

## Дослідження електронних властивостей кластера $(\text{ZnO})_{12}$ при адсорбції газів методом теорії функціонала густини

О.В. Бовгира<sup>1</sup>, Р.В. Бовгира<sup>2,\*</sup>, Д.І. Попович<sup>2,3</sup>, А.С. Середницький<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 8а, 79005 Львів, Україна

<sup>2</sup> Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України,  
вул. Наукова, 3-б, 79060 Львів, Україна

<sup>3</sup> Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

(Одержано 09.07.2015; опубліковано online 24.12.2015)

У межах теорії функціоналу густини проведено дослідження адсорбції молекул різних газів ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  і  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) на поверхні нанокластерів  $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$ . Для кожного кластеру було проведено оптимізацію (релаксацію) геометрії структури а потім на поверхню додавались молекули  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  етанолу та метанолу. Встановлено, що молекули  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  і  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  збільшують концентрацію основних носіїв (електронів) у сенсорній системі, тоді як молекули  $\text{O}_2$  і  $\text{NO}_2$ , знижують їх концентрацію. Адсорбція молекул спричинює також зменшення ширини забороненої зони нанокластерів. Найрізкіше зменшення спостерігається для молекули  $\text{O}_2$ , а серед донорних молекул найбільший вплив здійснюють молекули  $\text{CO}$  та  $\text{NH}_3$ .

**Ключові слова:** Сенсорні властивості, Кластери  $\text{ZnO}$ , Метод теорії функціонала густини.

PACS numbers: 73.22. – f, 73.20.At, 61.72.Ww

### 1. ВСТУП

Оксид цинку – один з найбільш відомих матеріалів, що широко використовується у різних областях промисловості, техніки і медицини. Різноманіття цікавих фізичних і хімічних властивостей, таких, як анізотропна кристалічна структура, напівпровідникові властивості при великій ширині забороненої зони, амфотерні хімічні властивості тощо, роблять цей матеріал справді унікальним [1]. Тонкі плівки і наноструктури на основі  $\text{ZnO}$ , є кандидатами для виготовлення надтонких дисплеїв, УФ випромінювачів і перемикачів [2] та газових сенсорів [3].

В числі інших застосувань, оксид цинку був в значній мірі вивчений як матеріал для сенсорів газів. Переважно такі метал-оксидні матеріали є товстими полікристалічними плівками, які мають обмежену чутливість для газосенсорних застосувань. Альтернативою стають наноструктури  $\text{ZnO}$ , які за рахунок вищого відношення поверхня-об'єм та сильної залежності електричної провідності від кількості адсорбатів на поверхні, показують значно вищу чутливість і селективність газових сенсорів [4].

Дослідження структурних та електронних властивостей малих кластерів  $(\text{ZnO})_n$  ( $n = 2-12$ ) проведено у роботах [5-8]. Хоча є багато досліджень геометричної структури та електронних властивостей нанокластерів  $\text{ZnO}$ ,  $(\text{ZnO})_{12}$  не часто згадується з точки зору адсорбції газів [9-11], таких як:  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  і  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Розрахунки взаємодії низки газів із нанокластерами  $(\text{ZnO})_{12}$  у [11, 12] були проведені у межах теорії функціонала густини з використанням гібридного функціоналу B3LYP для опису обмінно-кореляційної взаємодії електронів.

У даній роботі представлено результати теоретичних досліджень в межах теорії функціонала густини

взаємодії молекул різних газів ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  і  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) з нуль-мірними наноструктурами на основі оксиду цинку, а саме нанокластерами  $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$ .

### 2. МОДЕЛІ І МЕТОДИКИ РОЗРАХУНКІВ

У даній роботі модельним об'єктом є нанокластер  $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$  – зрізаний октаедр, який складається з восьми шестикутних і шести чотирикутних граней. Цей кластер – найменший об'ємний кластер, що задовольняє правилу ізольованих чотирикутників, яке служить критерієм його стабільності. Кожний атом оточений трьома атомами  $\text{O}$  (і навпаки), всі 36 зв'язків типу  $\text{Zn-O}$  забезпечують можливість  $sp^3$ -гібридизації. Відсутність негібридизованих і тому менш сильних зв'язків  $\text{Zn-Zn}$  і  $\text{O-O}$  забезпечує можливість існування таких кластерів і, відповідно, їх стабільності.

Для структурної моделі була проведена оптимізація (релаксація) геометрії (знаходження рівноважних координат іонів, за яких повна електронна енергія системи є мінімальною), а потім на поверхню додавались молекули  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  і  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Геометричні параметри такої системи знову оптимізувались. Оптимізація здійснювалась за ефективним алгоритмом делокалізованих внутрішніх координат [13]. Збіжність релаксаційної процедури вважалась досягнутою, коли величини сил, які діють на атоми ставали меншими  $0,02 \text{ eV/\text{Å}}$ .

У роботі проведено розрахунки енергетичного спектру із перших принципів за методикою, яка успішно використовувалась для дослідження властивостей нанорозмірних структур, таких як нанодротики, нанокільця та нанотрубки [14-17].

Для опису обмінно-кореляційної енергії електронної підсистеми використано функціонал у на-

\* bovyra@gmail.com

ближенні узагальненого градієнта (GGA) в параметризації Пердю, Бурке і Ернцерахофа (PBE) [18]. Відомо, що використання даного наближення у розрахунках призводить до кількісної недооцінки величини енергії зв'язку системи. З іншого боку, альтернативний опис обмінно-кореляційної взаємодії у межах апроксимації локальної густини (LDA) призводить до завищених значень енергії зв'язку у порівнянні із експериментальними даними. Використання наближення GGA у даній роботі дає можливість при аналізі результатів розрахунків стверджувати, що якщо модель кластера буде стабільною, то і реальна система також буде стабільною.

Електронні функції електронів розкладались у базисі атомних орбіталей, включаючи *d*-орбіталі. Основні електрони описувались ефективним потенціалом із врахуванням релятивістських поправок. Інтегрування у першій зоні Бріллюена проводилось у спеціальних точках *k*-простору, згенерованих за схемою Монкроста-Пака [19].

Загальною властивістю розрахунків у межах теорії функціоналу густини є заниження значення ширини забороненої зони напівпровідників  $E_g$ . Таке заниження абсолютного значення  $E_g$  не має впливу на аналіз електронної структури у дослідженні сенсорних властивостей нанокластерів, оскільки ми порівнюємо різниці енергій чистої поверхні нанокластера  $Zn_{12}O_{12}$  і поверхні з адсорбованими молекулами газів, використовуючи при цьому той самий метод розрахунків.

### 3. ОПИС ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

Для кожного типу адсорбату ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$  і  $C_3H_6O$ ) на поверхні кластерів розглянуто різні можливі геометричні положення молекул над поверхнею (над атомами  $Zn$  і  $O$ , над зв'язком  $Zn-O$ ) та різні типи адсорбції, такі як фізична адсорбція, хемісорбція і молекулярна хемісорбція. Остання є проміжним випадком між фізичною адсорбцією і хемісорбцією і характеризується слабким переносом заряду між адсорбованою молекулою і поверхнею адсорбента.

Енергія адсорбції молекул газу на поверхні нанокластера  $Zn_{12}O_{12}$  обчислювалася за таким виразом:

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

де  $E_n$  і  $E_m$  – відповідають енергіям чистої поверхні нанокластера  $Zn_{12}O_{12}$  і вільної молекули газу, а  $E_{nm}$  – повна енергія системи після адсорбції молекул газу. Вище від'ємне значення енергії адсорбції вказує на більш енергетично вигідну конфігурацію системи.

Характер міжмолекулярної взаємодії обговорюємо у світлі розгляду розподілів густини електронних станів і вигляду найвищої заповненої молекулярної орбіталі (НОМО) і найнижчої незаповненої молекулярної орбіталі (LUMO) молекул адсорбату. Розглядаються два механізми переносу заряду: а) перенос заряду виникає в залежності від відносного розташування на графіку густини станів системи НОМО- і LUMO-орбіталей адсорбату. Якщо НОМО лежить вище рівня Фермі чистого кластера, то відбувається перенос заряду до адсорбованої молекули; б) перенос заряду між молекулою адсорбату і кластером  $ZnO$  визначається гібридизацією НОМО- і LUMO-орбіталей молекули із електронними орбіталями кластера.

Далі ми описуємо взаємодію молекул із поверхнею нанокластера  $Zn_{12}O_{12}$  у порядку зростання комплексності механізму переносу заряду.

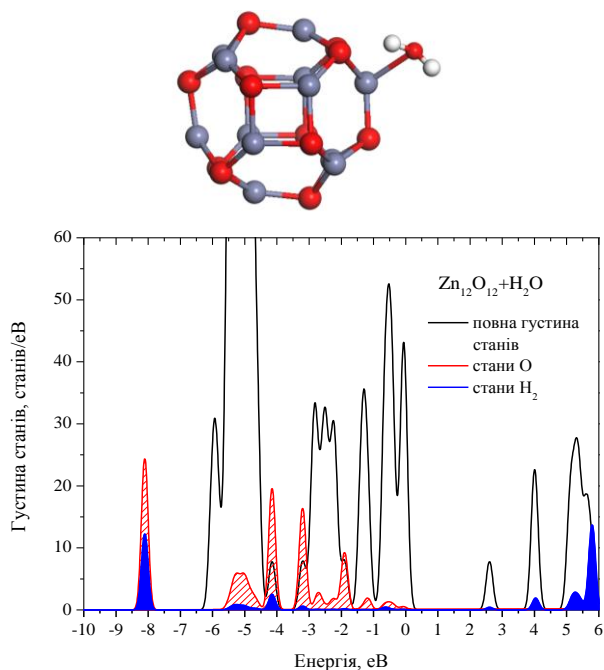
У таблиці 1 наведено отримані значення енергії адсорбції  $E_{ad}$  (eV), ширини забороненої зони системи молекула–кластер  $Zn_{12}O_{12}$   $E_g$  (eV), переносу заряду  $\Delta q$  (e) та довжини зв'язку між атомом молекули і атомом поверхні нанокластера  $d$  (Å) у найбільш стабільних конфігураціях системи молекула–кластер  $Zn_{12}O_{12}$ .

Адсорбція молекул на поверхні кластера змінює його локальну геометричну структуру у місці зв'язку. У випадку адсорбції  $H_2O$  НОМО-орбіталі молекули практично повністю локалізована на атомі оксигену, тоді як LUMO – на атомах водню. НОМО відіграє визначальну роль у перенесенні заряду завдяки великому змішуванню із електронними станами нанокластера вище рівня Фермі (рис. 1).

Присутня також сильніша гібридизація із станами нижче рівня Фермі, проте вона не викликає перенесення заряду, оскільки усі ці стани є заповненими. Отже, молекула  $H_2O$  виступає донором носіїв заряду, підвищуючи провідність системи.

**Таблиця 1** – Енергія адсорбції  $E_{ad}$  (eV), ширина забороненої зони  $E_g$  (eV), перенесення заряду  $\Delta q$  (e) та довжина зв'язку  $d$  (Å) адсорбатів на поверхні нанокластера  $Zn_{12}O_{12}$

|            | $E_{ad}$ (eV) | $E_g$ (eV) | $\Delta q$ (e) | $d$ (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    |



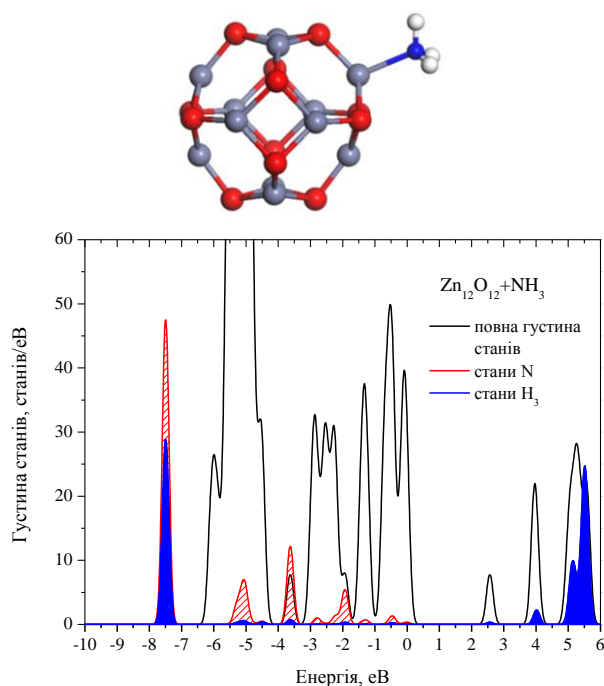
**Рис. 1** – Оптимізована структурна модель адсорбції H<sub>2</sub>O на поверхні нанокластера Zn<sub>12</sub>O<sub>12</sub> (сині кулі – атоми Zn, червоні кулі – атоми O); розподіл густини станів іонів молекули H<sub>2</sub>O у системі нанокластер-адсорбат (для зручності абсолютні значення густини станів для іонів O та H помножені на 5)

У випадку адсорбції NH<sub>3</sub> ситуація є подібною. Молекули NH<sub>3</sub> зазнають молекулярної хемісорбції на поверхні нанокластерів і стають донорами носіїв заряду (рис. 2). НОМО є єдиною орбітalloю, яка зазнає суттєвого перекриття із станами кластера поблизу рівня Фермі. Аналіз заселеності орбіталей вказує, що заряд втрачають іони нітрогену ( $\Delta q_N = 0.249$ ), тоді як гідрогени у молекулі практично не змінюють заряду.

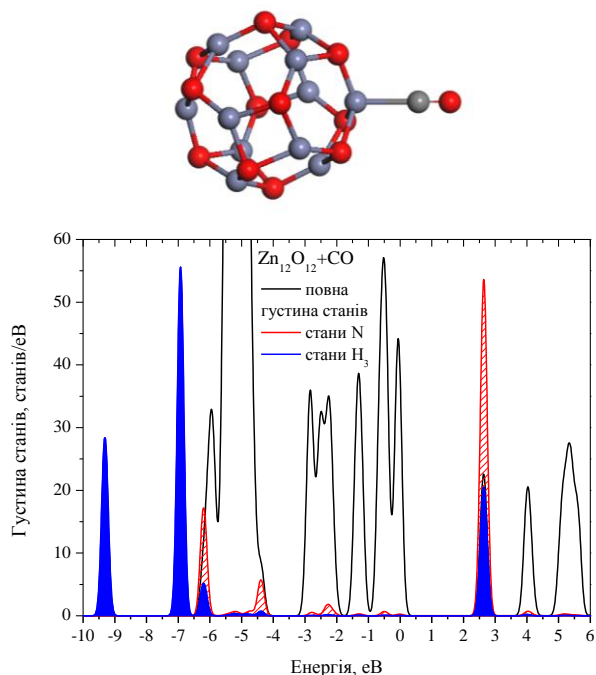
Стабільною конфігурацією адсорбції молекули чадного газу (CO) є випадок зв'язування атома вуглецю із поверхневим атомом цинку (рис. 3), тоді як інші конфігурації є значно менш енергетично вигідними або нестабільними. У випадку адсорбції CO відзначимо залежність величини перенесення заряду від орієнтації молекули відносно поверхні нанокластера. Ця залежність виникає внаслідок різного ступеня перекриття 5b НОМО орбіталей CO із станами ZnO. Проте, визначальну роль у донорному характері зв'язування даних молекул із сенсорною поверхнею відіграє LUMO 2 $\pi$ -орбіталь, оскільки вона знаходиться ближче до рівня Фермі нанокластера, ніж НОМО (рис. 3).

Значення довжини зв'язку для вільної молекули CO<sup>+</sup> становить 1.115 Å, тоді як для CO – 1.128 Å [20]. Тому, іншим підтвердженням донорного характеру зв'язування молекули CO із поверхнею ZnO є зменшення довжини зв'язку C-O 1.141 Å для оптимізованої вільної молекули до 1.136 Å – для адсорбованої молекули CO.

Такий донорний характер перенесення заряду узгоджується із даними експериментальних досліджень, згідно з якими електронна провідність у наноструктурах оксиду цинку *n*-типу зростає під впливом парів H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> і CO [21].



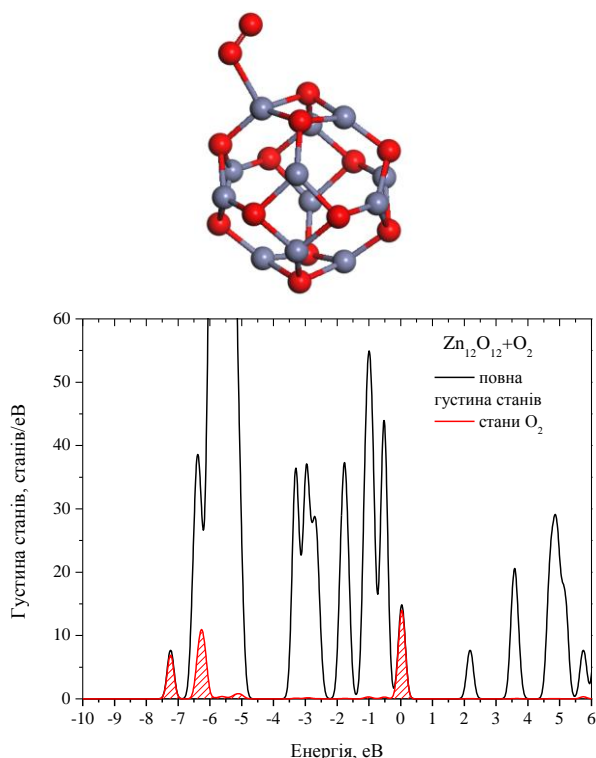
**Рис. 2** – Оптимізована структурна модель адсорбції NH<sub>3</sub> на поверхні нанокластера Zn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>, розподіл густини станів іонів молекули NH<sub>3</sub> у системі нанокластер-адсорбат (абсолютні значення густини станів для іонів N та H помножені на 5)



**Рис. 3** – Оптимізована структурна модель адсорбції CO на поверхні нанокластера Zn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>, розподіл густини станів іонів CO у системі нанокластер-адсорбат (абсолютні значення густини станів для іонів C та O помножені на 5)

Взаємодія молекулярного кисню із поверхнею нанокластера оксиду цинку описується процесом фізичної адсорбції. Довжина зв'язку вільної молекули дорівнює 1.226 Å, а адсорбованої на поверхні – 1.255 Å.

Взаємодія молекул O<sub>2</sub> із поверхнею нанокластера індукує акцепторні домішкові стани вище рівня Фермі (рис. 4), що свідчить про перенесення електронів



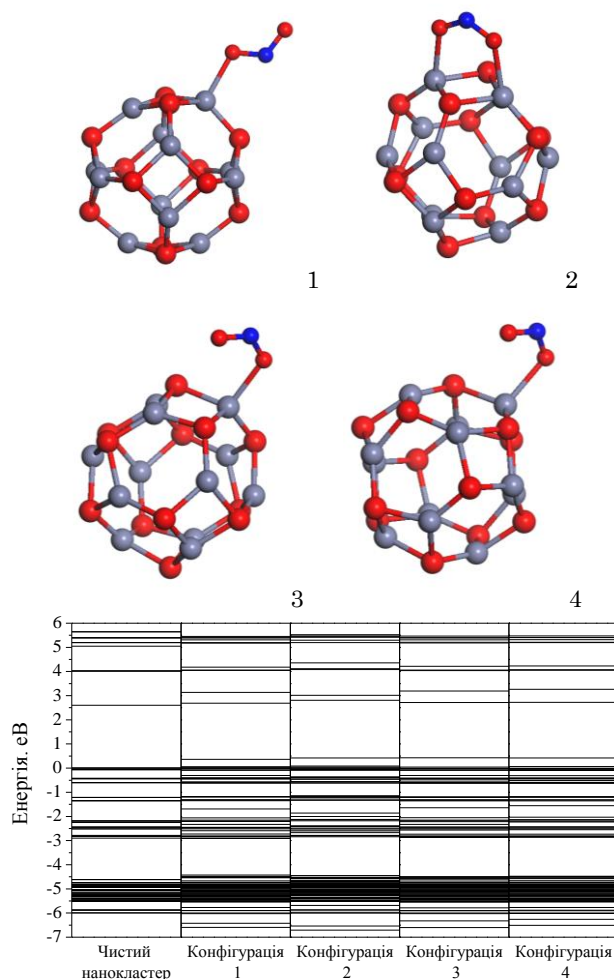
**Рис. 4** – Оптимізована структурна модель адсорбції молекули  $O_2$  на поверхні нанокластера  $Zn_{12}O_{12}$ , розподіл густини станів молекули  $O_2$  у системі нанокластер-адсорбат

від нанокластера до  $O_2$ . Акцепторний характер перенесення заряду від нанокластера до молекули  $O_2$  підтверджений даними експериментальних досліджень сенсорних властивостей нанодротин  $ZnO$  [12].

Конфігураційну залежність властивостей системи нанокластер-адсорбат розглянемо на прикладі адсорбції молекули  $NO_2$ . Отримано чотири стабільні конфігурації системи нанокластер- $NO_2$  (рис. 5). У конфігураціях 1 (молекула  $NO_2$  відхилена від поверхні нанокластера), 3 (молекула  $NO_2$  знаходиться над чотирикутником, який формують зв'язки  $Zn-O$ ) та 4 (молекула  $NO_2$  знаходиться над шестигутом із зв'язків  $Zn-O$ ) під час процесу адсорбції спостерігаємо взаємодію одного атома кисню молекули  $NO_2$  із атомом цинку нанокластера (довжина зв'язку у всіх випадках  $d_{Zn-O} = 2.12 \text{ \AA}$ ), а для конфігурації 2 вже два атоми  $O$  адсорбату утворюють хімічні зв'язки із атомами  $Zn$  (довжина зв'язку  $d_{Zn-O} = 2.27 \text{ \AA}$ ).

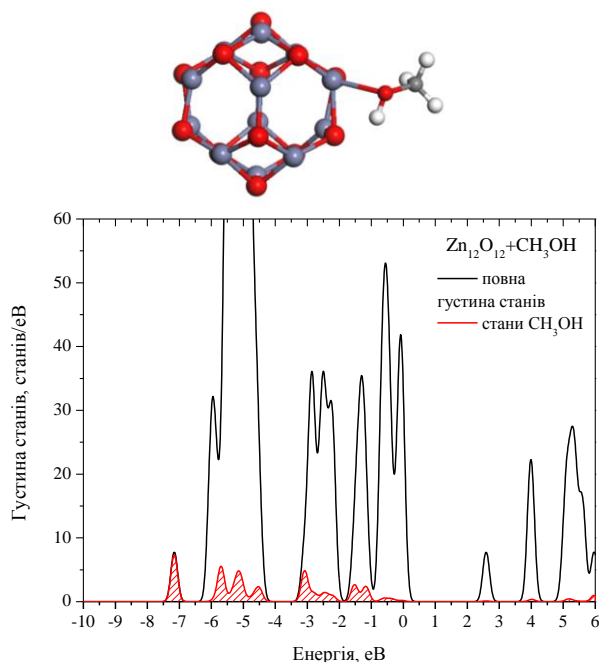
У конфігурації 1 енергія адсорбції молекули  $NO_2$  становить  $E_{ad} = -0.25 \text{ eV}$ , у процесі адсорбції змінюється геометрія молекули: довжина зв'язку у молекулі  $d_{N-O}$  зростає із  $1.21 \text{ \AA}$  до  $1.27 \text{ \AA}$ , валентний кут зменшується із  $133.5^\circ$  до  $122.5^\circ$ . У цій конфігурації аналіз за Малікеном показує, що заряд у розмірі  $\Delta q = -0.204$  переноситься від нанокластера до молекули адсорбата. Подібні зміни геометрії молекули відбуваються і у випадку інших конфігурацій, довжина зв'язку у молекулі зростає, а валентний кут зменшується. Найвище за модулем значення енергії адсорбції отримано для конфігурації 4 ( $E_{ad} = -0.40 \text{ eV}$ ). Для цієї конфігурації перенесення заряду також є найвищим ( $\Delta q = -0.212$ ).

Відповідні зміни відбуваються в енергетичному спектрі системи: до НОМО-орбіталі нанокластера підмішуються орбіталі молекули токсичного газу, у забороненій зоні з'являється акцепторний рівень  $NO_2$ , а рівень LUMO-орбіталі нанокластера зсувається по енергетичній шкалі вгору (рис. 5). Для найбільш енергетично вигідної конфігурації 4 акцепторний рівень розташований поблизу енергетичної мітки  $0.424 \text{ eV}$ .



**Рис. 5** – Оптимізовані структурні моделі адсорбції  $NO_2$  на поверхні нанокластера  $Zn_{12}O_{12}$  у різних конфігураціях; розподіл енергетичних рівнів у системі нанокластер-адсорбат для різних конфігурацій адсорбції молекули  $NO_2$

На рис. 6 та рис. 7 зображені результати взаємодії молекул метанолу та етанолу із нанокластерами  $ZnO$ . При наближенні молекул до поверхні нанокластера їх взаємодія порушує початкову конфігурацію, індукуючи процес хемісорбції молекул газу на поверхні. Атоми  $O$  ( $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ ) формують зв'язок із атомом цинку поверхні, атоми метилової (етилової) групи не взаємодіють із поверхнею. Відстань між  $H$  ( $C_2H_5OH$ ) та  $O$  ( $ZnO$ ) становить  $1.91 \text{ \AA}$ , що вказує на присутність водневого зв'язку, так як вона є суттєво меншою суми відповідних Ван-дер-Ваальсових радіусів атомів ( $2.72 \text{ \AA}$ ). Відстані між атомами  $OH$ -груп, які взаємодіють із поверхнею, зростають на  $0.06 \text{ \AA}$  для обидвох молекул у порівнянні із відповідними значеннями для вільних молекул. Крім зростання

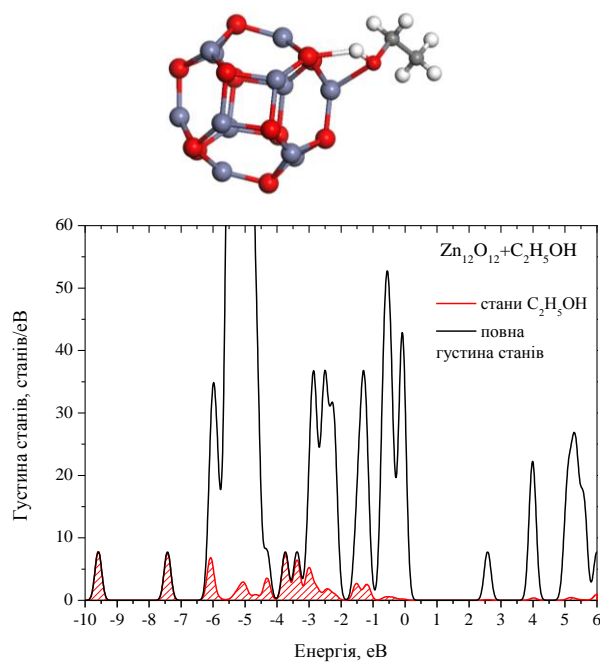


**Рис. 6** – Оптимізована структурна модель адсорбції метанолу на поверхні нанокластера Zn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>, розподіл густини станів молекули метанолу у системі нанокластер-адсорбат

довжини молекулярного зв'язку у ОН-групах, геометрія молекул метанолу та етанолу після адсорбції на поверхні ZnO практично не змінюється. Значення кута СОН зростає лише на 1,2°, довжини зв'язків С-О зростають не більше ніж на 0,015 Å. Зміни у довжинах зв'язків С-Н є незначними, тоді як кут НСН змінюється в межах 1,3°.

Слабка взаємодія між молекулами газів і атомами нанокластерів спричинює повертання С-С зв'язку. НОМО відіграє визначальну роль у перенесенні заряду завдяки суттєвому змішуванню із електронними станами нанокластера поблизу рівня Фермі.

Атом кисню молекули ацетону (СН<sub>3</sub>(СО)СН<sub>3</sub>) формує зв'язок з атомом цинку, довжина зв'язку n(ZnO) – O(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) складає 2,14 Å (рис. 7). Внаслідок релаксаційної процедури довжина зв'язку С-О молекули ацетону змінюється на 0,02 Å, а довжини зв'язків С-С всередині молекули зменшуються приблизно на 0,01-0,02 Å. Значення кутів ОСС змінюються в межах 2,0°, а значення кутів НСН – в межах 1,0°, при цьому зміни в довжинах зв'язків С-Н є незначними. Аналіз заселеностей за Малікеном показує внутрішній перерозподіл заряду у молекулі та частковий перехід зарядової густини від молекули до нанокластера.



**Рис. 7** – Оптимізована структурна модель адсорбції етанолу на поверхні нанокластера Zn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>, розподіл густини станів молекули етанолу у системі нанокластер-адсорбат

Важливість структурної релаксації досліджуваних моделей молекула-поверхня нанокластера підтверджується розрахунком енергії адсорбції молекул газів на поверхні нанокластера, в якого усі атоми є «замороженими» у своїх просторових позиціях. Наприклад, для молекули ацетону обчислена енергія адсорбції без релаксації геометричних параметрів нанокластера є меншою на 0,38 eV у порівнянні із розрахунками, що передбачають релаксаційну процедуру.

Адсорбція молекул спричинює також зменшення ширини забороненої зони нанокластерів. Найрізкіше зменшення спостерігається для молекул O<sub>2</sub>, а серед донорних молекул найбільший вплив здійснюють молекули NH<sub>3</sub> та CO.

#### 4. ВИСНОВКИ

Досліджено структурні, електронні та сенсорні властивості нанокластерів на основі оксиду цинку.

Досліджено взаємодію нанокластерів ZnO із молекулами O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O і C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Адсорбція молекул газу приводить до зміни геометрії нанокластерів і сприяє обміну електронами між адсорбованими молекулами і поверхнею кластерів. Встановлено, що молекули H<sub>2</sub>O, CO, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH збільшують концентрацію основних носіїв (електронів) у сенсорній системі, тоді як молекули O<sub>2</sub> та NO<sub>2</sub> знижують їх концентрацію.

## Исследование электронных свойств кластера (ZnO)<sub>12</sub> при адсорбции газов методом теории функционала плотности

О.В. Бовгира<sup>1</sup>, Р.В. Бовгира<sup>2</sup>, Д.И. Попович<sup>2,3</sup>, А.С. Середницкий<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Львовський національний університет імені Івана Франка,  
ул. Кирила і Мефодія, 8а, 79005 Львов, Україна

<sup>2</sup> Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Подстригача НАН України,  
ул. Научная, 3-б, 79060 Львов, Україна

<sup>3</sup> Національний університет «Львівська політехніка», ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Україна

В пределах теории функционала плотности проведено исследования адсорбции различных газов (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) на поверхности нанокластера Zn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>. Для каждого кластера было проведено оптимизацию геометрии структуры, а затем на поверхность добавлялись молекулы O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, метанола, ацетона и этанола. Установлено, что молекулы H<sub>2</sub>O, CO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH увеличивают концентрацию основных носителей (электронов) в сенсорной системе, тогда как молекулы O<sub>2</sub> снижают их концентрацию. Адсорбция молекул вызывает также уменьшение ширины запрещенной зоны нанокластеров. Резкое уменьшение наблюдается для молекулы O<sub>2</sub>, а среди донорных молекул наибольшее влияние осуществляют молекулы CO и NH<sub>3</sub>.

**Ключевые слова:** Сенсорные свойства, Кластеры ZnO, Метод теории функционала плотности.

## The Density Functional Theory Study of Electronical Properties of (ZnO)<sub>12</sub> Clusters During Gas Adsorption

O.V. Bovgyra<sup>1</sup>, R.V. Bovgyra<sup>2</sup>, D.I. Popovych<sup>2,3</sup>, A.S. Serednytski<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ivan Franko National University of Lviv, 8a, Kyrylo and Mefodiy Str., 79005 Lviv, Ukraine

<sup>2</sup> Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics NAS Ukraine,  
3-b, Naukova Str., 79060 Lviv, Ukraine

<sup>3</sup> Lviv Polytechnic National University, 12, S. Bandery Str., 79013 Lviv, Ukraine

A density functional theory study of the adsorption of molecules of different gases (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) on the surface of nanoclusters Zn<sub>12</sub>O<sub>12</sub> were performed. For each cluster an optimization (relaxation) of structures geometry were performed and then the molecules of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, methanol, acetone and ethanol had been added to the surface. It was determined that the molecules of H<sub>2</sub>O, CO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH increase the concentration of the main charge carriers (electrons) in sensor systems, whereas molecule O<sub>2</sub>, reduce their concentration. Adsorption of molecules causes the reducing of the band gap of nanoclusters. The sharpest decrease is observed for O<sub>2</sub> molecules, and among donor molecules the greatest impact was observed with CO and NH<sub>3</sub> molecules.

**Keywords:** Sensing properties, ZnO clusters, Density functional theory.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- U. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, et al., *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- C. Jagadish, S. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing Properties and Applications*: (Elsevier: 2006).
- B.K. Kotlyarchuk, D.I. Popovych, A.S. Serednytski, *Phys. Chem. Solid State* **7** No 3, 490 (2006).
- A. Wei, L.H. Pan, W. Huang, *Mater. Sci. Eng. B* **176**, 1409 (2011).
- O.V. Bovgyra, R.V. Bovgyra, M.V. Kovalenko, D.I. Popovych, A.S. Serednytski, *J. Nano- Electron. Phys.* **5**, No 1, 01027 (2013).
- M. Zhao, Y. Xia, Z. Tan, X. Liu, L. Mei, *Phys. Lett. A* **372**, 39 (2007).
- B. Wang, S. Nagase, J. Zhao, G. Wang, *J. Phys. Chem. C* **111**, 4956 (2007).
- X. Cheng, F. Li, Y. Zhao, *J. Mol. Struct. Theochem.* **894**, 121 (2009).
- J.B.L. Martins, C.A. Taft, E. Longo, J. Andres, *J. Mol. Struct.: Theochem.* **398-399**, 457 (1997).
- M.T. Baei, *Bull. Korean Chem. Soc.* **34**, No 12, 3722 (2013).
- A. Al-Sunaidi, S. Goumri-Said, *Chem. Phys. Lett.* **507**, 111 (2011).
- B. Kaewrukksa, W. Pipornpong, B. Wannoo, V. Ruangpor-nvisuti, *Comp. Theor. Chem.* **1020**, 100 (2013).
- J. Andzelm, D. King-Smith, G. Fitzgerald, *Chem. Phys. Lett.* **335**, 321 (2001).
- J.G. Lu, P. Chang, Z. Fan, *Mater. Sci. Eng. R: Report.* **52**, 49 (2006).
- W. Ahn, K.S. Park, J.-H. Heo, D.-W. Kim, K.J. Choi, J.-G. Park, *Sensor. Actuat. B: Chem.* **138**, 168 (2009).
- J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J.P. Lu, *Nanotechnology* **13**, 195 (2002).
- M.V. Kovalenko, O.V. Bovgyra, A.V. Franiv, R.V. Bovgyra, *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics* **29**, 47 (2011).
- J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev.* **13**, 5188 (1971).
- W.J. Hehre, L. Radom, P.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory* (Wiley: New York: 1986).
- J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, *Nanotechnology* **17**, 4995 (2006).