107. Bovhyra R. First principle study of native point defects in $(ZnO)_n$ nanoclusters (n = 34, 60) / R. Bovhyra, D. Popovych, O. Bovgyra, A. Serednytski // Applied Nanoscience. – 2018. – P. 1–8.

108. Fumiyasu Oba Point defects in ZnO: an approach from first principles. / Oba Fumiyasu, Choi Minseok, Togo Atsushi and Isao Tanaka. // Sci. Technol. Adv. Mater. 12 (2011) 034302 (14pp).

109. Гаврилів Д. Моделювання структури та електронного енергетичного спектру кластерів ZnO за допомогою методу функціоналу густини (DFT) оптимізованого молекулярною динамікою / Д. Гаврилів, О. Бовгира, Р. Бовгира, М. Коваленко // Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2018. Тези доповідей. – 15-17 травня 2018 р. – Львів, Україна. – с. С2.

110. Бовгира О. Електронна структура легованих нанотрубок ZnO / О. Бовгира, М. Коваленко, Р. Бовгира // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2014. – № 35. – С. 123–130.

111. Okhrymchuk M. V. An ab Initio Study of Gas Adsorption on ZnO Surfaces / O. V. Bovgyra, V. B. Kapustianyk // XVI-th international seminar on physics and chemistry of solids. Book of abstracts. – June 6-9, 2010. – Lviv, Ukraine.

112. Bovgyra O.V.The Density Functional Theory Study of Electronical Properties of $(ZnO)_{12}$ Clusters During Gas Adsorption / Bovgyra O.V., Bovgyra R.V., Popovych D.I., Serednytski A.S. // Journal of Nano- Electronic Physics. – 2015. – V.7, №4. – P. 04090(6).

113. Bovhyra R.V.Development and creation of gas-sensor system based on low dimensional metal oxides / Bovhyra R.V., Zhyrovetskyy V.M., Popovych D.I., Savka, S.S., and Serednytskij A.S. // Sci. innov. – 2016. – V.12 (6). – P. 57-62.

114. Коваленко М.В. Дослідження з перших принципів сенсорних властивостей нанотрубок оксиду цинку / Коваленко М.В., Бовгира О.В., Франів А.В., Бовгира Р.В. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2011. – Випуск. 29. – С.47–53.

115. Bovhyra R.V. Photoluminescent properties of complex metal oxide nanopowders for gas sensing / Bovhyra R.V., Mudry S.I., Popovych D.I., Savka S.S., Serednytski A.S., Venhryn Yu.I. // Applied Nanoscience. – 2018. – P.1-6.

116. Крылов О.В. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах / Крылов О.В., Киселев В.Ф. – Москва, 1981. – С.394.

117. Киселев В.Ф. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков / Киселев В.Ф., Крылов О.В. – М.:Наука, 1978. – 256 с.

118. 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.

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

120. Bobitski Ya.V. The Influence of Surface Doping on Adsorption Ability of Nanopowder Metal Oxides for Gas Sensors / Bobitski Ya.V., Bovhyra R.V., Popovych D.I., Savka S.S., Serednytski A.S., Shevchuk V.N., Venhryn Yu.I. // Journal of Nano- Electronic Physics. – 2017. – V.9, №5. – P. 05008(5).

121. Chen H.Origins of green band emission in high-temperature annealed N-doped ZnO / Chen H., Gu S., Tang K., et al. // J. Lumin. – 2011. – V. 131(6), P. 1189-1192.

122. Пат.112955. Україна, МПК (2016.01) G01N 30/36. Спосіб розпізнавання газів. / Бовгира Р.В., Жировецький В.М., Попович Д.І., Савка С.С., Середницький А.С. (Україна); заявник і власник патенту Інституту прикладних проблем механіки і математики ім.Я.С.Підстригача НАН України – №u201605475 заявл. 20.05.2016 р. опубл.10.01.2017, Бюл. №1.

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

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

125. 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.

126. One-Dimensional Oxide Nanostructures as Gas-Sensing Materials: Review and Issues / K.J.Choi, H.W.Jang // Sensors – 2010 –V. 10 – P.4083-4099.

127. J.Huang, Q.Wan, Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide One-Dimensional Nanostructures //Sensors – 2009 – V. 9 –P. 9903–9924.

128. Helwig A. Principles of gas sensing at semiconductor surfaces / Andreas Helwig. – Munchen: Hieronymus, 2008. – 174 с.

129. Comini E. Metal oxide nanoscience and nanotechnology for chemical sensors / Comini E., Baratto C., Concina I., Faglia G., et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – V. 179. – P. 3–20.

130. Пат. України № 8371 МПК G01N 30/00. Спосіб реєстрації газів з допомогою люмінесценції нанопорошкових окисних матеріалів. Котлярчук Б.К., Попович Д.І., Середницький А.С. Опубл. 15.08.2005. Бюл. № 8.

131. Kovalyuk B. Modification of structure and luminescence of ZnO nanopowder by the laser shock-wave treatment. / Kovalyuk B., Kovalyuk B., Mocharskyi

V., Nikiforov Yu., Onisimchuk V., Popovych D., Serednytski A., Zhyrovetsky V. // Physica Status Solidi (c). – 2013. – V. 10, № 10. – P. 1288—1291.

132. Wang B. Structural Growth Sequences and Electronic Properties of ZnO Clusters $(ZnO)_n$ / B. Wang, S. Nagase, J. Zhao, G. Wang // S. J. Phys. Chem. C. – 2007. – Vol. 111. – P. 4956–63.
133. Wang B. Cage and tube structures of medium-sized zinc oxide clusters $(ZnO)_n$ / B. Wang, X. Wang, G. Chen [et al.] // J. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 128. – P. 144710.
134. Hubbard J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. III. An Improved Solution / J. Hubbard // Proc. Roy. Soc. Lond. A. – 1964. – Vol. 281. – P.401.
135. Al-Sunaidi A.A. Structures of Zinc Oxide Nanoclusters: As Found by Revolutionary Algorithm Techniques / A.A. Al-Sunaidi, A.A. Sokol, C. Richard [et al.] // J. Phys. Chem. C – 2008. – Vol. 112. – P. 18860–18875.
136. Iuşan D. Theoretical study of the magnetism of Mn-doped ZnO with and without defects / D. Iuşan, B. Sanyal, O. Eriksson // Phys. Rev. B – 2006. – Vol. 74. – P. 235208.
137. Fink K. Ab initio cluster calculations of the magnetic properties of ZnO doped with transition metal ions / K. Fink // Chem. Phys. – 2006. – Vol. 326. – P. 297–307.
138. Janotti A. Native point defects in ZnO / A. Janotti, C. G. Van de Walle // Phys. Rev. B – 2007. – V. 76. – P. 165202.
139. A. F. Kohan First-principles study of native point defects in ZnO / A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and Chris G. Van de Walle // Phys. Rev. B – 2000. – V. 61. – P. 15019.
140. Erkoç Ş. Structural and electronic properties of singlewall ZnO nanotubes / Ş. Erkoç, H. Kökten // Physica E – 2005. – Vol. 28. – P. 162–170.
141. Lu J.G. Quasi-one-dimensional metal oxide materials—Synthesis, properties and applications / Jia Grace Lu, Paichun Chang and Zhiyong Fan // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2006. – Vol. 52. – P. 49–91.
142. Бовгира О.В. Електронна структура, оптичні та сенсорні властивості нанодротиків ZnO / О.В. Бовгира, М.В. Коваленко // ЖНЕФ. – 2016. – Т. 8. –

C. 02031.

143. H. T. Wang Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods / H. T. Wang, B. S. Kang, and F. Ren // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 86. – P. 243503.

144. J X Wang Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications / J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y. C. Lee, O. K. Tan and L. Vayssieres // Nanotechnology. – 2006. – V. 17. – P. 4995.

145. Chandra Sekhar Rout Ethanol and Hydrogen Sensors Based onZnO Nanoparticles and Nanowires / Chandra Sekhar Rout, A. R. Raju, A. Govindaraj and C. N. R. Rao // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2007. – Vol. 7. – P. 1923–1929.

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Коваленко М.В., Бовгира О.В., Франів А.В., **Бовгира Р.В.** Дослідження з перших принципів сенсорних властивостей нанотрубок оксиду цинку. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. 2011. Випуск. 29. С. 47–53.
2. Бовгира О.В., **Бовгира Р.В.**, Коваленко М.В., Попович Д.І**.,** Середницький А.С. Вивчення структурних та електронних властивостей кластерів ZnO методом теорії функціонала густини. // Журнал нано-та електронної фізики. 2013. Т.5, №1. С.01027 (6сс).
3. Бовгира О., Коваленко М., **Бовгира Р.** Електронна структура легованих нанотрубок ZnO. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. 2014. № 35. С. 123–130.
4. Bovgyra O.V., **Bovgyra R.V.**, Popovych D.I., Serednytski A.S. The Density Functional Theory Study of Electronical Properties of $(ZnO)_{12}$ Clusters During Gas Adsorption. // Journal of Nano- Electronic Physics. 2015. V.7, №4. P.04090(6).
5. **Bovhyra R.V.**, Zhyrovetskyy V.M., Popovych D.I., Savka, S.S., and Serednytskij A.S. Development and creation of gas-sensor system based on low dimensional metal oxides. // Sci. innov. 2016. V.12 (6). P. 57-62.
6. 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-Electronic Physics. 2017. V.9, №5. P.05008(5).
7. Пат.112955. Україна, МПК (2016.01) G01N 30/36. Спосіб розпізнавання газів. / **Бовгира Р.В.**, Жировецький В.М., Попович Д.І., Савка С.С., Середницький А.С. (Україна); заявник і власник патенту Інституту прикладних проблем механіки і математики ім.Я.С.Підстригача НАН України – №u201605475 заявл. 20.05.2016 р. опубл.10.01.2017, Бюл. №1.

8. **Bovhyra R.**, Popovych D., Bovgyra O. Serednytski A. Ab initio study of structural and electronic properties of $(ZnO)_n$ "magical" nanoclusters n=(34, 60). // Nanoscale Res. Lett. 2017. 12:76..
9. **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. P.1-6. URL:https://doi.org/10.1007/s13204-018-0697-9.
10. **Bovhyra R.**, Popovych D., Bovgyra O., Serednytsky A. First principle study of native point defects in $(ZnO)_n$ nanoclusters (n = 34, 60). // Applied Nanoscience. 2018. P.1-8. URL:https://doi.org/10.1007/s13204-018-0706-z.
11. Коваленко М. В., Франів А.В., **Бовгира Р.В.** Дослідження з перших принципів сенсорних властивостей нанотрубок оксиду цинку. // Міжнародна конференція молодих учених та аспірантів "ІЕФ'2011". Програма і тези доповідей, 24–27 травня 2011р. Ужгород, Україна. С. 84.
12. Коваленко М.В., Бовгира О.В., **Бовгира Р.В.** Адсорбційні властивості неполярних поверхонь оксиду цинку. // Всеукраїнська з міжнародною участю конференція молодих вчених «Хімія, фізика та технологія поверхні». Автореферати доповідей. 15-16 травня 2012р. Київ, Україна. С. 96.
13. Коваленко М., Бовгира О., Франів В., **Бовгира Р.** Атомна та електронна структура нанокластерів ZnO. // IV науково-практична конференція "Електроніка та інформаційні технології". Збірник матеріалів. 30 серпня-2 вересня 2012. Чинадієво, Україна. С. 159–160.
14. Popovych D.I., **Bovhyra R.V.,** Serednytski A.S. Modeling of the structure and electronic properties of ZnO nanoclusters. // 6th CHAOS 2013 International Conference, Yeditepe University, Istanbul, Turkey. Abstract book. 11-14 June 2013 – Istanbul, Turkey. P. 98.
15. Kovalenko M.V., Bovgyra O.V., **Bovhyra R.V.** Electronic structure and magnetism of 3d transition metal-doped ZnO nanotubes: an ab initio study // International research and practice conference "Nanotechnology and

nanomaterials (NANO-2013)". Abstract book. 25 August-1 September 2013. Bukovel, Ukraine. P. 226.

16. Kovalenko M.V., Bovgyra O.V., **Bovhyra R.V.** Electronic structure and magnetism of 3d transition metal-doped ZnO nanostructures. // Матеріали VI Міжнародної наукової конференції "Фізика невпорядкованих систем". 14-16 жовтня 2013р. Львів, Україна. С. 58.
17. **Bovgyra R.V.**, Popovych D.I., Bovgyra O.V. Ab initio study of structural and electronical properties of ZnO nanoclusters. // International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. 11-16 May 2015. Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 160.
18. **Bovgyra R.V.**, Popovych D.I., Bovgyra O.V. Ab initio study of structural and electronical properties of ZnO nanoclusters. // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016)". Abstract book. 24-27 August 2016. Lviv, Ukraine. P. 38.
19. Гаврилів Д., Бовгира О., **Бовгира Р.** Моделювання структури та електронного енергетичного спектру малих кластерів ZnO. // Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2017. Тези доповідей. 16-18 травня 2017 р. Львів, Україна. с. Н8.
20. **Бовгира Р.** Вивчення структурних та електронних властивостей кластерів $(ZnO)_n$ методом теорії функціонала густини. // Конференція молодих вчених "Підстригачівські читання – 2017". Матеріали конференції. 23-25 травня 2017 р. Львів, Україна.
21. **Bovgyra R.V.**, Popovych D.I., Bovgyra O.V. First principle study of native point defects in ZnO nanoclusters. // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017)". Abstract book. 23-26 August 2017. Chernivtsi, Ukraine. P. 148.
22. Гаврилів Д., Бовгира О., **Бовгира Р.**, Коваленко М. Моделювання структури та електронного енергетичного спектру кластерів ZnO за допомогою методу функціоналу густини (DFT) оптимізованого молекулярною динамікою // Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та

експериментальної фізики ЕВРИКА-2018. Тези доповідей. 15-17 травня 2018 р. Львів, Україна. с. С2.

23. Venhryn Yu.I., **Bovgyra R.V.**, Savka S.S., Serednytski A.S., Popovych D.I. Photoluminescent properties of doped ZnO nanopowders for gas sensors. // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018)". Abstract book. 27-30 August 2018. Kyiv, Ukraine. P. 522.
24. **Бовгира Р.**, Бовгира О., Попович Д., Середницький А. Дослідження власнодефектної структури нанокластерів $(ZnO)_n$ (n=34, 60) методом теорії функціонала густини. // Наукова конференція "Фізика невпорядкованих систем" (ФНС'2018). Матеріали конференції. 16 жовтня 2018 р. Львів, Україна.

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Коваленко М. В., Франів А.В., **Бовгира Р.В.** Дослідження з перших принципів сенсорних властивостей нанотрубок оксиду цинку. // Міжнародна конференція молодих учених та аспірантів "ІЕФ'2011", 24–27 травня 2011р. Ужгород, Україна. С. 84. – усна доповідь.
2. Коваленко М.В., Бовгира О.В., **Бовгира Р.В.** Адсорбційні властивості неполярних поверхонь оксиду цинку. // Всеукраїнська з міжнародною участю конференція молодих вчених «Хімія, фізика та технологія поверхні», 15-16 травня 2012р. Київ, Україна. С. 96. – стендова доповідь.
3. Коваленко М., Бовгира О., Франів В., **Бовгира Р.** Атомна та електронна структура нанокластерів ZnO. // IV науково-практична конференція "Електроніка та інформаційні технології", 30 серпня-2 вересня 2012. Чинадієво, Україна. С. 159–160. – усна доповідь.
4. Popovych D.I., **Bovhyra R.V.,** Serednytski A.S. Modeling of the structure and electronic properties of ZnO nanoclusters. // 6^{th} CHAOS 2013 International Conference, Yeditepe University, Istanbul, Turkey, 11-14 June 2013 – Istanbul, Turkey. P. 98. – стендова доповідь.

5. Kovalenko M.V., Bovgyra O.V., **Bovhyra R.V.** Electronic structure and magnetism of 3d transition metal-doped ZnO nanotubes: an ab initio study // International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2013)”, 25 August-1 September 2013. Bukovel, Ukraine. P. 226. – стендова доповідь.
6. Kovalenko M.V., Bovgyra O.V., **Bovhyra R.V.** Electronic structure and magnetism of 3d transition metal-doped ZnO nanostructures. // VI Міжнародної наукової конференції “Фізика невпорядкованих систем”, 14-16 жовтня 2013р. Львів, Україна. С. 58. – усна доповідь.
7. **Bovgyra R.V.**, Popovych D.I., Bovgyra O.V. Ab initio study of structural and electronical properties of ZnO nanoclusters. // International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, 11-16 May 2015. Ivano-Frankivsk, Ukraine. P. 160. – стендова доповідь.
8. **Bovgyra R.V.**, Popovych D.I., Bovgyra O.V. Ab initio study of structural and electronical properties of ZnO nanoclusters. // International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016)”, 24-27 August 2016. Lviv, Ukraine. P. 38. – стендова доповідь.
9. Гаврилів Д., Бовгира О., **Бовгира Р.** Моделювання структури та електронного енергетичного спектру малих кластерів ZnO. // Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2017, 16-18 травня 2017 р. Львів, Україна. с. Н8. – усна доповідь.
10. **Бовгира Р.** Вивчення структурних та електронних властивостей кластерів $(ZnO)_n$ методом теорії функціонала густини. // Конференція молодих вчених “Підстригачівські читання – 2017”, 23-25 травня 2017 р. Львів, Україна. – усна доповідь.
11. **Bovgyra R.V.**, Popovych D.I., Bovgyra O.V. First principle study of native point defects in ZnO nanoclusters. // International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2017)”, 23-26 August 2017. Chernivtsi, Ukraine. P. 148. – стендова доповідь.

12. Гаврилів Д., Бовгира О., **Бовгира Р.**, Коваленко М. Моделювання структури та електронного енергетичного спектру кластерів ZnO за допомогою методу функціоналу густини (DFT) оптимізованого молекулярною динамікою // Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2018. 15-17 травня 2018 р. Львів, Україна. с. С2. – усна доповідь.
13. Venhryn Yu.I., **Bovgyra R.V.**, Savka S.S., Serednytski A.S., Popovych D.I. Photoluminescent properties of doped ZnO nanopowders for gas sensors. // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2018)", 27-30 August 2018. Kyiv, Ukraine. P. 522. – стендова доповідь.
14. **Бовгира Р.**, Бовгира О., Попович Д., Середницький А. Дослідження власнодефектної структури нанокластерів $(ZnO)_n$ (n=34, 60) методом теорії функціонала густини. // Наукова конференція "Фізика невпорядкованих систем" (ФНС'2018), 16 жовтня 2018 р. Львів, Україна. – стендова доповідь.