

## Електронна структура, оптичні та сенсорні властивості нанодротики ZnO

О.В. Бовгира\*, М.В. Коваленко

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8а, 79005 Львів, Україна

(Одержано 15.03.2016, опубліковано online 21.06.2016)

У межах теорії функціонала електронної густини проведено дослідження структурних, електронних та оптичних властивостей нанодротики ZnO. Встановлено, що ширина забороненої зони нанодротики ZnO зростає зі зменшення розміру нанодротики. Розраховані функції  $\epsilon_2$  нанодротики ZnO показують значний фіолетовий зсув у порівнянні з об'ємним кристалом ZnO. Наші результати дають деякі відомості для реального розуміння оптичних властивостей ZnO та дають змогу для можливого більш точного спостереження і контролю в процесі росту ZnO матеріалів. Також проведено теоретичні розрахунки адсорбції молекул різних газів на поверхні нанодротики ZnO. З метою визначення донорного або акцепторного характеру молекулярної адсорбції визначено ступінь перенесення заряду на нанодротики.

**Ключові слова:** Нанодротики ZnO, Функціонал густини, Електронна структура, Оптичні властивості, Адсорбція.

DOI: [10.21272/jnep.8\(2\).02031](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02031)

PACS numbers: 73.22. – f, 73.20.At,  
78.67. – n, 68.43.Bc

### 1. ВСТУП

Оксид цинку (ZnO) – типовий широкозонний напівпровідник ( $E_g = 3,37$  eV) з великою екситонною енергією зв'язку (60 meV) і, як відомо, є одним з найбільш важливих функціональних оксидів. Властивості ZnO в останні роки привертають все більшу увагу дослідників для потенційного застосування його в створенні електронних, оптоелектронних та фотоелектронних наноприладів, а також сенсорів [1-5]. Наноструктури ZnO такі як нанодротики, нанотрубки, нанострічки, наностержні є перспективними функціональними елементами в оптичних і електронних пристроях завдяки потенційним застосуванням в короткохвильових лазерних діодах, сонячних батареях, прозорих і провідних електродах в сонячних батареях, приладах на поверхневих акустичних хвилях, а також в хімічних і біологічних сенсорах [6-8]. В низці експериментальних та теоретичних досліджень повідомляється про застосування нанодротики ZnO у різних оптоелектронних пристроях [9-11]. На сьогоднішній день, існує не багато систематичних теоретичних вивчень розмірно-залежних властивостей нанодротики ZnO. Зокрема, вплив поверхневих ефектів електронних станів, завдяки боковій стінці нанодротики ZnO, на їхні електронні та оптичні властивості, залишається не зовсім зрозумілим.

В даній роботі, на основі першопринципних розрахунків, представлено теоретичні дослідження електронних, оптичних та адсорбційних властивостей нанодротики ZnO різних розмірів.

### 2. МОДЕЛІ І МЕТОДИКИ РОЗРАХУНКІВ

У роботі проведено теоретичні розрахунки в межах теорії функціонала електронної густини (DFT), яка успішно використовувалася для дослідження нанорозмірних структур, таких як, нанокільця, нанотрубки та нанострічки [12-15].

Для іонних потенціалів використано ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта [16] у базисі плоских хвиль. Для опису обмінно-кореляційної енергії електронної підсистеми використано функціонал у наближенні узагальненого градієнта (GGA) в параметризації Пердю, Бурке і Ернцгергофа (PBE) [17]. Інтегрування у першій зоні Бріллюена проводилося у спеціальних точках k-простору, згенерованих за схемою Монкроста і Пака [18].

У той час як в рамках даного підходу обчислені структурні параметри системи у порівнянні із експериментальними даними відтворюються добре, електронна структура страждає від відомої проблеми заниження ширини забороненої зони через частково обмежені функціонали електронної густини. У випадку об'ємного кристалу ZnO, ця помилка яскраво виражена так як розрахунки дають значення забороненої зони 0,98 eV, що сильно недооцінює експериментальне значення 3,4 eV. Однією з причин цієї недооцінки є неточний опис розташування 3d-зон цинку, що лежать вище по енергетичній шкалі близько 2 eV, в порівнянні з експериментом, проте це не впливає на загальну тенденцію електронних та структурних властивостей що підтверджено низкою попередніх електронних розрахунків [14-15, 19-21].

З метою уникнення проблеми заниження ширини забороненої зони у наших розрахунках ми використали теорію функціонала густини разом з методом Хаббарда  $U$  (DFT +  $U$ ). Відхилення розрахунків зонної структури при використанні цього методу знаходяться в межах 1 % від експериментальних значень. Для більш точного опису обмінно-кореляційного потенціалу в цій роботі використано адаптований метод розрахунків DFT +  $U_d$  +  $U_p$ . В роботі [22] припускається, що для оксидних матеріалів величина  $U_{p,O}$  рівна 7 eV добре підходить для першопринципних розрахунків. В даній роботі ми розглядаємо обидві величини:  $U_d = 10$  eV для 3d-орбіталей Zn та  $U_p = 7$  eV для 2p-орбіталей O. При

\* [bovyra@gmail.com](mailto:bovyra@gmail.com)

вказаних параметрах  $U_d$  і  $U_p$ , обчислена ширина енергетичної щілини об'ємного кристала ZnO становить 3,37 eV. Ці результати відмінно узгоджуються з експериментальними даними.

Для мінімізації поверхневих взаємодій між нанодротиками, у структурних моделях вони були розміщені на відстані 10 Å один від одного.

Досліджені структури мають діаметр до 2 нм, що є меншим, ніж у синтезованих експериментально нанодротиках ZnO (20-100 нм). Оскільки першопричинні розрахунки наноструктур діаметром

20-100 нм вимагають значних комп'ютерних ресурсів, представлені нижче результати відображають роль кривизни поверхні і радіального розмірного ефекту на властивості наноструктур.

Моделі нанодротиків ZnO формувались із об'ємного кристалу ZnO у структурі вюрциту вздовж осі (0001) кристалу (рис. 1). Отримані нанодротики мали трикутну або гексагональну форму (три або шість граней неполярного  $(10\bar{1}0)$  кристалу, відповідно) і складались із 12, 26, 44, 48, 108 атомів у елементарній комірці.

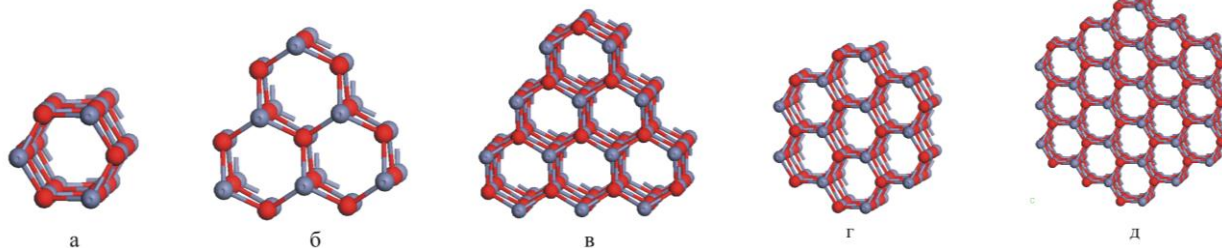


Рис. 1 – Структурні моделі нанодротиків ZnO: а) кількість атомів в елементарній комірці  $n = 12$ ; б)  $n = 26$ ; в)  $n = 44$ ; г)  $n = 48$ ; д)  $n = 108$  (Zn – сірі атоми, O – червоні)

### 3. ОПИС ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

Спочатку, всі моделі нанодротиків ZnO були оптимізовані, тобто за ефективним алгоритмом делокалізованих внутрішніх координат [23] проведено пошук рівноважних координат іонів, за яких повна електронна енергія системи є мінімальною. Після структурної оптимізації всі атоми оксигену зовнішніх шарів нанодротиків зміщуються назовні, тоді як атоми цинку зміщуються всередину (рис. 2). Релаксація поверхневих атомів в нанодротиках ZnO має той самий механізм змін, що й на поверхні ZnO  $(10\bar{1}0)$  [24].

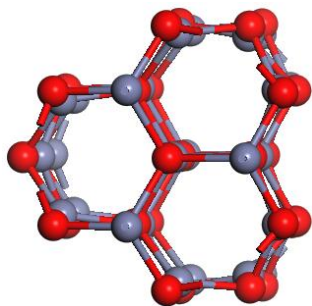


Рис. 2 – Модель нанодротика ZnO з  $n = 26$  після оптимізації моделі структури

У таблиці 1 приведені значення енергії зв'язку та ширини забороненої зони досліджених нанодротиків ZnO.

Із отриманих результатів бачимо, що із зменшенням розміру нанодротика енергія зв'язку зменшується, а ширина забороненої зони зростає. Найбільша із досліджуваних структур за своїми властивостями наближається до об'ємного кристала ZnO. Зростання ширини забороненої зони із зростанням відношення площі поверхні до об'єму наноструктури підтверджує залежність електронних властивостей ZnO від його розмірів. Варто відзначити, що дисперсія електронних зон у валентній області практично не змінюється зі зміною діаметра нанодротика. Ши-

рина забороненої зони змінюється за рахунок руху делокалізованих станів дна зони провідності у енергетичній області.

Таблиця 1 – Структури, енергії зв'язку на один атом (eV), та енергетичні щілини ( $E_g$ , eV) нанодротиків ZnO

Структура Кількість атомів	Енергія зв'язку, eV	$E_g$ , eV
а) $n = 12$	6,458	4,42
б) $n = 26$	6,751	4,11
в) $n = 44$	6,96	3,56
г) $n = 48$	7,011	3,54
д) $n = 108$	7,22	3,48

Як бачимо з рис. 3, нанодротики ZnO володіють прямою забороненою енергетичною щілиною при відносно високій дисперсії вздовж високосиметричної лінії  $\Gamma(0,0,0) - F(0,0,0.5)$  у зоні Бріллюена. Дно зони провідності опускається по енергетичній шкалі та оптична заборонена зона звужується зі зростанням розміру нанодротиків, що показано на рис. 3 а-в. Значення розрахованих енергетичних щілин нанодротиків ZnO є вищими, ніж для об'ємного кристалу ZnO (3,37 eV). Причини цього можна пояснити наступним: з одного боку, найнижчий заповнений стан нанодротиків ZnO відповідає поверхневим атомам та основний вклад – від вільних зв'язків  $2p$ -оксигену. З іншого боку, взаємодії між електричними зарядами є результатом їх делокалізованого характеру і електрони мають більшу рухливість вздовж цих поверхонь.

Спектри уявної частини діелектричної функції  $\epsilon_2$  отримано із результатів зонно-енергетичних розрахунків хвильових функцій і власних значень енергії валентних і віртуальних станів. На їх основі за співвідношеннями Крамерса-Кроніґа обчислено спектри поглинання. Розраховані спектри поглинання та уявної частини діелектричної функції показані на рис. 3 та 4. Використання методу GGA +  $U$  дозволило отримати співпадіння ширини забороненої зони з

краєм поглинання, що добре узгоджується з експериментальними результатами, згідно з якими край поглинання розміщується при 377 нм за кімнатної температури [25].

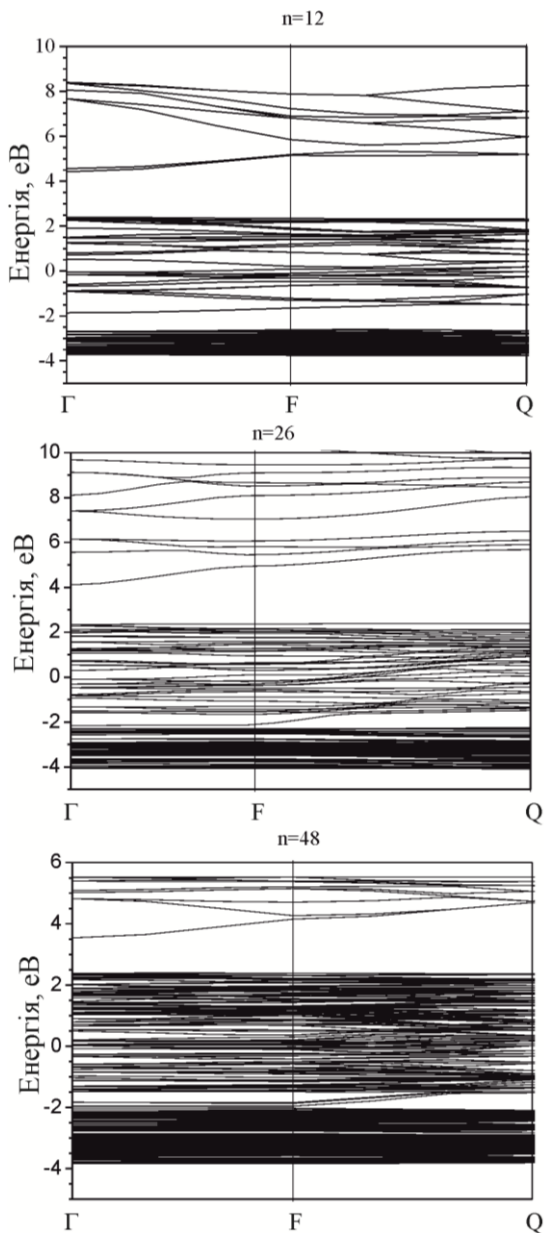


Рис. 3 – Зонні діаграми нанодотиків ZnO вздовж двох основних напрямів у зоні Бриллюена: а)  $n = 12$ ; б)  $n = 26$ ; в)  $n = 48$

На рис. 4 ми бачимо, що край фундаментального поглинання зазнає значного фіолетового зсуву зі зменшенням розміру нанодотиків. Ці характеристики викликають великий інтерес завдяки їхнім значним потенційним застосуванням в оптоелектронних наноприладах.

На рис. 5 показано розраховані діелектричні функції  $\epsilon_2$  нанодотиків ZnO для поляризації падаючого випромінювання вздовж полярної осі в напрямку [0001]. Спектр  $\epsilon_2$  може бути поділений на дві основні групи: низькоенергетичну від 2,9 еВ до 5 еВ та високоенергетичну від 5 еВ до 10 еВ.

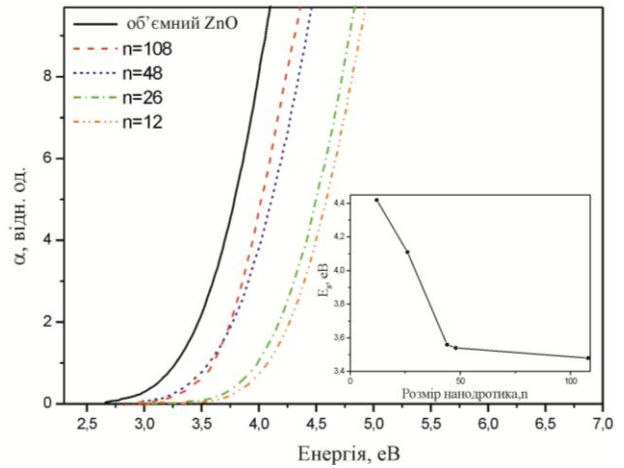


Рис. 4 – Розраховані спектри поглинання нанодотиків оксиду цинку в області краю фундаментального поглинання (на вставці зображено залежність прямої енергетичної щільності від розміру нанодотика)

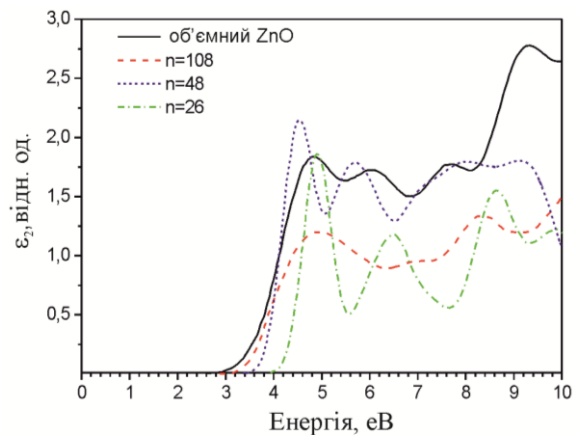


Рис. 5 – Уявна частина діелектричної функції для нанодотиків оксиду цинку

Міжзонні переходи, що формують край поглинання нанодотиків, починаються з 2,9 еВ до 4 еВ, і відповідають, основним чином, переходам з вершини валентної зони до дна зони провідності. Відповідний інтенсивний пік в низькоенергетичній області зміщується в напрямку області високої енергії зі зменшенням розміру нанодотиків. У високоенергетичній області три інтенсивні піки походять від міжзонних переходів між другим та третім незаповненими станами та станами зони провідності. Більше того, вигляд спектрів діелектричних функцій дуже подібний і вказує на те, що функція діелектричної проникності нанодотиків ZnO відносно нечутлива до зміни їх діаметру.

Для отриманих моделей нанодотиків проведено також дослідження адсорбції молекул різних газів ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $NH_3$ ,  $C_2H_5OH$ ) на поверхні нанодотиків ZnO. Для моделей нанодотиків ZnO спочатку була проведена оптимізація геометричних параметрів, а потім на бічну поверхню додавались молекули газів. Геометричні параметри такої системи знову оптимізувались. На рис. 6-8 приведено результати взаємодії окремих молекул ( $CO$ ,  $NH_3$  і  $O_2$ ) з нанодотиками ZnO, які містять 26 атомів у елементарній комірці.

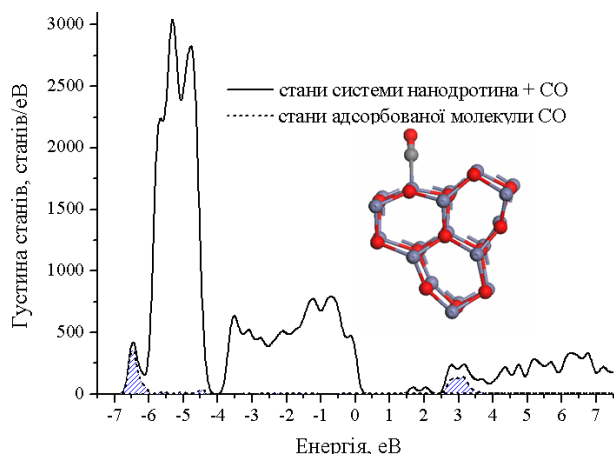


Рис. 6 – Оптимізована конфігурація та розподіл густини станів молекули CO на поверхні нанодротини ZnO

Молекули CO та NH<sub>3</sub> (рис. 6-7) зазнають молекулярної хемісорбції на поверхні нанодродиків і стають донорами носіїв заряду. У випадку адсорбції молекул CO відзначимо залежність величини перенесення заряду від орієнтації молекули відносно поверхні нанодротини. Для молекули CO визначальну роль у донорному характері зв'язування із сенсорною поверхнею нанодротини відіграють стани зони провідності, оскільки вони знаходяться ближче до рівня Фермі нанодротини ніж стани валентної зони.

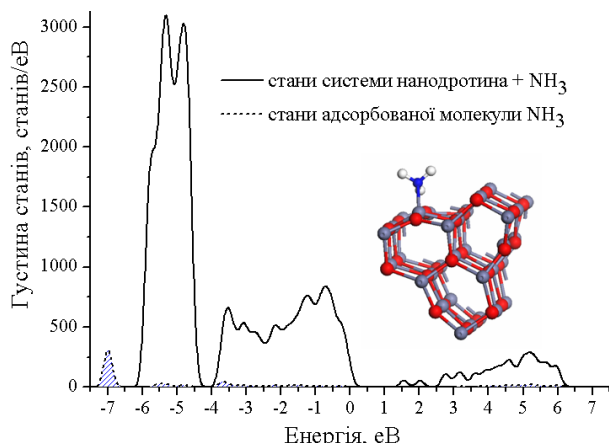


Рис. 7 – Оптимізована конфігурація та розподіл густини станів молекули NH<sub>3</sub> на поверхні нанодротини ZnO

У випадку адсорбції молекул CO і NH<sub>3</sub> на поверхні нанодродиків ситуація є подібною до адсорбції на поверхні нанотрубок [14].

Взаємодія молекулярного кисню із поверхнею нанодротини оксиду цинку описується процесом фізичної адсорбції, в забороненій зоні з'являється акцепторний рівень O<sub>2</sub> (рис. 8). В результаті молекула

кисню отримує заряд, тобто відбувається перенесення заряду від поверхні нанодротика на молекулу O<sub>2</sub>. Такий акцепторний характер перенесення заряду від нанодротика до молекули O<sub>2</sub> підтверджений даними експериментальних досліджень сенсорних властивостей нанодродиків ZnO [26].

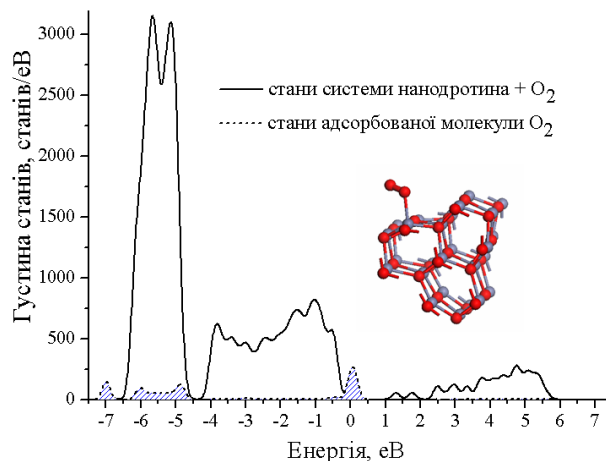


Рис. 8 – Оптимізована конфігурація та розподіл густини станів молекули O<sub>2</sub> на поверхні нанодротини ZnO

В загальному адсорбційні властивості тонких нанодродиків оксиду цинку є дуже близькими до властивостей поверхонь нанотрубок. Проте, оскільки експериментально більш доступними є нанодродики ZnO, то вони є більш практичними для застосування у якості хімічних сенсорів.

#### 4. ВИСНОВКИ

Проведено теоретичні дослідження електронної структури та оптичних властивостей нанодродиків ZnO різних розмірів. Результати розрахунків показують, що всі нанодродики ZnO мають пряму заборонену зону, величина яких є більшою, ніж в об'ємному кристалі. Встановлено чіткий прояв квантового розмірного ефекту: зростання ширини забороненої зони в 1D-наноструктурі із зростанням відношення поверхні до об'єму. Відповідно, край фундаментального поглинання зазнає значного фіолетового зсуву зі зменшенням розміру нанодродиків. Ці результати сприяють застосуванню нанодродиків ZnO у якості нанопристроїв, нанодатчиків та оптоелектронних пристроїв ультрафіолетового діапазону. Адсорбція молекул газів на поверхні модифікує електронний спектр нанодродиків ZnO підтверджуючи можливість практичного застосування таких наноструктур в якості газових сенсорів.

## Электронная структура, оптические и сенсорные свойства нанопроволок ZnO

О.В. Бовгира, М.В. Коваленко

*Львовский национальный университет имени Ивана Франка,  
ул. Кирилла и Мефодия, 8а, 79005 Львов, Украина*

В пределах теории функционала плотности проведены исследования структурных, электронных и оптических свойств нанопроволок ZnO. Установлено, что ширина запрещенной зоны нанопроволок ZnO возрастает с уменьшением размера нанопроволок. Рассчитанные функции  $\epsilon_2$  нанопроволок ZnO показывают значительный фиолетовый сдвиг по сравнению с объемным кристаллом ZnO. Наши результаты дают некоторые сведения для реального понимания оптических свойств ZnO и позволяют для возможного более точного наблюдения и контроля в процессе роста ZnO материалов. Также проведены теоретические расчеты адсорбции молекул различных газов на поверхности нанопроволок ZnO. С целью определения донорного или акцепторного характера молекулярной адсорбции определено степень перенесения заряда к нанопроволке.

**Ключевые слова:** Нанопроволки ZnO, Функционал плотности, Электронная структура, Оптические свойства, Адсорбция.

## Electronic Structure, Optical and Sensor Properties of ZnO Nanowires

O.V. Bovgyra, M.V. Kovalenko

*Ivan Franko National University of Lviv, 8a, Kyrylo and Mefodiy St., 79005 Lviv, Ukraine*

Density functional theory calculations of structural, electronic and optical properties of nanowires ZnO were performed. The obtained results are showing that the band gap increase with the decrease of the ZnO nanowire size. The calculated ZnO nanowires dielectric function shows a significant blueshift with those of bulk ZnO. Our results give some reference to the thorough understanding of optical properties of ZnO, and also enable more precise monitoring and controlling during the growth of ZnO materials to be possible. Also theoretical calculations of adsorption of the different gases molecules on side of nanowires ZnO were performed. Their charge transfer to the nanowire sidewall is investigated in order to determine the donor or acceptor character of molecular adsorbing.

**Keywords:** ZnO nanowires, Density functional, Electronic structure, Optical properties, Adsorption.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H.J. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
- D.C. Look, *Mater. Sci. Eng. B* **80**, 383 (2001).
- K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Science* **300**, 1269 (2003).
- H.J. Kim, H.N. Lee, J.C. Park, *Curr. Appl. Phys.* **6**, 451 (2002).
- S.Y. Lee, E.S. Shim, H.S. Kang, S.S. Pang, J.S. Kang, *Thin Solid Films* **473**, 31 (2005).
- R. Könenkamp, R. Word, C. Schlegel, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 6004 (2004).
- S.Y. Bae, H.W. Seo, H.C. Choi, J. Park, *J. Phys. Chem. B* **108**, 12318 (2004).
- R.B. Liu, A.L. Pan, F.F. Wang, B.S. Zou, *Chin. Phys.* **16**, 1129 (2007).
- S.H. Jo, D. Banerjee, Z.F. Ren, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1407 (2004).
- J. Song, X. Wang, E. Riedo, Z.L. Wang, *Nano. Lett.* **5**, 1954 (2005).
- C.Q. Chen, Y. Shi, Y.S. Zhang, J. Zhu, Y.J. Yan, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 075505 (2006).
- M.-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* No **29**, 47 (2011).
- O.V. Bovgyra, M.V. Kovalenko, *International Young Scientists Forum on Applied Physics (YSF-2015)*, MMM-2, 1 (Dnipropetrovsk: IEEE: 2015).
- D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1971).
- Y.R. Yang, X.H. Yan, Y. Xiao, Z.H. Guo, *Chem. Phys. Lett.* **446**, 98 (2007).
- Y. Mao, J. Zhong, Y. Chen, *Physica E* **40**, 499 (2008).
- F.-C. Zhang, Z.-Y. Zhang, W.-H. Zhang, J.-F. Yan, J.-N. Yong, *Chin. Phys. B* **18**, 2508 (2009).
- X. Ma, B. Lu, D. Li, R. Shi, C. Pan, Y. Zhu, *J. Phys. Chem. C* **115**, 4680 (2011).
- J. Andzelm, D. King-Smith, G. Fitzgerald, *Chem. Phys. Lett.* **335**, 321 (2001).
- O.V. Bovgyra, M.V. Kovalenko, *Phys. Chem. Solid State* **15**, 39 (2014).
- B. Kulyk, V. Kapustianyk, V. Tsybulskyy, O. Krupka, B. Sahraoui, *J. Alloy. Compd.* **502**, 24 (2010).
- Z. Fan, D. Wang, P.C. Chang, W.Y. Tseng, J.G. Lu, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5923 (2004).