НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача

НИЗЬКОВИМІРНІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ МЕТАЛООКСИДИ ДЛЯ ГАЗОВОЇ СЕНСОРИКИ

БОВГИРА Ростислав Вікторович − к.ф.-м.н., н.с. відділу фізико-математичного моделювання низьковимірних систем ІППММ ім. Я.С. Підстригача НАН України
САВКА Степан Степанович − к.ф.-м.н., м.н.с. відділу фізико-математичного моделювання низьковимірних систем ІППММ ім. Я.С. Підстригача НАН України
ВЕНГРИН Юрій Іванович − к.ф.-м.н., м.н.с. відділу фізико-математичного моделювання низьковимірних систем ІППММ ім. Я.С. Підстригача НАН України

Львів – 2022

Мета, завдання, об’єкт та предмет дослідження

Мета роботи полягає у розробці нових підходів отримання низьковимірних напівпровідникових структур, фізико-математичне моделювання процесів формування структури і електронних властивостей нанопорошкових матеріалів і систем на їх основі, одержаних за допомогою лазерних методів синтезу, оптимізація люмінесцентного методу для детектування адсорбованих газових частинок та їх сумішей на нанопорошкових металооксидах з використанням багатоканальної матриці для застосування у сенсорах газів та їх сумішей. Відповідно до поставленої мети, сформульовані наступні завдання дослідження:

- моделювання структури та електронних властивостей наноструктур на основі ZnO, встановлення особливостей впливу дефектів структури та домішок на електронні властивості наноструктур ZnO;
- моделювання процесів коалесценції і коагуляції нанокластерів з лазерної плазми в умовах хімічно-активного середовища, моделювання процесів окислення нанокластерів Zn в кисневому середовищі і формування наноструктур типу «ядро-оболонка»;
- визначення характеру газосенсорних властивостей нанопорошкових металооксидів (адсорбційна здатність, швидкодія, чутливість, селективність);
- визначення фізико-технологічних засад побудови багатоелементної матричної системи для створення газового сенсора нового покоління;

Об’єкт дослідження: структурні, електронні, люмінесцентні та газосенсорні характеристики наноструктур на основі низьковимірних напівпровідникових металооксидів.

Предмет дослідження: взаємозв’язок між процесами формування структури, морфологією росту, закономірностями зміни електронних, оптико-спектральних та газосенсорних властивостей наноструктур на основі нанопорошкових металооксидів при адсорбції газів, придатних для використання в газовій сенсориці.

Методика розрахунків і техніка експерименту

- Моделювання методом теорії функціонала густини процесів формування наноструктур на основі оксиду цинку, встановлення електронних та газосенсорних властивостей наносистем, у наближенні узагальненого градієнта у наближенні узагальненого градієнта (GGA – PBE) та з використанням поправок Хабарда (GGA + *U*).
- Моделювання методом молекулярної динаміки процесів конденсації і утворення нанокластерів ZnO в хімічно-активному середовищі з лазерної плазми, процесів окислення нанокластерів Zn в кисневому середовищі і утворення структур типу «ядро-оболонка» зі використанням потенціалу міжатомної взаємодії Reactive Force Field (ReaxFF).
- Електронна мікроскопія, Х-променева малокутова дифрактометрія, та лазерні методи одержання і модифікації структури нанопорошків напівпровідникових металооксидів.
- Люмінесцентні методи вивчення властивостей нанопорошкових структур.

Методика розрахунків і техніка експерименту

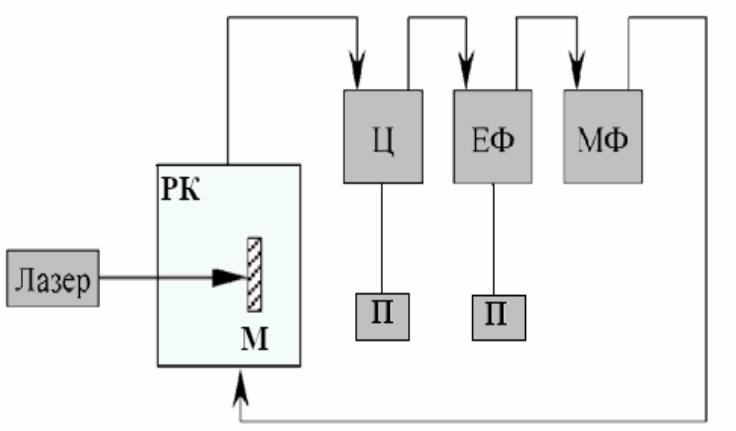


Рис. 1. *Блок-схема установки для одержання нанопорошків (РК – реакційна камера, М – мішень, Ц – циклон, ЕФ – електричні фільтри, МФ – механічні фільтри, П – збір порошку). YAG:Nd3+ - лазер (λ=1,06 мкм, $\tau=10^{-8}\div10^{-6}$ с, $q=10^{6}\div5\cdot10^{7}$ Вт/см^2) у напрямленому потоці при атмосферному тиску суміші реактивного (O_2) й інертного (Ar) газів у заданій пропорції $P_{O2}:P_{Ar}=0.1\div0.4$.*

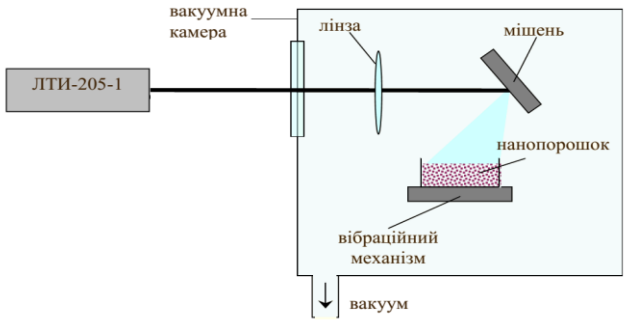


Рис. 2. *Схема лазерного напилення легуючої домішки на нанопорошкові матеріали.*

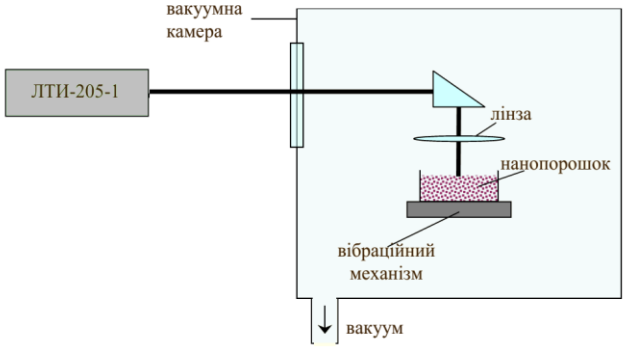


Рис. 3. *Схема установки лазерного відпалу нанопорошкових матеріалів.*

Методика розрахунків і техніка експерименту

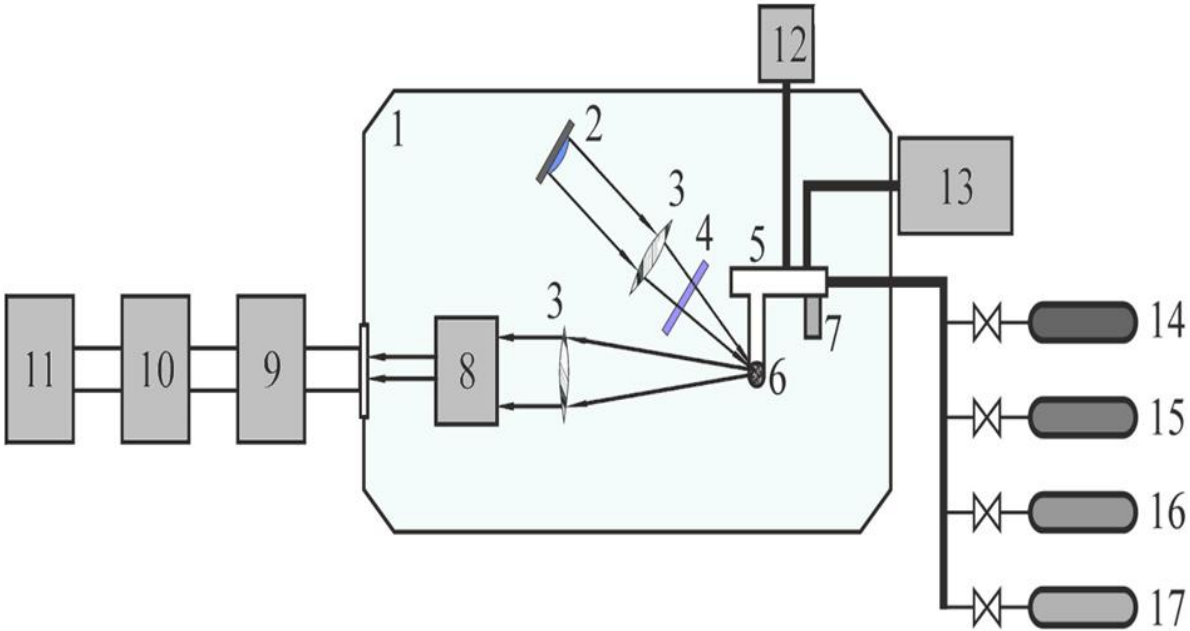


Рис. 4. *Схема робочої установки: 1-світлоізолююча камера, 2- УФ-світлодіод, 3- лінза, 4- світлофільтр, 5- кварцова кювета для створення газового середовища, 6- досліджувані наночастинки, 7-датчик тиску, 8- подвійний монохроматор ДМР-4, 9- фотопомножувач, 10- підсилювач, 11- персональний комп'ютер, 12- вимірювач вакууму ИВ-2, 13- вакуумна установка ВУП-5М, 14- балон з H_2, 15- балон з N_2, 16- балон з CO, 17- балон з CO_2.*

СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРОННІ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ZnO

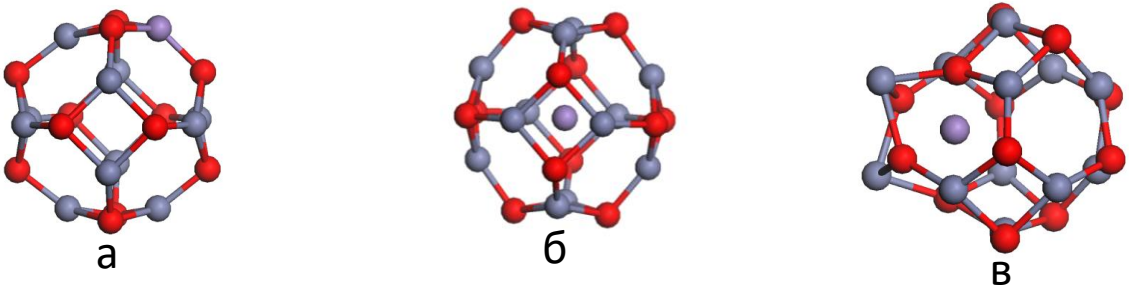
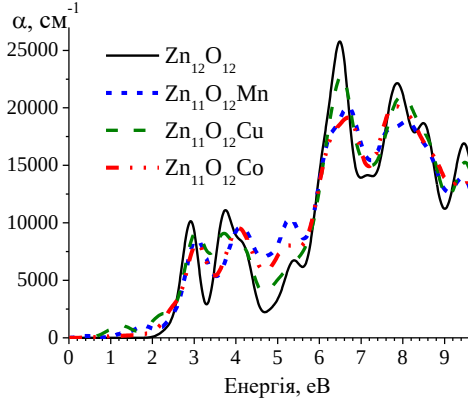
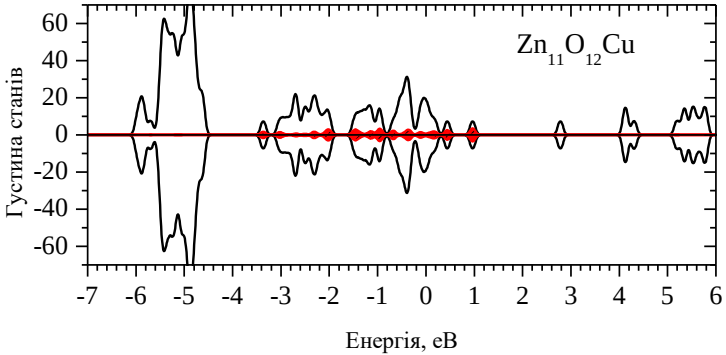


Рис.5. *Оптимізовані структури кластерів $Zn_{12}O_{12}$ з домішковим атомом: (а) атом домішки заміщує один з атомів Zn; б) ендоедральне допування атомом домішки посередині кластера, (в) ендоедральне допування атомом 3d-елемента у кластері збоку від його центру*



а



б

Рис. 6. *Теоретичні спектри поглинання кластерів $(ZnO)_{12}$ з домішками 3-d перехідних металів (а), розподіл густини станів у кластері $(ZnO)_{12}$ з домішкою Cu (б).*

СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРОННІ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ZnO

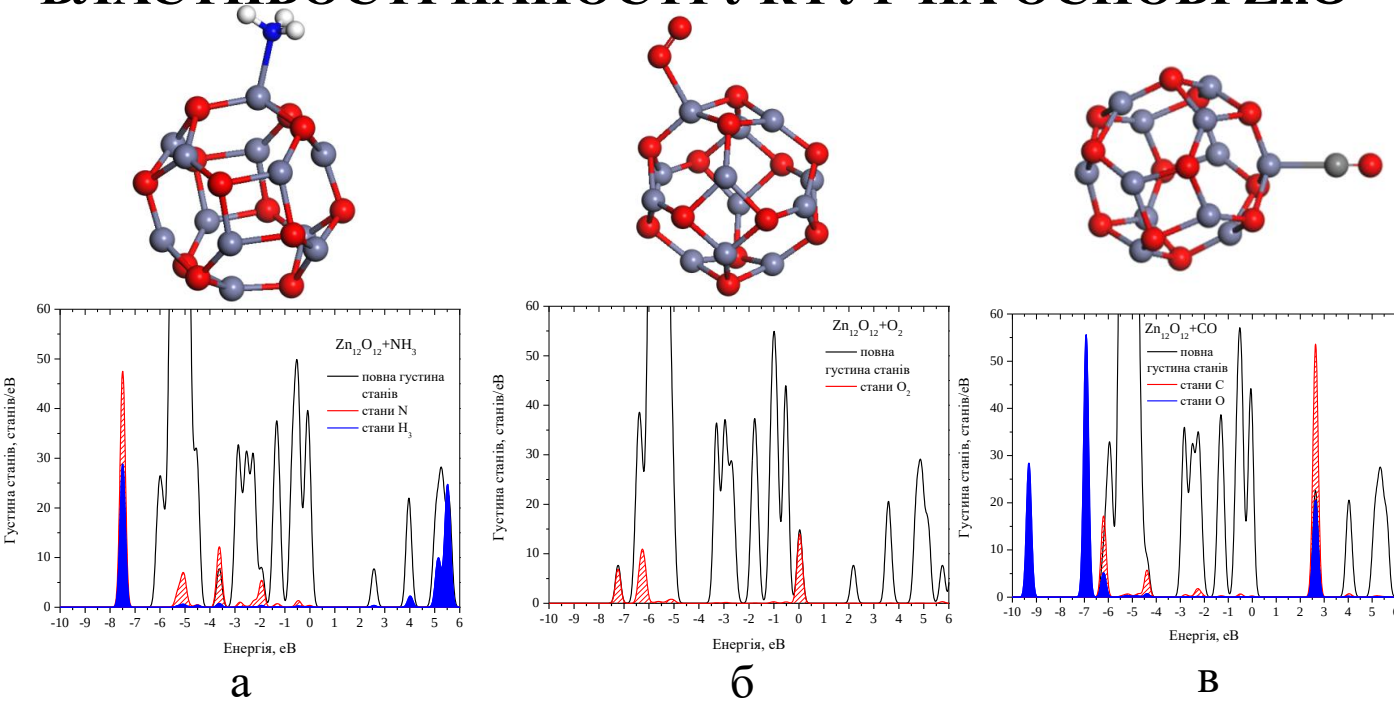


Рис. 7. *Оптимізована структурна модель адсорбції та розподіл густини станів іонів молекули* NH_3 *(а), кисню (б), CO (в) , на поверхні нанокластера* $Zn_{12}O_{12}$.

СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРОННІ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ZnO

Таблиця 1

Енергія формування (E^f) точкових дефектів структури (вакансія цинку V_{Zn}, вакансія кисню V_O, антивузловий дефект цинку Zn_O, антивузловий дефект кисню O_{Zn}) нанокластерів $ZnO_{(34)}$ та $ZnO_{(60)}$

Ізомер	E^f, eV			
	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
$(ZnO)_{60\text{-}sodalite}$	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 2

Ширина енергетичної щілини (E_g) нанокластерів ZnO(34) та ZnO(60) з точковими дефектами структури (вакансія цинку V_{Zn}, вакансія кисню V_O, антивузловий дефект цинку Zn_O, антивузловий дефект кисню O_{Zn})

Ізомер	E_g, eV				
	«ідеal»	V_{Zn}	V_O	Zn_O	O_{Zn}
$(ZnO)_{34\text{-}A}$	3.91	1.86	2.3	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
$(ZnO)_{60\text{-}sodalite}$	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

СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРОННІ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ZnO

Таблиця 3

Енергія адсорбції (E_{ad}), ширина енергетичної щілини (E_g), перенос заряду (Δq), довжина зв'язку (d) між адсорбованою молекулою і поверхнею нанотрубки

Молекула	E_{ad} (еВ)	E_g (еВ)	Δq (е)	d (Å)
H_2O	-0,62	1,96	0,105	2,24
NH_3	-0,89	1,94	0,195	2,16
CO	-0,25	1,97	0,132	2,35
O_2	-0,26	1,70	-0,154	2,29
CH_3OH	-0,60	1,94	0,099	2,22
C_2H_5OH	-0,59	1,96	0,112	2,21
C_3H_6O	-0,58	1,92	0,129	2,20
Нанотрубка ZnO		1,96		

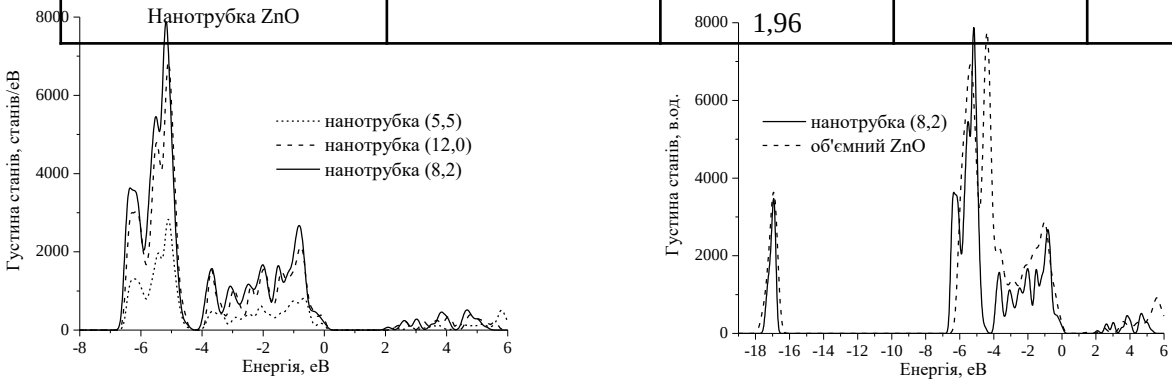


Рис. 8. *Розподіл функції густини станів для нанотрубок ZnO різної хіральності (а), порівняння густини станів для нанотрубки і об'ємного кристалу ZnO (б).*

Моделювання методом молекулярної динаміки процесів формування нанокластерів ZnO

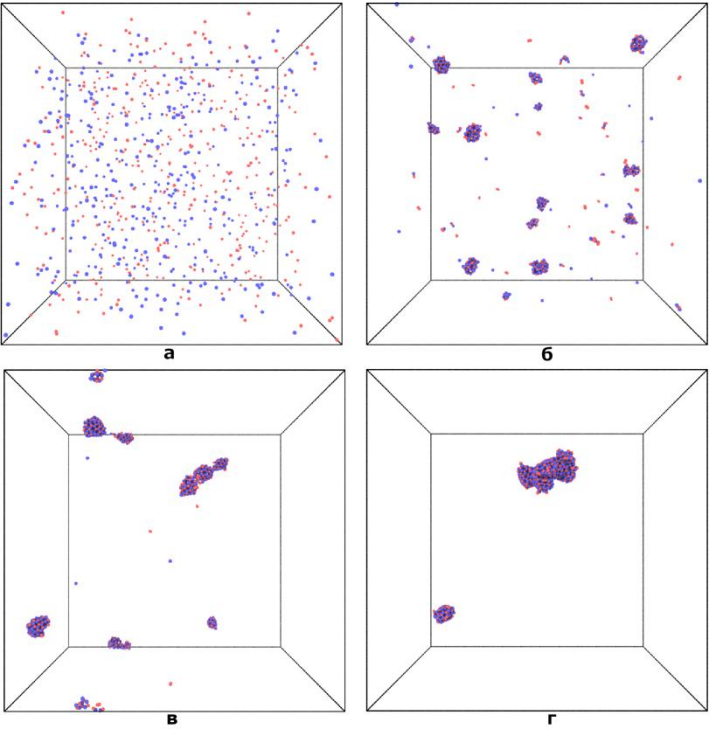


Рис. 9. *Зображення еволюції системи Zn-O (400 атомів оксигену, 400 атомів цинку); а) t = 0 нс, T = 1800K, г) t = 5 нс, T = 300K.*

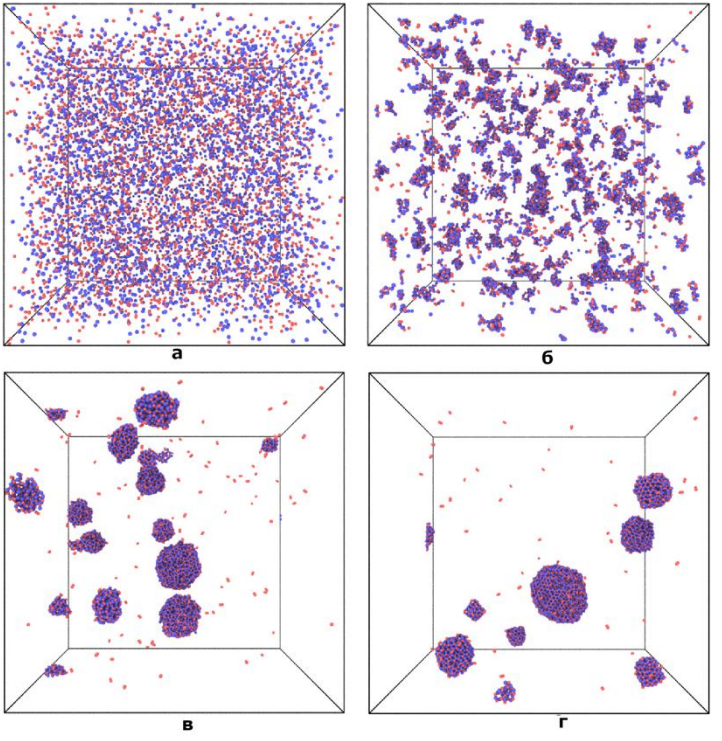


Рис. 10. *Зображення еволюції системи Zn-O (4000 атомів оксигену, 4000 атомів цинку); а) t = 0 нс, T = 1800K, г) t = 5 нс, T = 300K.*

Моделювання методом молекулярної динаміки процесів формування нанокластерів ZnO

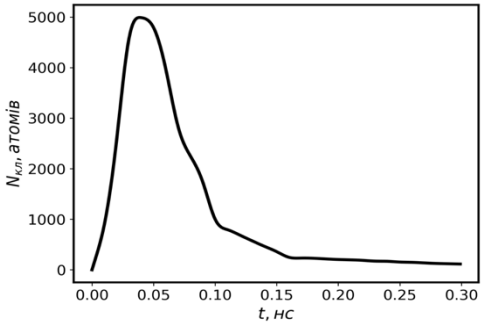


Рис. 11. *Характер* зміни *числа мономерів системи з часом.*

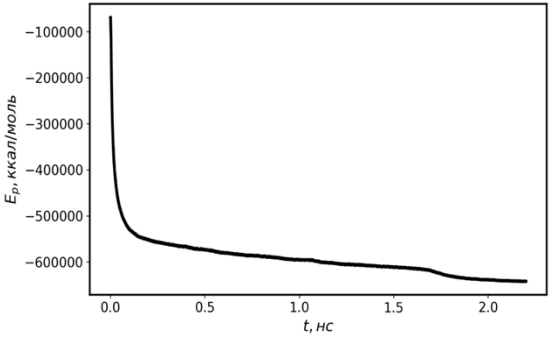


Рис. 12. *Зміна потенціальної енергії системи з часом.*

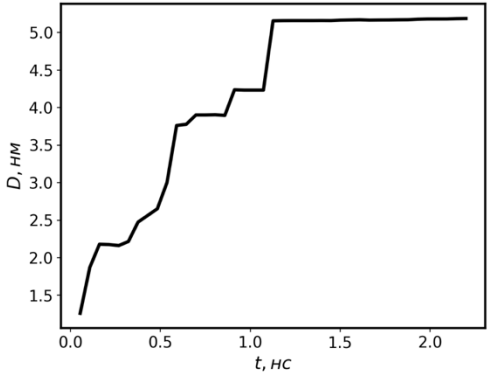


Рис. 13. *Залежність зміни розміру найбільшого кластера з часом.*

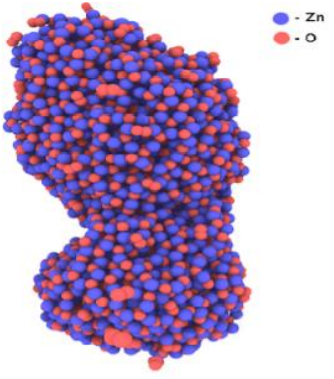


Рис. 14. *Зображення несферичного утвореного кластеру ZnO.*

Моделювання процесів формування методом молекулярної динаміки наноструктур Zn-ZnO типу “ядро-оболонка”

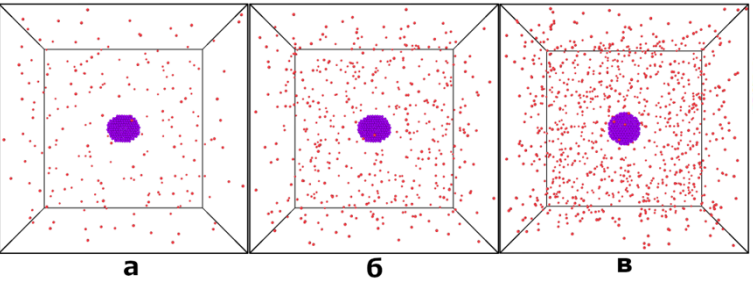


Рис. 15. *Зображення системи в початкові моменти часу при різних початкових концентраціях кисню: а) 2,6×10^{19}, б) 6×10^{19}, в) 1,18×10^{20} атомів/см^3.*

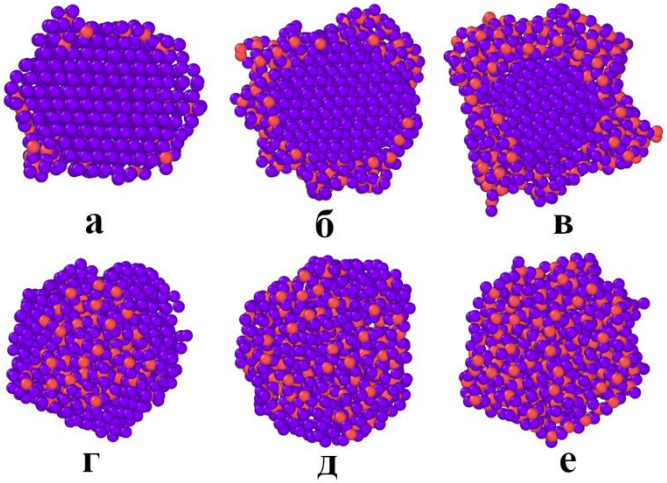


Рис. 16. *Зображення зрізів наночастинок з діаметром 4 нм в кінцевий момент часу при різних початкових концентраціях кисню і температури: а) n = 2,6×10^{19} атомів/см^3, T = 300 K; б) n = 6×10^{19} атомів/см^3, T = 300 K; в) n = 1,18×10^{20} атомів/см^3, T = 300 K; г) n = 2,6×10^{19} атомів/см^3, T = 600 K; д) n = 6×10^{19} атомів/см^3, T = 600 K; е) n = 1,18×10^{20} атомів/см^3, T = 600 K.*

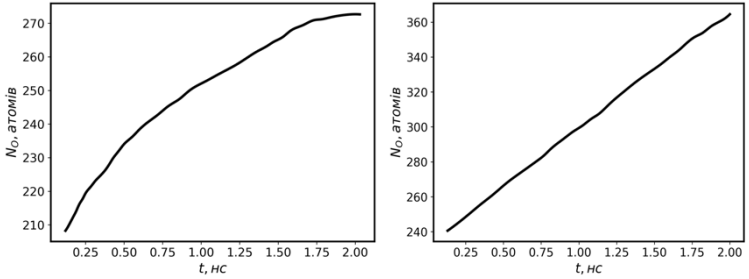


Рис. 17. *Залежність кількості атомів оксигену на поверхні нанокластера Zn з діаметром 4 нм при різних початкових температурах: a) 300, b) 600 K.*

Моделювання процесів формування методом молекулярної динаміки наноструктур Zn-ZnO типу “ядро-оболонка”

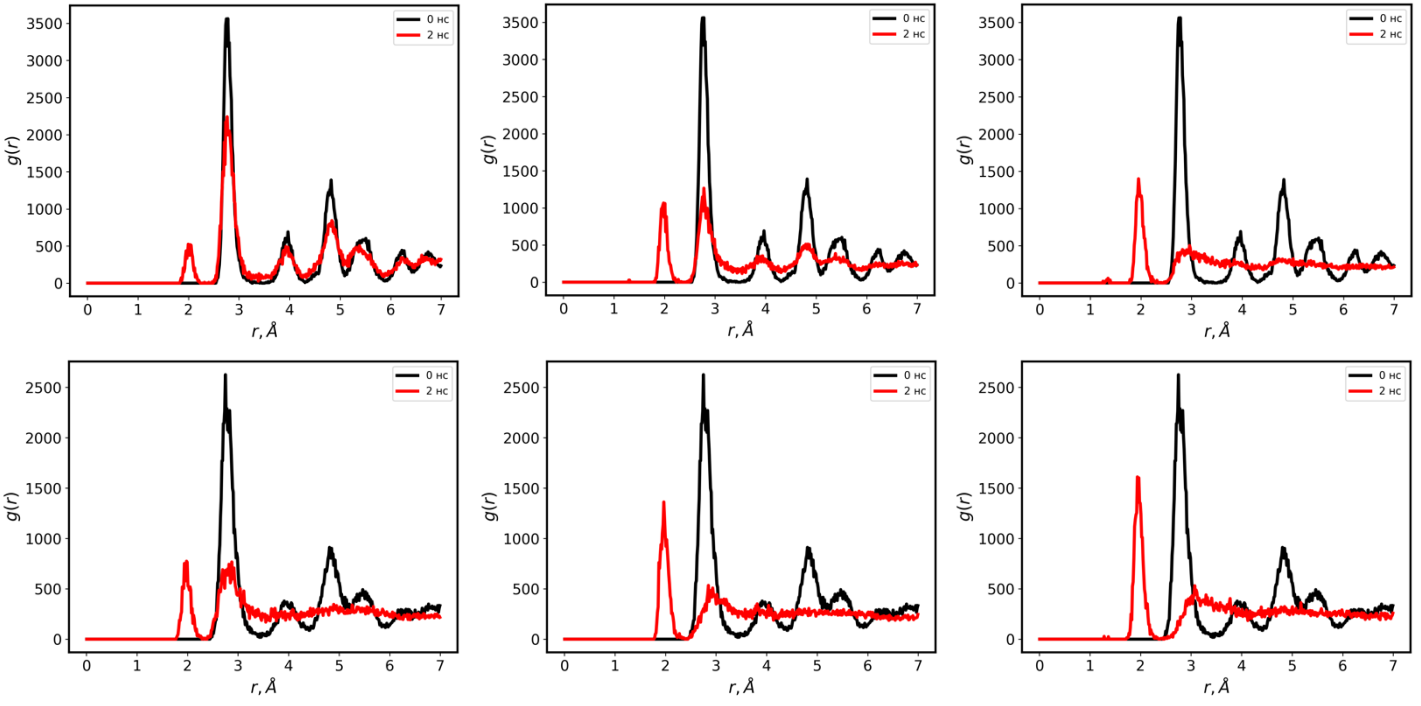


Рис. 18. *Функції радіального розподілу для наночастинок при різних початкових умовах: а) $n = 2{,}6\times10^{19}$ атомів/см^3, $T = 300$ K; б) $n = 6\times10^{19}$ атомів/см^3, $T = 300$ K; в) $n = 1{,}18\times10^{20}$ атомів/см^3, $T = 300$ K; г) $n = 2{,}6\times10^{19}$ атомів/см^3, $T = 600$ K; д) $n = 6\times10^{19}$ атомів/см^3, $T = 600$ K; е) $n = 1{,}18\times10^{20}$ атомів/см^3, $T = 600$ K.*

Моделювання методом молекулярної динаміки процесів адсорбції на поверхні нанокластера ZnO

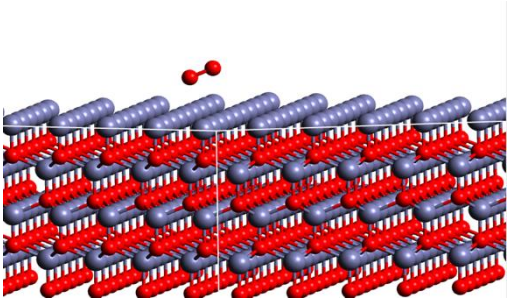


Рис. 19. *Зображення системи ZnO при адсорбції однієї молекули кисню в початковий момент моделювання.*

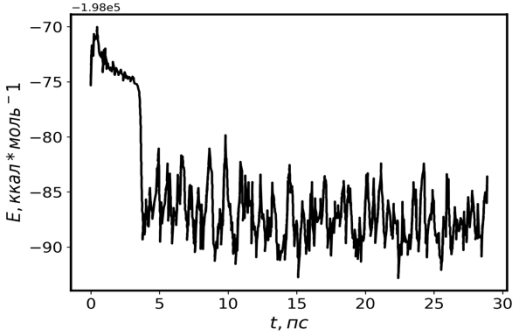


Рис. 20. *Зміна потенціальної енергії молекули O_2 з часом.*

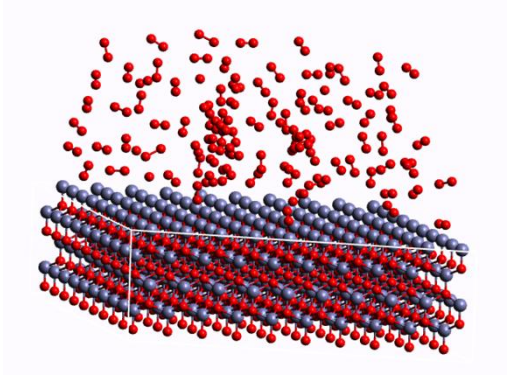


Рис. 21. *Зображення системи ZnO при адсорбції 200 молекул кисню в початковий момент моделювання.*

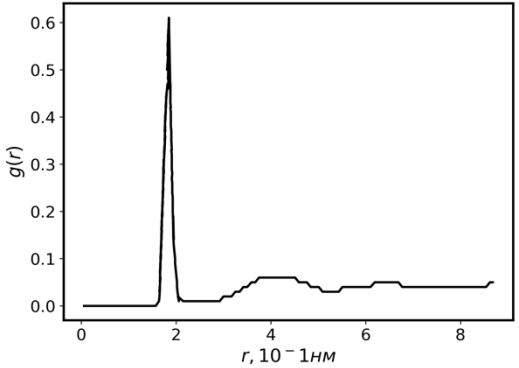


Рис. 22. *Функція радіального розподілу для пар O – Zn при 300 К.*

Структура нанопорошкових металооксидних матеріалів

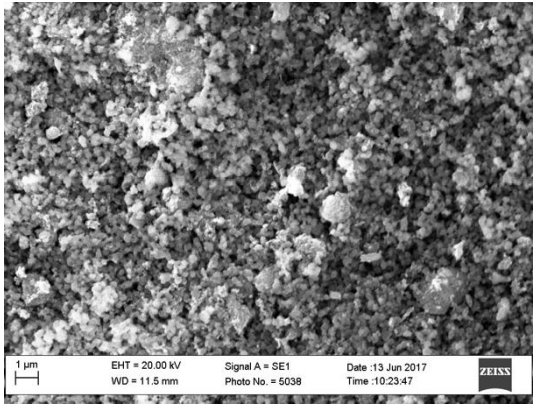


Рис. 23. *Електронно-мікроскопічні зображення нанопорошкового ZnO.*

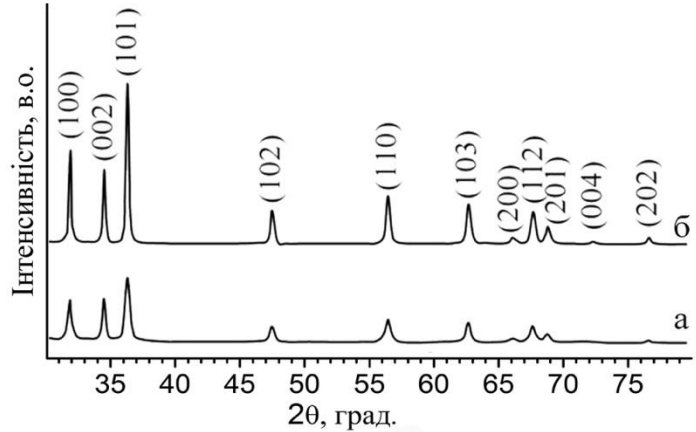


Рис. 24. *X-променеві дифрактограми нанопорошкового ZnO: а) вихідний; б) відпалений лазером на повітрі (Ei=0,23 Дж/см²).*

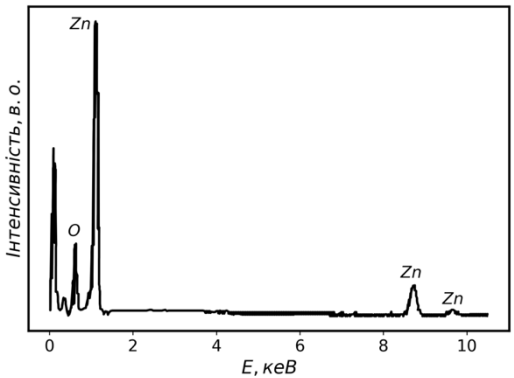


Рис. 25. *ЕДС нанопорошкового ZnO.*

Розмір наночастинок також оцінювався за допомогою формули Шеррера:

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

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

Структура нанопорошкових металооксидних матеріалів

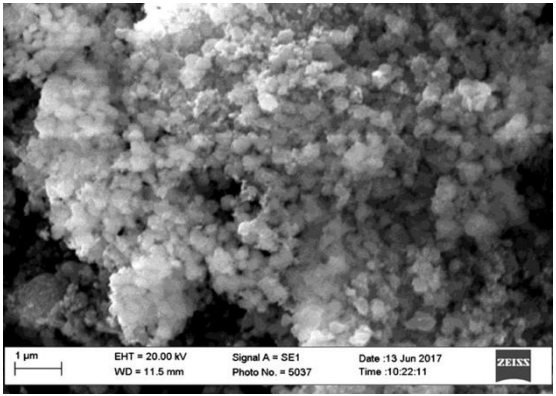


Рис. 26. *Електронно-мікроскопічні зображення нанопорошкового ZnO/TiO_2.*

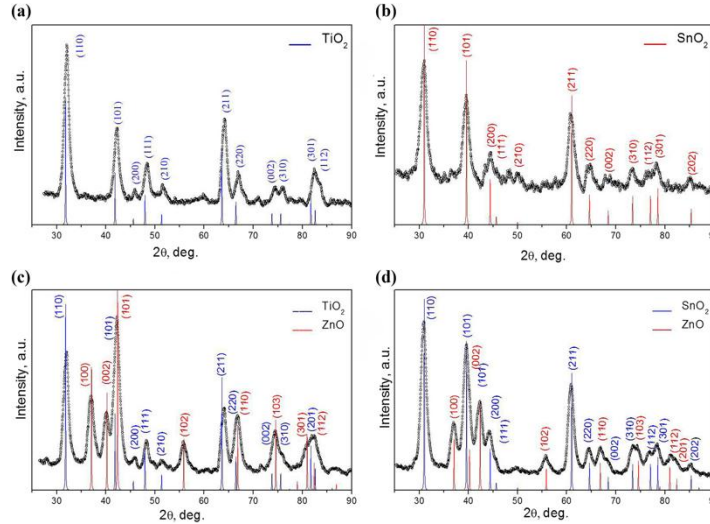


Рис. 27. *Х-променеві дифрактограми нанопорошкових металооксидів: а) -TiO_2; б) -SnO_2, в) ZnO/TiO_2, г) ZnO/SnO_2.*

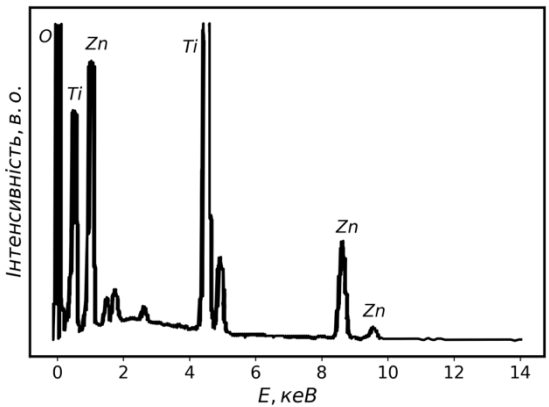
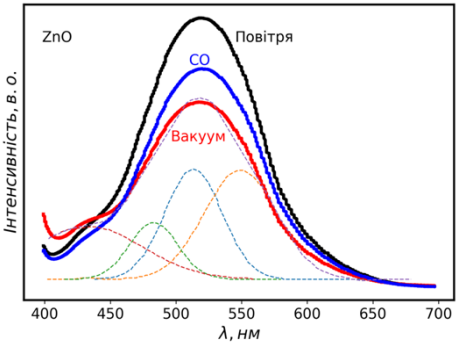
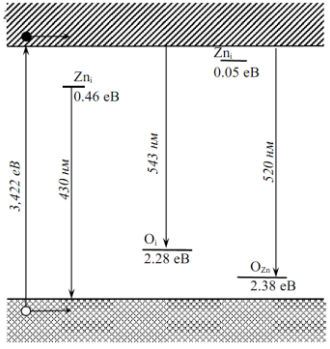
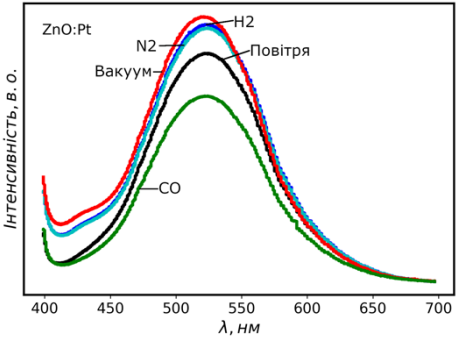


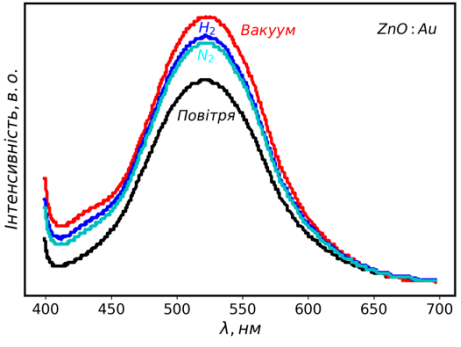
Рис. 28. *ЕДС нанопорошкового ZnO/TiO2.*

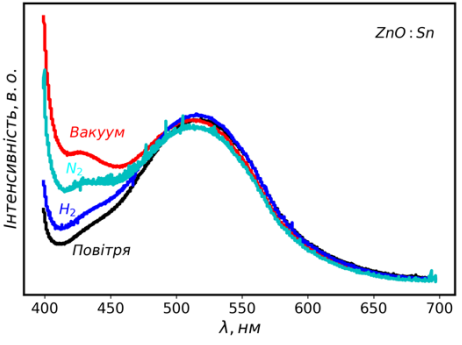
Фотолюмінесцентні властивості нанопорошкових металооксидів











Характер спаду інтенсивності свічення з часом для внутрізонної люмінесценції, описується як:

$$I(t) = I_0\left[1 + (I_0\gamma)^{\frac{1}{z}}t\right]^{-2}$$

Рис. 29. *Фотолюмінесцентні спектри нанопорошкових металоокислів а)ZnO, б)ZnO:Sn, в)ZnO:Pt, г)ZnO:Au в газових середовищах.*

Фотолюмінесцентні властивості складних нанопорошкових металооксидів

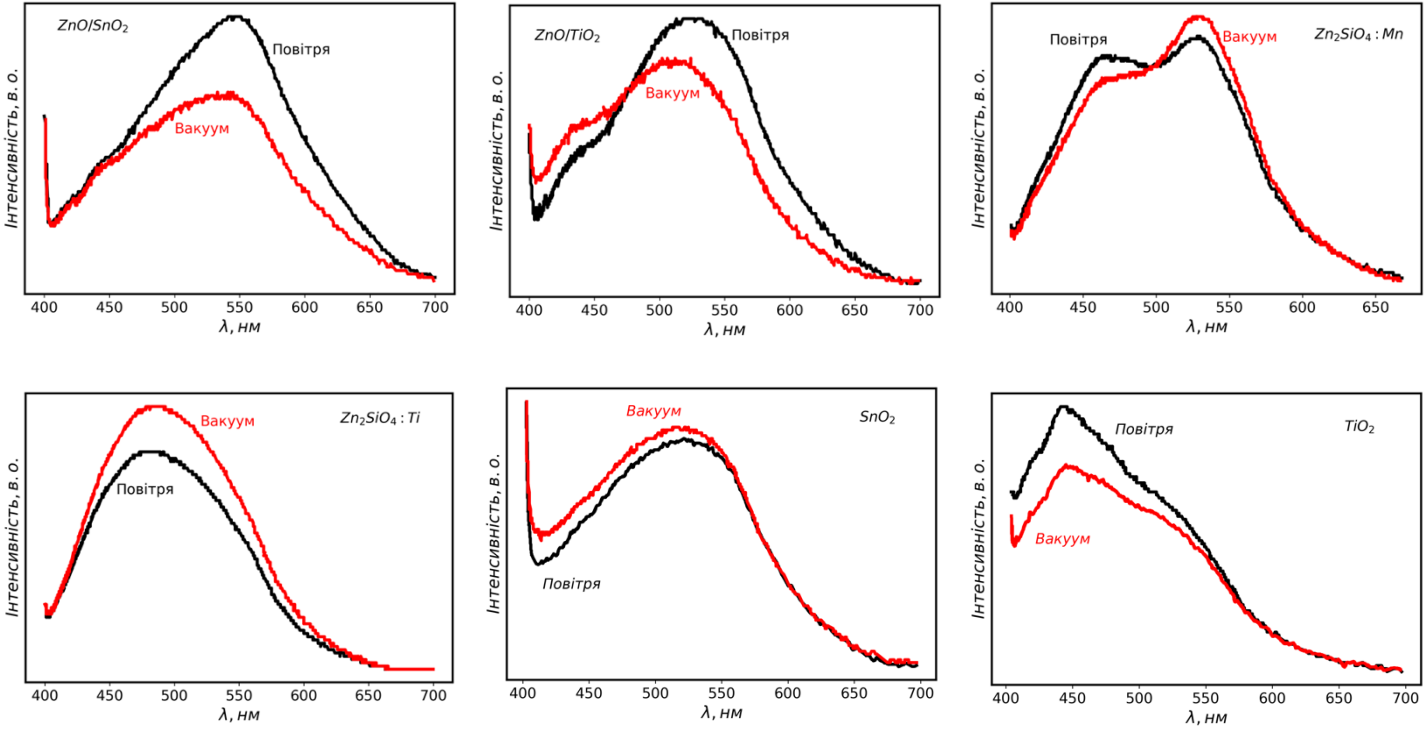


Рис. 30. *Фотолюмінесцентні спектри нанопорошкових а) ZnO/SnO_2, б) ZnO/TiO_2, в) Zn_2SiO_4:Mn, г) Zn_2SiO_4:Ti, д)SnO_2, е)TiO_2*

Розробка фотолюмінесцентної мультисенсорної система для розпізнавання газових сумішей

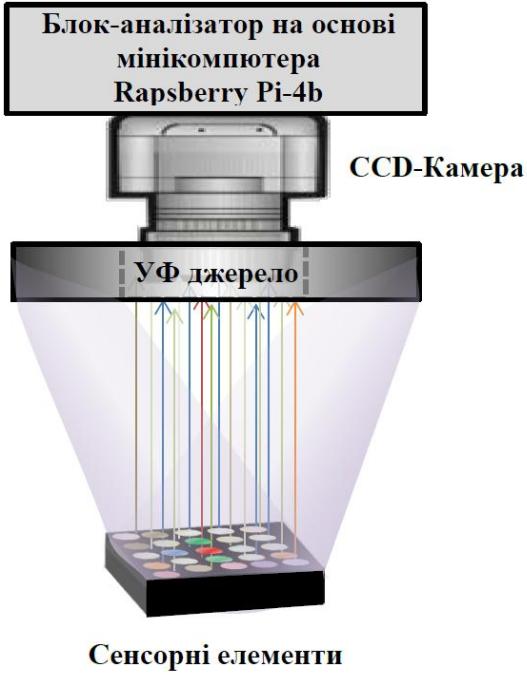


Рис. 31. *Принципова схема лабораторного макету газосенсорної системи.*

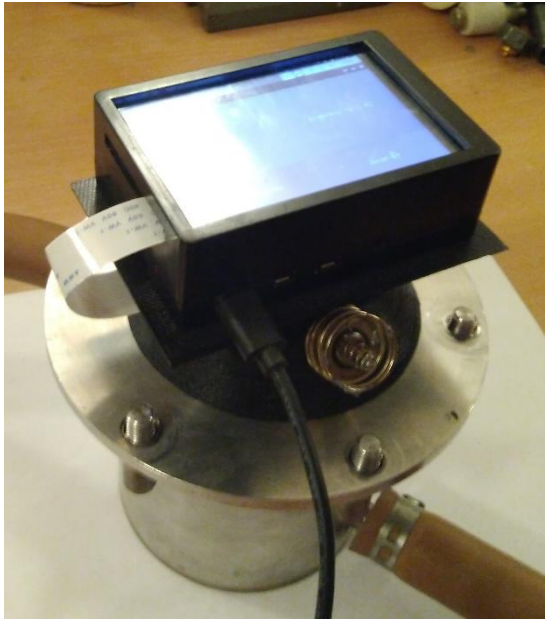
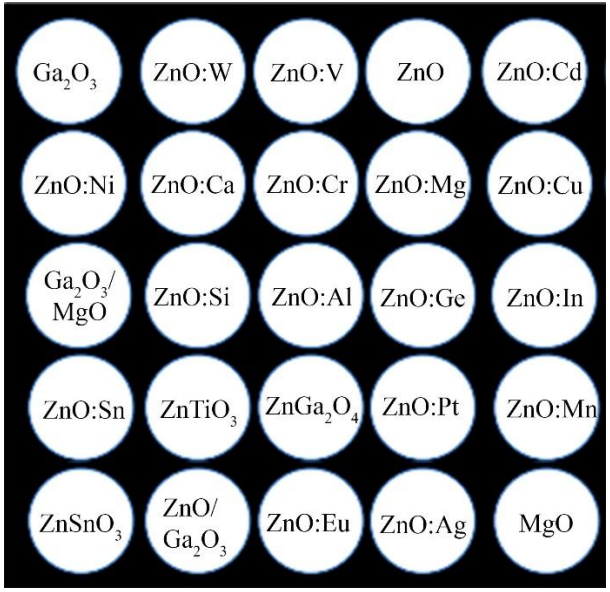


Рис. 32. *Світлина лабораторного макету мультисенсорної (5x5) багатоканальної системи.*

Розробка фотолюмінесцентної мультисенсорної система для розпізнавання газових сумішей



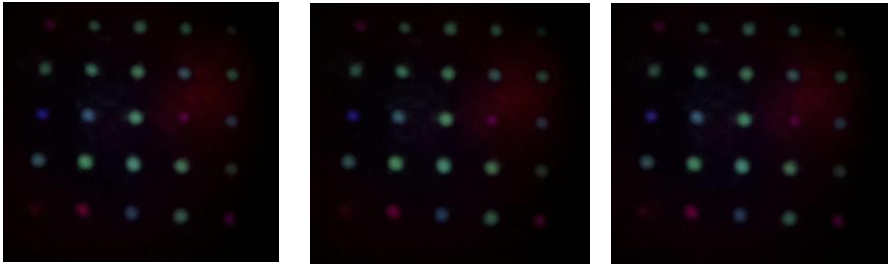
(а)

(б)

Рис. 33. Набір комірок (а) мультисенсорної матриці (5x5) (б) пластина з комірками заповненими газочутливими матеріалами

.

Розробка фотолюмінесцентної мультисенсорної система для розпізнавання газових сумішей



Вакуум **Повітря** **CO_2**

Рис. 34. *Фотолюмінесцентне свічення комірок сенсорної матриці в газовому середовищі (T=23 °C).*

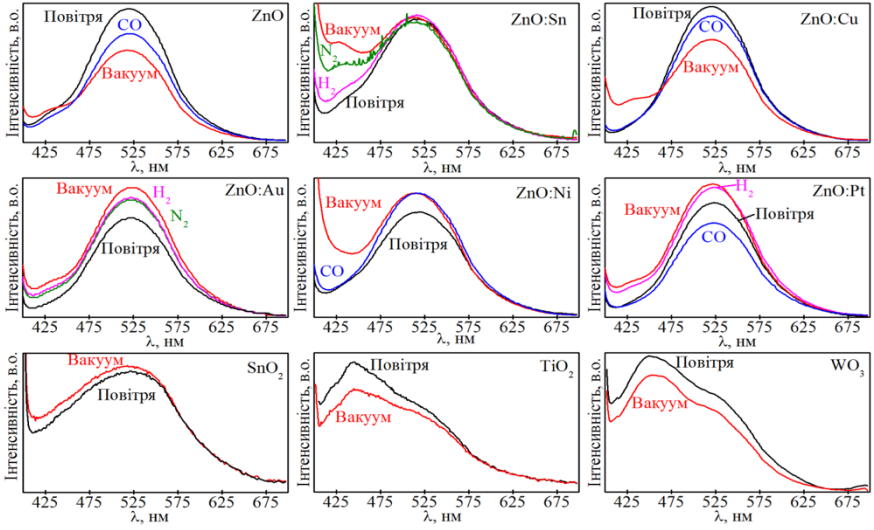


Рис. 37. *Залежності інтенсивностей фотолюмінесценції нанопорошкових металооксидів від роду оточуючого середовища.*

Висновки

- Методом молекулярної динаміки проведено математичне моделювання процесів конденсації і утворення нанокластерів ZnO в хімічно-активному середовищі з лазерної плазми та встановлені залежності розмірів, форми, структури і кількості отриманих наночастинок від швидкості охолодження системи та її початкової конфігурації (тиску газу). Встановленні оптимальні початкові умови ($T_{кінц}$=300 K, U=0,0003 $пс^{-1}$) для утворення стабільних нанокластерів ZnO.
- Виявлені закономірності процесів окислення нанокластерів Zn в кисневому середовищі і утворення структур типу «ядро-оболонка» методом молекулярної динаміки. Встановлені закономірності залежності товщини та щільності оксидного шару сформованих наноструктур типу «ядро-оболонка» Zn-ZnO від початкових температур системи, концентрації газу та розмірів нанокластерів Zn. Для отримання структурованих наночастинок температура системи повинна наближатися до кімнатної, а для кластерів менших за 4 нм не спостерігається розділення між ядром і оболонкою. Проаналізовано та встановлено характер формування внутрішніх механічних напружень в системі Zn-ZnO.
- Встановлено характер адсорбції кисню на нанокластерах ZnO, де процес адсорбції можна розділити на два етапи, перший етап характеризується швидким ростом кількості адсорбованих молекул, другий - зростанням флуктуацій в зміні адсорбованих молекул на поверхні з часом, при цьому, ріст тиску газу в системі веде до активних дифундуючих ефектів і, тому кристалічна структура поверхні нанокластера ZnO стає аморфною.

Висновки

- Вивчені газоадсорбційні процеси на поверхні наночастинок ZnO, легованих домішками благородних металів (Ag, Au, Pt) та визначено чутливість нанопорошку до адсорбованих газів. Встановлено тенденцію до зниження адсорбційної здатності нанопорошків ZnO зі зменшенням розмірів нанагранул до 40-60 нм. При цьому, характер газосенсорного сигналу нанопорошкових металооксидів визначається станом власнодефектних та домішкових електронних станів.
- Встановлені закономірності газосенсорних властивостей складних нанопорошків ZnO/TiO_2, ZnO/SnO_2, Zn_2SiO_4:Mn і Zn_2SiO_4:Ti в різних газових середовищах. Виявлено, що зміна газового середовища навколишнього середовища призводить до значних змін інтенсивностей спектрів фотолюмінесценції та їх деформації.
- Виявлені особливості фотолюмінесцентних властивостей нанопорошкових металооксидів на основі ZnO, TiO_2, SnO_2, в т.ч. лазерно-модифікованих та поверхнево-легованих домішками Ni, Cu, Sn в газах O_2, N_2, H_2, CO, CO_2. Виявлено характер і особливості газосенсорних властивостей нанопорошкових металооксидів в газах (адсорбційна здатність, швидкодія, чутливість, селективність) та вибрано конструкцію і оптимальні матеріали для побудови реєструючої багатокомпонентної матриці (5 х 5).