

Управление электронным транспортом в квази-2D-слоистых ZnO-наночешуйках с позиции их эффективного применения в твердотельных сенсорах

© О.Е. Глухова, П.А. Колесниченко

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012 Саратов, Россия
e-mail: glukhovaoe@info.sgu.ru

Поступило в Редакцию 21 сентября 2023 г.
В окончательной редакции 21 сентября 2023 г.
Принято к публикации 21 декабря 2023 г.

Рассмотрены электронные характеристики квази-2D-слоистых ZnO-наночешуек, а также роль контроля их толщины с позиции повышения чувствительности поверхности этих наноструктур к аналитам (ацетон, бутанол и др.). Исследование проводилось с использованием метода SCC DFTB в программном комплексе DFTB+. В качестве объекта исследования были выбраны наночешуйки ZnO с гексагональной структурой (группа симметрии $P63mc$) с фазовой поверхностью (11 $\bar{2}0$). Для данного объекта находилась оптимальная ширина 2D-слоя, после чего на его поверхность помещались различные аналиты и рассчитывалось сопротивление. Результатом исследования стала диаграмма изменения сопротивления (проводимости) оксида цинка при нахождении на его поверхности различных аналитов.

Ключевые слова: оксид цинка, аналиты, проводимость, квантовый транспорт, SCC DFTB.

DOI: 10.61011/JTF.2024.02.57088.245-23

Введение

Оксид цинка — один из наиболее широко используемых материалов, поскольку он является полупроводником n -типа с валентностью II–VI с широкой запрещенной зоной (~ 3.4 eV [1,2]), с большой энергией возбуждения и высокой подвижностью электронов. Он характеризуется химической стабильностью, экологичностью, низкой стоимостью синтеза. Благодаря своим свойствам он применяется в таких важных областях технологий, как гетерогенный катализ [3], газовые сенсоры [2,4] и микроэлектронные устройства [5]. Такой широкий спектр применения возможен благодаря особым электронным свойствам оксида цинка, проявляющимся при использовании добавок или различной геометрии кристаллической решетки. В частности, наночастицы ZnO могут быть выращены различных размеров и с большим количеством различных форм, таких, как проволоочки, сферы и спирали [6]. К тому же оксид цинка также может использоваться в прозрачной электронике, излучателях ультрафиолетового излучения, пьезоэлектрических устройствах, оптоэлектронике, солнечных элементах [7,8]. На данный момент нет единого мнения по поводу токсичности наночастиц оксида цинка [5,6] — возможно, она может быть связана с распадом оксида цинка на Zn²⁺ ионы.

При стандартных условиях ZnO существует в форме кристалла вюрцита гексагональной структуры (группа симметрии $P63mc$) с четырьмя основными кристаллографическими поверхностями: неполярные ZnO (10 $\bar{1}0$) и ZnO (11 $\bar{2}0$), и полярные с гранью Zn ZnO (0001), а также

с гранью O ZnO (000 $\bar{1}$). Наибольший интерес представляют неполярные поверхности, поскольку полярные ZnO (0001) и ZnO (000 $\bar{1}$) имеют нескомпенсированный дипольный момент, который, по всей видимости, препятствует стабильному формированию и существованию данных структур [9–13].

Актуальность темы научной работы, таким образом, заключается в исследовании ZnO-наночешуек указанных кристаллографических поверхностей, поскольку они применяются в качестве детектирующих элементов мультисенсорных систем газовой сенсорики, чувствительность которых напрямую определяет качество контроля окружающей среды и обеспечение безопасности человека.

Цель настоящей работы заключается в исследовании хеморезистивного отклика S квази-2D-наночешуек оксида цинка на молекулы спиртов (ацетон, бутанол и др.). Для достижения этой цели будет разработана методика построения атомистических моделей суперъячеек слоистых квази-2D-наночешуек, приближенных к реалистичным на основе согласования величины энергетической щели зонной структуры компьютерной атомистической модели с экспериментально определяемой.

1. Математическое моделирование: подходы и методы

Применение квантового подхода при определении величины S не реализуется в теоретических исследованиях сенсорных свойств из-за многоатомности суперъячеек и, как следствие, сложности и ресурсоемкости

вычислительных процедур. Поэтому хеморезистивный отклик S рассчитывался следующим образом согласно формуле (1) [14]:

$$S = \frac{R}{R_0}, \quad (1)$$

где R_0 — сопротивление структуры без молекул аналитов на поверхности, R — сопротивление структуры с наличием молекул аналитов на ее поверхности.

Сопротивления, необходимые для расчета отклика S , вычислялись с помощью теории квантового транспорта электронов с применением формализма Ландауэра–Буттикера и аппарата функций Грина–Келдыша [15]. Формализм Ландауэра–Буттикера позволяет рассчитать электропроводность на основе функции пропускания электронов $T(E)$:

$$G = \frac{2e^2}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) F_T(E - E_F) dE, \quad (2)$$

где e — заряд электрона, h — постоянная Планка, e^2/h — квант проводимости, величина для единственного канала проводимости; это значение удваивается для учета спина электронов, $F_T(E)$ — функция теплового уширения, рассчитываемая по формуле:

$$F_T(E) = \frac{1}{4k_B T} \operatorname{sech} \left(\frac{E}{2k_B T} \right), \quad (3)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — температура.

Функция пропускания электронов, как известно, характеризует квантово-механическую прозрачность проводящего канала (участка структуры, заключенного между двумя контактами) в зависимости от энергии движущегося по нему электрона. Используемый формализм предусматривает описание закономерностей когерентного транспорта электронов, когда при движении электрона через канал учитываются только упругие столкновения с атомами кристаллической решетки. Если речь идет о $2D$ -наноматериале, как в рассматриваемом случае, функция пропускания определяется не одной энергией, а сразу двумя параметрами — энергией электрона и его состоянием, т.е. волновым числом k зоны Бриллюэна. Процедура расчета функции пропускания $T(E, k)$ является весьма ресурсоемкой, особенно в случае многоатомных суперъячеек. В связи с этим в настоящей работе представлена новая методика ускорения расчета $T(E)$, основанная на замене трехмерного кристалла его квази- $2D$ -слоистой структурой с определенным количеством слоев N , при котором наблюдается характерная для $3D$ -кристалла энергетическая характеристика, а именно ширина запрещенной зоны E_{gap} , величина которой подтверждается экспериментальными данными. Схожая методика, разработанная для двумерных структур, таких, как графен и графан, представлена также в работе [16]. Новизна и перспективность методики заключается в возможности восстановления истинного профиля поверхности $2D$ -функции пропускания электронов $T(E)$,

рассчитываемой для разных значений энергии E и различных состояний k , по результатам расчетов $T(E, k)$ с малым разбиением первой зоны Бриллюэна. По данным профиля поверхности $T(E, k)$ уже рассчитывается интегральная функция пропускания $T(E)$, фигурирующая в формуле (1). Интегральная функция пропускания $T(E)$ рассчитывается усреднением по всем k .

2. Результаты

Первым шагом настоящей работы было построение моделей объектов исследования, а именно структуры $3D$ -кристалла ZnO и его квази- $2D$ кристаллографической плоскости ZnO ($11\bar{2}0$). Данные модели были созданы в программе *kvview* [17] и представлены на рис. 1 и 2. Красным цветом отмечены атомы кислорода, синим — атомы цинка.

Следующим шагом являлось исследование электронной структуры данных материалов. В программном комплексе „DFTB+“ проводилась их геометрическая оптимизация с помощью квантово-механического метода функционала плотности в приближении сильной связи SCC DFTB2 [18]. Этот метод корректно (с физической точки зрения) воспроизводит электронные свойства наноструктур, суперъячейки которых содержат несколько сотен и даже тысячи атомов [19,20]. При этом проводилась двойная реоптимизация, подразумевающая одновременную оптимизацию атомной структуры суперъячейки и периодического ящика. Благодаря чему была получена зонная структура, на основе которой были построены графики плотности состояний (DOS). На основании

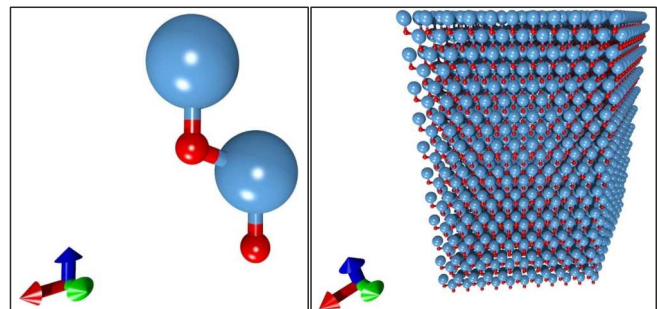


Рис. 1. Модель $3D$ -кристалла ZnO (справа) и его элементарная ячейка, состоящая из четырех атомов (слева).

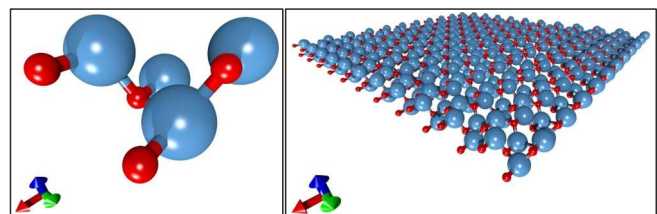


Рис. 2. Модель ZnO ($11\bar{2}0$) в виде однослойного $2D$ -листа (справа) и его элементарная ячейка, состоящая из восьми атомов (слева).

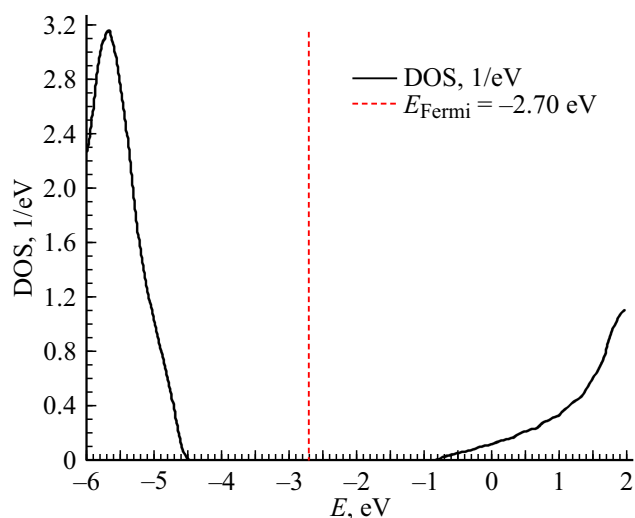
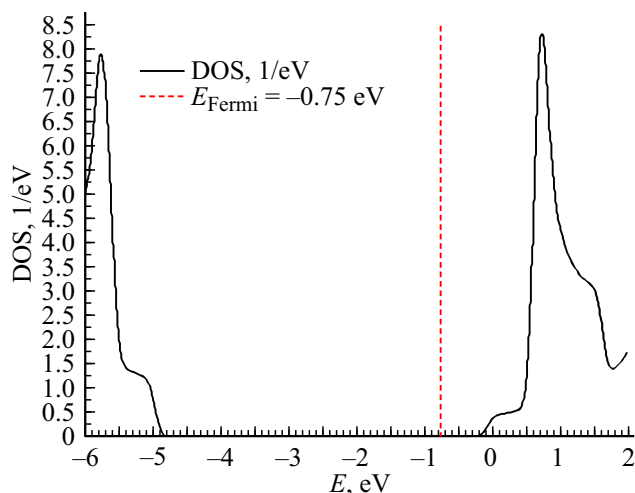


Рис. 3. График DOS для 3D-кристалла ZnO.

Рис. 4. DOS для одного слоя ZnO (11 $\bar{2}$ 0).

полученных графиков вычислялась ширина запрещенной зоны E_{gap} , к тому же была найдена энергия Ферми. На рис. 3 показан график DOS для 3D-кристалла ZnO.

Как видно из рис. 3, ширина запрещенной зоны, вычисленная *ab initio*, равна 3.6 eV. Экспериментально измеренная величина E_{gap} для данного вещества равна 3.4 eV [2]. Таким образом, погрешность составила 6%, поэтому можно утверждать, что данные результаты успешно апробированы экспериментом.

Аналогичные вычисления были проделаны и для кристаллографической поверхности ZnO (11 $\bar{2}$ 0). Как было сказано ранее, основу методики составляет построение квази-2D-модели с шириной запрещенной зоны, аналогичной 3D-кристаллу. Таким образом, за основу была взята структура, представленная на рис. 2, далее каждый раз ее высота по оси Z увеличивалась на одну элементарную ячейку (на один слой), после чего каждый раз вычислялась зонная структура, строились графи-

ки DOS и рассчитывалась ширина запрещенной зоны. Всего было исследовано 11 слоев данной структуры. На рис. 4, 5 для сравнения приведены графики DOS для одного слоя (показанного на рис. 2) и для четырех слоев данной структуры.

Как видно из рис. 4, 5, в случае одного слоя ширина запрещенной зоны равна 4.6 eV, что значительно превышает результат для 3D-кристалла. В случае четырех слоев $E_{\text{gap}} = 3.6$ eV. Данный же результат совпадает с таковым в трехмерном случае.

Подводя итог, покажем теперь, как изменяются E_{gap} и E_{Fermi} при изменении числа слоев квази-2D-структуры. Сводный график изменения указанных величин в зависимости от числа слоев представлен на рис. 6.

Из представленного рисунка можно сделать следующие выводы. Ширина запрещенной зоны уменьшается с 4.6 до 3.6 eV при увеличении числа слоев структуры от 1

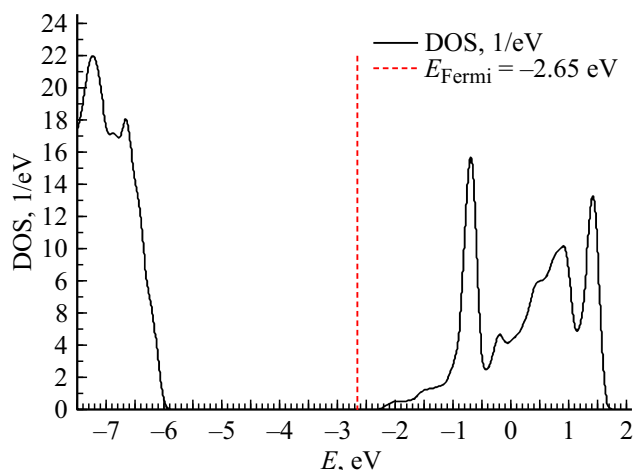
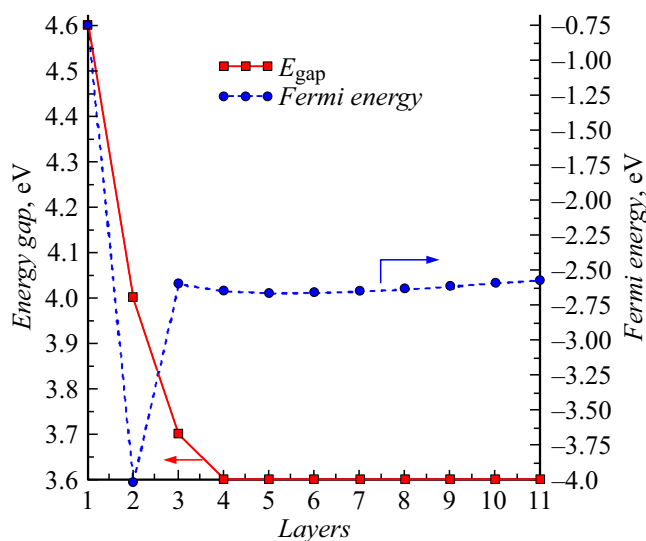
Рис. 5. DOS для четырех слоев ZnO (11 $\bar{2}$ 0).Рис. 6. Ширина запрещенной зоны (сплошная линия) и энергия Ферми (пунктирная линия) в зависимости от числа слоев для ZnO (11 $\bar{2}$ 0).

Таблица 1. Энергия оптимизации (E)

Аналит	E (аналит), eV	E (ZnO), eV	E (ZnO + аналит), eV	E (связи), eV	Заряд (аналит), e
ACETON	-290.273	-13589.279	-13879.904	-0.352	0.0337
BUTANOL	-376.888		-13967.645	-1.478	0.2113
CYCLOHEXANONE	-470.434		-14060.224	-0.511	0.0386
CYCLOPENTANONE	-403.748		-13994.244	-1.217	0.2239
ETANOL	-243.569		-13834.084	-1.236	0.1915
ISOPROPANOL	-310.333		-13899.977	-0.386	0.0379
METHANOL	-176.815		-13767.308	-1.214	0.1951
OCTANONE	-623.563		-14213.128	-0.286	0.0298

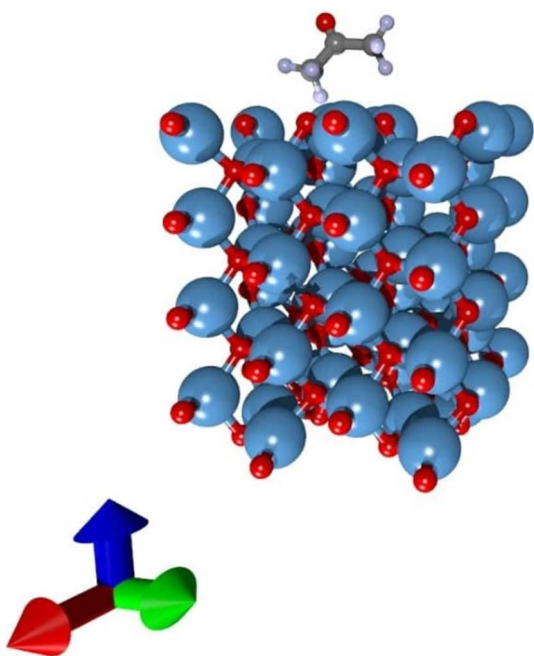


Рис. 7. Молекула ацетона над поверхностью элементарного объема четырехслойного оксида цинка.

до 4, после чего остается неизменной на уровне 3.6 eV. Аналогично энергия Ферми значительно изменяется на участке от 1 до 4 слоев, после чего становится близка к одному значению порядка -2.65 eV, практически не изменяясь от 4 до 11 слоев ZnO (11 $\bar{2}$ 0).

На основании данных результатов для дальнейшей работы была выбрана структура, содержащая 4 слоя, поскольку это минимальное число слоев, при котором двумерная структура имеет свойства, аналогичные трехмерному случаю. Благодаря такому выбору дальнейшие вычисления функции пропускания проводятся в плоскости, а не в пространстве, к тому же значительно уменьшается число исследуемых атомов. Данное обстоятельство значительно ускоряет и облегчает расчет.

Следующим шагом исследования являлась посадка на поверхность четырехслойного ZnO (11 $\bar{2}$ 0) восьми различных аналитов: ацетона, бутанола, циклогексанола, циклопентанона, этанола, изопропанола, метанола и октанона. В последующем геометрия таких структур оптимизировалась и была измерена энергия оптимизации, перетекание заряда. Пример посадки аналита на поверхность оксида цинка показан на рис. 7.

Полученные результаты для всех исследованных случаев сведены в общую табл. 1.

Следует так же отметить, что в таблице указан заряд на аналите. Из полученной таблицы можно сделать вывод, что все аналиты на поверхности оксида цинка образуют стабильную структуру (энергия образования всюду отрицательна), самая большая (по модулю) энергия образования у молекулы бутанола.

После этого для каждого исследуемого случая по теории квантового транспорта электронов Ландауэра-Буттикера была рассчитана функция пропускания $T(E)$. Пример графика функции пропускания (случай без аналитов на поверхности) представлен на рис. 8. После чего

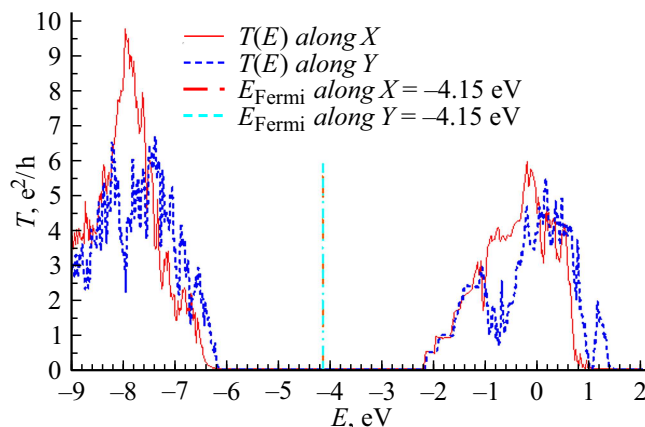


Рис. 8. Функция пропускания T в зависимости от энергии E с отмеченной энергией Ферми для ZnO (11 $\bar{2}$ 0) без аналитов на поверхности. Синяя линия соответствует направлению вдоль Y , красная — вдоль X .

Таблица 2. Проводимость ZnO (11 $\bar{2}$ 0)

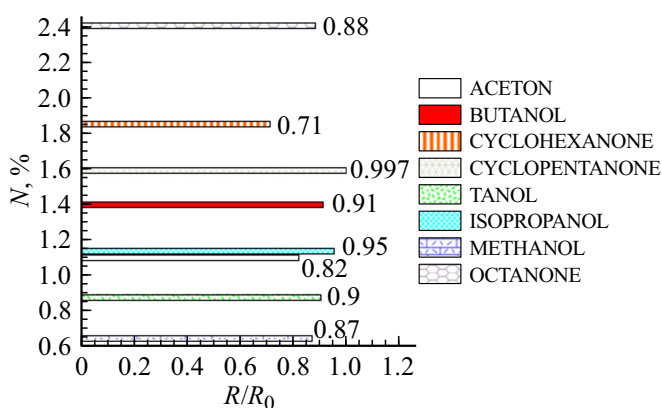
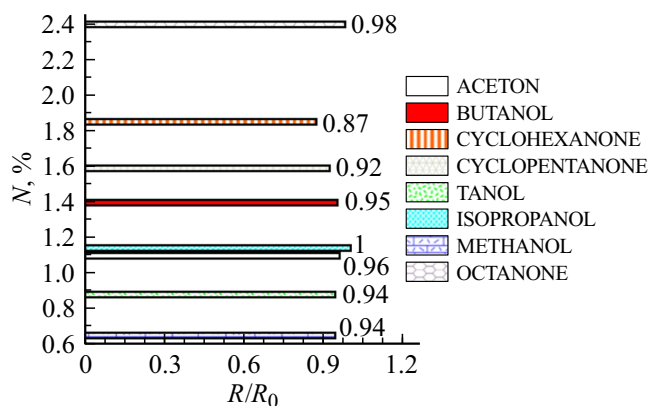
Аналит	N, %	Вдоль оси X			Вдоль оси Y		
		G, fS	R, PΩ	R/R ₀	G, fS	R, PΩ	R/R ₀
ACETON	1.1	0.361	2.769	0.82	0.109	9.15	0.96
BUTANOL	1.4	0.328	3.052	0.91	0.11	9.076	0.95
CYCLOHEXANONE	1.85	0.419	2.388	0.71	0.121	8.271	0.87
CYCLOPENTANONE	1.59	0.298	3.355	0.997	0.115	8.715	0.92
ETANOL	0.88	0.33	3.032	0.9	0.111	8.978	0.94
ISOPROPANOL	1.14	0.314	3.188	0.95	0.105	9.523	1
METHANOL	0.65	0.34	2.94	0.87	0.112	8.899	0.94
OCTANONE	2.4	0.336	2.974	0.88	0.107	9.303	0.98
Без аналита	—	0.297	3.365	1	0.105	9.509	1

по формулам (1) и (2) была вычислена проводимость (сопротивление) исследуемых структур. Рассчитанные сопротивления и хеморезистивный отклик для случая каждого из аналитов на поверхности, а также для случая без аналитов представлены в сводной табл. 2.

В табл. 2 массовая доля аналита в массе всей структуры обозначена N , и вычисляется в процентах. Величина хеморезистивного отклика S есть отношение сопротивления структуры с аналитами поверхности (R) к сопротивлению структуры без аналитов на поверхности (R_0).

На основании табл. 2 были составлены графики зависимости хеморезистивного отклика от массовой доли аналитов. Полученные графики представлены на рис. 9 — при направлении транспорта электронов вдоль оси X, и на рис. 10 — вдоль оси Y.

Из полученных графиков видно, что в обоих случаях сопротивление стало ниже при посадке аналитов. Тем не менее результаты оказались различными для разных направлений транспорта электронов. Вероятно,

Рис. 9. Хеморезистивный отклик для ZnO (11 $\bar{2}$ 0) с различными аналитами на поверхности вдоль оси X.Рис. 10. Хеморезистивный отклик для ZnO (11 $\bar{2}$ 0) с различными аналитами на поверхности вдоль оси Y.

данное обстоятельство связано с несимметричностью расположения аналитов на поверхности оксида цинка относительно осей X и Y.

Заключение

Целью работы являлось построение эффективной методики создания реалистичных атомистических моделей вещества на примере оксида цинка с последующей апробацией экспериментальными данными, а также изучение хеморезистивного отклика как характеристики, определяющей чувствительность наночешуек ZnO к аналитам.

Для этого был выполнен следующий ряд действий. Вначале в программном пакете „Kvazar“ были смоделированы рассматриваемые структуры оксида цинка и его кристаллографической поверхности (11 $\bar{2}$ 0). Затем для 3D-кристалла в программном комплексе „DFTB+“ была проведена оптимизация геометрии и методом SCC DFTB была определена электронная структура, постро-

ен график DOS. По данному графику была определена ширина запрещенной зоны, составившая 3.6 eV. Полученный результат оказался отличен от экспериментально измеренного на 6%, что доказывает справедливость *ab initio* метода расчета. После чего аналогично были рассчитаны плотности состояний для ZnO (11 $\bar{2}$ 0) с числом суперъячеек по высоте от 1 до 11. Было определено, что четырех слоев данной квази-2D-структуры достаточно для того, чтобы ее электронные характеристики (энергия Ферми, ширина запрещенной зоны) соответствовали таковым у объемного кристалла. Затем на выбранную структуру помещались восемь различных аналитов, после чего аналогичным образом рассчитывались такие характеристики, как энергия связи, перетекающий заряд. Далее по теории квантового транспорта Ландауэра-Буттикера была вычислена функция пропускания структур, на основе чего было вычислено погонное сопротивление (погонная проводимость) и, наконец, хеморезистивный отклик для каждого из исследованных аналитов.

В результате работы были получены графики DOS для указанных ранее структур с отмеченными на них энергиями Ферми. По этим результатам был составлен график зависимости данных величин от числа слоев. Кроме того, были составлены графики зависимости функции пропускания от энергии и графики хеморезистивного отклика для исследованных аналитов вдоль двух различных направлений электронного транспорта.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

Четырех слоев квази-2D листа ZnO достаточно для того, чтобы его свойства соответствовали объемному кристаллу. Данное обстоятельство значительно упрощает дальнейшие вычисления функции пропускания, поскольку вместо трехмерного случая рассматривается двумерный.

Другой важный вывод можно сделать на основе полученных графиков хеморезистивного отклика. Можно заметить, что появление спиртов на поверхности оксида цинка влечет за собой уменьшение его сопротивления, т.е. увеличивается проводимость всей структуры. К тому же можно заметить, что указанные характеристики различаются для разных направлений электронного транспорта. Это можно объяснить несимметричностью положения молекул аналитов над поверхностью оксида цинка.

Разработанная новая методика построения реалистичных моделей может значительно облегчить и ускорить вычисления различных электронных параметров исследуемых структур. Полученные новые знания относительно взаимодействия оксида цинка с аналитами могут помочь в более глубоком понимании процессов, лежащих в основе работы газовых сенсоров, основным материалом в которых являются наночешуйки оксида цинка, что создаст основу развития более совершенных методов производства и контроля качества данных устройств, а это, в свою очередь, напрямую влияет на

качество жизни человека, поскольку позволяет более точно контролировать наличие загрязнителей в воздухе.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Hellström, K. Jorner, M. Bryngelsson, S.E. Huber, J. Kullgren, T. Frauenheim, P. Broqvist. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 17004 (2013). DOI: 10.1021/jp404095x
- [2] H. Morko, Ü. Özgür. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials, and Device Technology* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009), DOI: 10.1002/9783527623945
- [3] C. Ratnasamy, J. Wagner. *Catalys. Rev.*, **51**, 325 (2009). DOI: 10.1080/01614940903048661
- [4] Z.L. Wang. *J. Phys. Condensed Matter*, **16**, 829 (2004). DOI: 10.1088/0953-8984/16/25/R01
- [5] K. Schilling, B. Bradford, D. Castelli, E. Dufour, J.F. Nash, W. Pape, S. Schulte, I. Tooley, J. Van den Bosch, F. Schellauf. *Photochem. Photobiolog. Sci.*, **9**, 495 (2010). DOI: 10.1039/b9pp00180h
- [6] T. Xia, M. Kovochich, M. Liong, L. Mädler, B. Gilbert, H. Shi, J.I. Yeh, J.I. Zink, A.E. Nel. *ACS Nano*, **2**, 2121 (2008). DOI: 10.1021/nn800511k
- [7] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono. *Science*, **300** (5623), 1269 (2003). DOI: 10.1126/science.1083212
- [8] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, T. Mise. *Solar Energy*, **77** (6), 739 (2004). DOI: 10.1016/j.solener.2004.08.010
- [9] C. Zhou, J. Kang. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **19**, 229 (2008). DOI: 10.1007/s10854-007-9561-5
- [10] S.H. Overbury, P.V. Radulovic, S. Thevuthasan, G.S. Herman, M.A. Henderson, C.H.F. Peden. *Surf. Sci.*, **410**, 106 (1998). DOI: 10.1016/S0039-6028(98)00307-0
- [11] C.B. Duke, A.R. Lubinsky. *Surf. Sci.*, **50**, 605 (1975). DOI: 10.1016/0039-6028(75)90049-7
- [12] M. Sambì, G. Granozzi, G.A. Rizzi, M. Casarin, E. Tondello. *Surf. Sci.*, **319**, 149 (1994). DOI: 10.1016/0039-6028(94)90577-0
- [13] M. Galeotti, A. Atrai, U. Bardi, G. Rovida, M. Torrini, E. Zanazzi, A. Santucci, A. Klimov. *Chem. Phys. Lett.*, **222**, 349 (1994). DOI: 10.1016/0009-2614(94)87073-X
- [14] N.K. Plugotarenko, T.N. Myasoedova, S.P. Novikov, T.S. Mikhailova. *Chemosensors*, **10** (4), 126 (2022). DOI: 10.3390/chemosensors10040126
- [15] S. Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995). DOI: 10.1017/CBO9780511805776
- [16] O.E. Glukhova, D.S. Shmygin. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **9**, 1254 (2018). DOI: 10.3762/bjnano.9.117
- [17] O.E. Glukhova, G.V. Savostyanov, M.M. Slepchenkov. *Proced. Mater. Sci.*, **6**, 256 (2014). DOI: 10.1016/j.mspro.2014.07.032

- [18] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert. *Phys. Rev. B*, **58**, 7260 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevB.58.7260
- [19] O.E. Glukhova, M.M. Slepchenkov. *J. Phys. Chem. C*, **120**, 17753 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b05058
- [20] M.M. Slepchenkov, D.S. Shmygin, G. Zhang, O.E. Glukhova. *Nanoscale*, **11**, 16414 (2019). DOI: 10.1039/C9NR05185F