ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Զաքարյան Հայկ Աշոտի

Անագի երկօքսիդի մակերևույթի վրա գազերի ադսորբցիայի հետազոտումը խտության ֆունկցիոնալ տեսությամբ

ԱՏԵՆԱԽՏՍՈՒԹՅՈՒՆ

Ա.04.10-«Կիսահաղորդիչների ֆիզիկա»
մասնագիտությամբ ֆիզիկամաթեմատիկական
գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի
համար

Գիտական ղեկավար՝
ֆիզ.մաթ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր, ՀՀ ԳԱԱ
ակադեմիկոս՝
Վ. Մ. Հարությունյան

Երևան – 2017

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ 5
ԳԼՈՒԽ I ԳԻՏԱԿԱՆ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՏՎՅԱԼՆԵՐԻ ԱԿՆԱՐԿ 12
1.1 Կիսահաղորդչային սենսորներ և նրանց աշխատանքային սկզբունքը 12
1.2 SnO_2 կիսահաղորդիչ և նրա բնութագրերը 15
1.3 Գազերի ազդեցությունը անագի երկօքսիդ կիսահաղորդչի վրա 16
1.3.1 Ներածություն 16
1.3.2 Թթվածնի ազդեցությունը 16
1.3.3 Ածխածնային մոնոօքսիդի ազդեցությունը 19
1.3.4 Ջրի գոլորշիների փոխազդեցությունը անագի երկօքսիդի հետ 21
1.3.5 Ջրածնային պերօքսիդի (H_2O_2) ազդեցությունը 21
1.4 Կոբալտով լեգիրացված SnO_2 22
1.5 Խտության ֆունկցիոնալ տեսությունը 25
1.5.1 Ներածություն 25
1.5.2 Թոմաս-Ֆերմիի տեսությունը 26
1.5.3 Հոհենբերգ-Կոնի թեորեմները 28
1.5.4 Կոն-Շամի մեթոդ 30
1.5.5 Փոխանակման կոռելացիոն ֆունկցիոնալներ 32
1.6 Հաշվարկի մեթոդը, ընթացքը և պարամետրերը 33
1.6.1 Կոն-Շամի լուծման մեթոդը 33
1.6.2 Մուտքագրվող հիմնական պարամետրերը 35
1.6.3 Մակերևութային հաշվարկներ 36
1.7 Էմպիրիկ ուժային դաշտեր 37
1.8 Բյուրեղական կառուցվածքների փնտրման էվոլյուցիոն մեթոդ 38
1.9 Խնդրի դրվածքը 40
ԳԼՈՒԽ II ԱԾԽԱԾՆԻ ՄՈՆՈՕՔՍԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՆԱԳԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐԻ ՀԵՏ 41
2.1 Ներածություն 41
2.2 Տեսական հաշվարկների մեթոդները 43
2.3 Ադսորբցիան (110) մակերևույթի վրա 44
2.3.1 Մակերևույթի կառուցվածքը 44
2.3.2 Կամրջային ադսորբցիոն կենտրոն 47
2.3.3 Sn_{5c} և O_{3c} ադսորբցիոն կենտրոններ 49
2.4 Ադսորբցիան (100) մակերևույթի վրա 50
2.4.1 Մակերևույթի կառուցվածքը 50
2.4.2 O_{2c} և Sn_{5c} ադսորբցիայի կենտրոններ 51
2.5 Ադսորբցիան (101) մակերևույթի վրա 53

2.5.1 Մակերևույթի կառուցվածքը 53
2.5.2 O_{2c} ադսորբցիոն կենտրոն 55
2.6 Ադսորբցիան (001) մակերևույթի վրա 56
2.6.1 Մակերևույթի կառուցվածքը 56
2.6.2 O_{2c} և Sn_{5c} ադսորբցիոն կենտրոններ 57
2.7 Եզրակացություններ 60
ԳԼՈՒԽ III ՋՐԱՅԻՆ ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐԻ ԱԴՍՈՐԲՑԻԱՆ ԱՆԱԳԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐԻ ՎՐԱ ՏԱՐԲԵՐ ԱՐՏԱՔԻՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ 61
3.1 Ներածություն 61
3.2 Միջավայրը թթվածնի և ջրի գոլորշիների առկայության դեպքում 63
3.3 Ադսորբցիան (110) մակերևույթի վրա 66
3.3.1 Ադսորբցիոն կենտրոնները (110) մակերևույթի վրա 66
3.3.2 Ադսորբցիան թթածնով հարուստ և աղքատացված (110) մակերևույթի վրա 68
3.4 Ադսորբցիան (100) մակերևույթի վրա 71
3.4.1 Ադսորբցիոն կենտրոնները (100) մակերևույթի վրա 71
3.4.2 Ադսորբցիան ստեխիոմետրիկ և աղքատացված (100) մակերևույթի վրա 73
3.5 Ադսորբցիան (101) մակերևույթի վրա 76
3.5.1 (101) մակերևույթի ռեկոնստրուկցիաները և ադսորբցիոն կենտրոնները 76
3.5.2 Ադսորբցիան (101) մակերևույթի վրա 78
3.6 Ադսորբցիան (001) մակերևույթի վրա 82
3.7 Եզրակացություններ 84
ԳԼՈՒԽ IV ԿՈԲԱԼՏՈՎ ԼԵԳԻՐԱՑՎԱԾ ԱՆԱԳԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ 85
4.1 Ներածություն 85
4.2 Հաշվարկման մեթոդները 86
4.3 Լեգիրացված ծավալային անագի երկօքսիդի բջջի կառուցվածքը 88
4.4 Մակերևույթի կառուցվածքը լեգիրացված կոբալտով 92
4.4.1 Հաշվարկման մեթոդները 92
4.4.2 Կոբալտով լեգիրացված (110) մակերևույթի կառուցվածքը ... 94
4.5 Ջրածնի մոլեկուլի ադսորբցիան կոբալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդի մակերևույթի վրա 99
4.6 Եզրակացություններ 102
ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԵԶՐԱՀԱՆԳՈՒՄՆԵՐ 103
ՇՆՈՐՀԱԿԱԼԱԿԱՆ ԽՈՍՔ 105
ՏՊԱԳՐՎԱԾ ԱՇԽԱՏԱՆՔՆԵՐԻ ՑՈՒՑԱԿ 106
ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ 107

ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ

Ժամանակակից արագ զարգացող աշխարհում մեծ դեր և պահանջարկ ունի սենսորային տեխնոլոգիան: Սենսորները կամ տվիչները օգտագործվում են գրեթե բոլոր ոլորտներում, օրինակ՝ ռազմական, բժշկության, տրանսպորտի, հանքարդյունաբերության, գիտության և այլն [1]: Կախված ոլորտից և խնդրից սենսորները լինում են տարբեր տեսակի: Ամենից մեծ հետաքրքրություն առաջացնում է ներկաքիմիական սենսորների նկատմամբ: Քիմիական սենսորներ են կոչվում այն սենսորները, որոնք կարող են գրանցել և չափել արտադրական պրոցեսներում առաջացող շրջակամիջավայրի նյութերի քիմիական բաղադրությունը [2]: Քիմական սենսորների մոնիթորինգը անհրաժեշտ է բազմաթիվ ոլորտներում, այդ թվում բժշկության ոլորտում՝ վիրահատություն անելու ժամանակ, ռազմական գործում՝ քիմիական զենքից պաշտպանվելու համար, տրանսպորտում՝ ավտոմեքենաների արտանետումները կառավարելու համար, հանքարդյունաբերությունում՝ ստորգետնյա գազերի գրանցման համար, տեխնոլոգիական պրոցեսներում՝ այդ թվում ինտեգրալ միկրոսխեմաների պատրաստման համար, գիտության և տեխնոլոգիայի՝ նոր նյութեր և սարքավորումներ պատրաստելու համար:

Գազային սենսորները քիմիական սենսորներից շատ կարևոր տեսակներից են, քանի որ վերը նշված կիրառություններում գրանցվող նյութերը հիմնականում գազեր են: Գազային քիմիական սենսորներում կամ տվիչներում գազի մոլեկուլները գրանցվում են սենսորի զգայուն նյութի (որը կոչվում է նաև ակտիվ նյութ) որևիցե պարամետրի (դիմադրություն, ունակություն և այլն) փոփոխությունով: Կախված գազի տեսակից ակտիվ նյութը լինում է տարբեր: Որպես զգայուն նյութ, ամենից լայն կիրառություն ունեն մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչները, օրինակ՝ SnO_2 , TiO_2, ZnO, CuO, In_2O_3, V_2O_5 և այլն [3,4]: Նյութի ընտրությունը կախված է դետեկտվող գազից: Վերը թվարկված կիսահաղորդիչներից յուրահատուկ է անագի երկօքսիդը (SnO_2), քանի որ տիրապետում է տարբեր պարամետրերի բարձր ցուցանիշներով, որոնցից են համապատասխան արգելված գոտին, լիցքակիրների բարձր

շարժունակություն, թափանցիկություն և այլն [5]:

Անագի երկօքսիդի վրա հիմնված տվիչները օգտագործում են հետևյալ գազերը գրանցելու համար՝ CO (ածխածնի մոնոօքսիդ), NO (ազոտի օքսիդ), C_4H_{10} (բութան), CH_4 (մեթան), CH_3OH (մեթանոլ), C_2H_6 (էթան), C_2H_5OH (էթանոլ), H_2 (ջրածին), H_2O (ջրի գոլորշի), H_2O_2 (պերօքսիդ) և այլն [6–10]: Չնայած այսպիսի լայն կիրառության, անագի երկօքսիդը տարբեր ձև է փոխազդում տարբեր գազերի հետ: Սենսորի պարամետրերը լավացնելու համար անագի երկօքսիդը լեգիրացնում են տարբեր խառնուրդներով: Վերջիններն կարող են լինել ինչպես լեգիրացված անագի երկօքսիդի ծավալի մեջ և մակերեսին, այնպես էլ որպես կոմպոզիտների՝ նանոկառուցվածքների և սաղմերի տեսքով: Լեգիրացվող նյութերից են օրինակ՝ Sb, Co, In, Pt, Ru, իսկ նանոկառուցվածքներից են օրինակ՝ ածխածնային նանոխողովակները, գրաֆենը [11,12]: Պարամետրերը, որոնք բնութագրում են տվիչները հետևյալն են՝ զգայունություն, ընտրողականություն, արագագործություն, ընկալման և վերականգման ժամանակներ:

Զգայունության միջոցով բնութագրվում է տվիչի ակտիվ նյութի պարամետրի փոփոխության չափը՝ գազի փոքր փոփոխության դեպքում: Զգայունությունը պայմանավորված է կիսահաղորդչային օքսիդի և գազի միջև տեղի ունեցող պրոցեսներով, օրինակ՝ ադսորբցիայով, դեսորբցիայով, ինչպես նաև ակտիվ նյութի պարամետրերից՝ մակերևույթի կառուցվածքից, հաղորդականությունից: Այս պրոցեսները տեսականորեն նկարագրելու համար օգտագործում են կինետիկայի, թերմոդինամիկայի և քվանտային մեխանիկայի տեսությունները: Այս տեսությունների միջոցով, կիսահաղորդչի մակերևույթի և գազի միջև տեղի ունեցող երևույթների տեսականորեն ճշգրիտ նկարագրումը անհրաժեշտ է սենսորային տեխնոլոգիաները կատարելագործելու համար:

<u>Թեմայի արդիականությունը</u>

Տեխնոլոգիապես արագ զարգացող աշխարհում օր օրի ավելի պահանջված է դառնում ստեղծել ավելի ճշգրիտ և արագագործ սարքեր: Այս պահանջարկը վերաբերվում է նաև սենսորային տեխնոլոգիաներին: Սենսորները կատարելագործելու համար

անհրաժեշտ է լավացնել զգայունությունը, ընտրողունակությունը, ընկալման ժամանակը և այլն: Սակայն սենսորների պարամետրերի կատարելագործումը բարդ խնդիր է, և երբեմն այն պահանջում է նոր նյութերի հայտնագործում, ինչպես նաև գազերի գրանցման ժամանակ տեղի ունեցող երևույթների, ընդհուպ մինչև ատոմային չափերում տեղի ունեցող պրոցեսների, տեսական մոդելավորում և բացատրում:

Խտության ֆունկցիոնալ տեսությունը (ԽՖՏ) ստեղծելու համար Վ. Կոնին 1998թ. շնորհվել է Նոբելյան մրցանակ: ԽՖՏ-ն օգտագործվում է ատոմային չափային համակարգերում տեղի ունեցող պրոցեսները նկարագրելու և հետազոտելու համար [13]: Նրա միջոցով կարելի է տեսականորեն մոդելավորել թե ինչպես է գազի մոլեկուլը փոխազդում կիսահաղորդչային զգայուն նյութի հետ, մասնավորապես, հաշվել լիցքերի փոխանակումը, որով կարելի է կանխագուշակել տվյալ նյութով պատրաստված սենսորի զգայունության աճը կամ նվազումը: ԽՖՏ-ի միջոցով մոդելավորումը հնարավորություն է տալիս առանց փորձ կատարելու կանխագուշակել սենսորի զգայունությունը, ինչը և արդիականացնում է տեսական մոդելավորման հետազոտությունը:

Սենսորի պարամետրերի վրա մեծ ազդեցություն ունի զգայուն նյութի մակերևույթի կառուցվածքը, ինչպես մակրոչափային, այնպես էլ միկրոչափային: Ակտիվ նյութի կառուցվածքը կարող է փոխվել և խառնուրդների ազդեցության տակ, և մակերևույթի տարբեր ուղղություններում, օրինակ՝ (110), (100), (101), (001): Փորձնական հետազոտությունով շատ դժվար և երկարատև է որոշել մակերևույթի կառուցվածքի ազդեցությունը սենսորի պարամետրերի վրա, հետևաբար, շատ արդիական խնդիր է տեսականորեն կանխագուշակել նոր կառուցվածքները և նրանց ազդեցությունը սենսորի պարամետրերի վրա: Այս խնդիրը կարող է լուծվել օգտագործելով խտության ֆունկցիոնալ տեսությունը:

Գազային սենսորների համար շատ կարևոր է նաև գրանցել թիրախային գազի մոլեկուլները, անտեսելով շրջակամիջավայրում գտնվող այլ մոլեկուլները, այս կարևորագույն հատկությունը կոչվում է ընտրողունակություն: Ցանկացած տվիչի ընտրողունակության լավացումը հանդիսանում է արդիական խնդիր: Խտության ֆունկցիոնալ տեսությունը կարող է

մոդելավորել թիրախային գազի ադսորբցիայի պրոցեսը այլ գազերի, օրինակ՝ թթվածնի, ջրի գոլորշիների, առկայության դեպքում, այդպիսով լուծելով ընտրողունակության լավացման արդիական խնդիրը:

<u>Աշխատանքի նպատակը</u>

Ատենախոսության նպատակն է.

- Տեսականորեն ուսումնասիրել անագի երկօքսիդի՝ որպես ամենատարածված մոդելային նյութ, տարբեր մակերևույթների ուղղությունների վրա շմոլ գազի (CO) ադսորբցիան և նրա ազդեցությունը կիսահաղորդչային սենսորի զգայունության վրա:
- Օգտագործելով խտության ֆունկցիոնալ տեսությունը, հետազոտել անագի երկօքսիդի մակերևույթների կառուցվածքը թթվածնի և ջրածնի տարբեր կոնցենտրացիաների դեպքում:
- Հետազոտել կոբալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդի կառուցվածքը՝ լեգիրացման տարբեր ատոմային կոնցենտրացիաների դեպքում, օգտագործելով KMC-ն և էվոլյուցիոն ալգորիթմը:
- Ուսումնասիրել կոբալտով տարբեր ատոմային կոնցենտրացիաներով լեգիրացված, անագի երկօքսիդի հիման վրա պատրաստված կիսահաղորդչային սենսորի զգայունության փոփոխությունը տարբեր գազերի (թթվածին, ջրածին) նկատմամբ:

<u>Գիտական նորույթը</u>

- Ատենախոսության ընթացքում տեսական հաշվարկները կատարվել են խտության ֆունկցիոնալ տեսության և էվոլյուցիոն ալգորիթմի միջոցով, որը թույլ է տվել ուսումնասիրել ատոմային չափերում տեղի ունեցող կիսահաղորդչային սենսորների մակերևույթի վրա ադսորբցիայի երևույթը:
- Ուսումնասիրվել է ածխածնի օքսիդի ադսորբցիան անագի երկօքսիդի (101) և (001) մակերևույթների վրա: Տեսականորեն

հաշվարկվել է փոխազդեցության ընթացքում մակերևույթին փոխանցված լիցքը:

- Օգտագործելով խտության ֆունկցիոնալ տեսությունը, տարբեր արտաքին պայմաններում ուսումնասիրվել է ջրի գոլորշիների և ջրածնի ադսորբցիան անագի երկօքսիդի բոլոր մակերևույթների և ռեկոնստրուկցիաների վրա:
- Ուսումնասիրվել է կոբալտով լեգիրացված ծավալային նյութի բջջի կառուցվածքը՝ օգտագործելով էվոլյուցիոն ալգորիթմը: Ուսումնասիրությունը կատարվել է լեգիրացման տարբեր՝3.125, 6.25 , 12.5 , 18.75 %, ատոմային տոկոսների դեպքում:
- Լեգիրացման տարբեր աստիճանների՝ 3.125, 6.25 %, և արտաքին տարբեր պայմանների դեպքում, ուսումնասիրվել է կիսահաղորդչի (110) մակերևույթի կառուցվածքը:
- Ուսումնասիրվել է ջրածնի ադսորբցիան կոբալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդի կիսահաղորդչի (110) մակերևույթի վրա:

<u>Կիրառական նշանակություն</u>

- Ածխածնի մոնոօքսիդի և անագի երկօքսիդի փոխազդեցության տեսական ուսումնասիրության արդյունքները, ըստ որոնց (101) և (001) մակերևույթները ավելի զգայուն են տվյալ գազի մոլեկուլներին, թույլ կտան կառուցել ավելի զգայուն սենսորներ:
- Ջրի գոլորշիների և ջրածնի ադսորբցիայի ուսումնասիրության արդյունքները, կարող են օգտակար լինել սենսորներ կառուցելիս, քանի որ կանխագուշակում են բոլոր մակերևույթների վրա ջրի գոլորշիների և հիդրոքսիլ խմբերի առկայությունը տարբեր ջերմաստիճանների և ճնշումների դեպքում:
- Կոբալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդի բջջի կառուցվածքի բացահայտումը, մեծ նշանակություն ունի սենսորների կառուցման համար:
- Կոբալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդի (110) մակերևույթի կառուցվածքների բացահայտումը, թթվածնի տարբեր արտաքին պայմաններում, հնարավորություն է տալիս բացահայտել և կանխագուշակել տարբեր գազերի ազդեցությունը կիսահաղորդչի

վրա:

Գիտական դրույթները

- Անագի երկօքսիդի մակերևույթի վրա ածխածնի մոնոօքսիդի ադսորբցիայի ժամանակ, մոլեկուլից մակերևույթ փոխանցվող լիցքը ավելի մեծ է (101) և (001) մակերևույթների ուղղություններով դեպքում, քան՝ (110) և (100) դեպքում:
- SnO_2 կիսահաղորդչի (110) և (100) մակերևույթների վրա, CO-ի ադսորբացիան տեղի է ունենում Մարս-վան Կռեվելենի մեխանիզմի համաձայն:
- SnO_2 կիսահաղորդչի վրա ջրի գոլորշիների ադսորբցիայի ժամանակ, էներգիապես ավելի շահավետ է ջրի գոլորշու մոլեկուլի տարրալուծումը, քան ամբողջովին մոլեկուլի ադսորբցիան: Սա ճիշտ է բոլոր մակերևույթների համար:
- Կոբալտով լեգիրացման դեպքում, անագի երկօքսիդի ծավալային նյութում առաջացող թթվածնի վականսիային, էներգիապես շահավետ է առաջանալ կոբալտի հարևան թթվածինների տեղերում:
- SnO_2 –ի (110) մակերևույթի ցածր ատոմային տոկոսներով (<4%) լեգիրացման ժամանակ, մակերևույթին առաջանում են հավելյալ ադսորբցիոն կենտրոններ, համեմատած չլեգիրցված մակերևույթին, որի արդյունքում ջրածինը ադսորբացվելով կարող է առաջացնել և OH խմբեր, և H_2O մոլեկուլներ:

Տպագրություններ

Ատենախոսության հիմնական արդյունքները տպագրվել են 6 գիտական հոդվածներում: Այդ աշխատանքների ցուցակը բերված է ատենախոսության վերջում:

Աշխատանքի կառուցվածքը

Ատենախոսությունը բաղկացած է ներածությունից, 4 գլուխներից և գրականության ցանկից, որն իր մեջ ներառում է 138 հղում: Աշխատանքում առկա են 56 նկար, 17 աղյուսակ: Աշխատանքի ընդհանուր ծավալն է 112 էջ:

Աշխատանքի բովանդակությունը

Ներածության մեջ նշված են թեմայի արդիականությունը, աշխատանքի նպատակը: Ներկայացված է ստացված արդյունքների գիտական նորույթը, գործնական արժեքը, ինչպես նաև բերված են պաշտպանությանը ներկայացվող հիմնական դրույթները:

Առաջին գլխում ներկայացված է կիսահաղորդչային գազային սենսորների աշխատանքի սկզբունքը, ակտիվ նյութի՝ անագի երկօքսիդի, բնութագրերը, ինչպես նաև տարբեր գազերի ադսորբցիայի պրոցեսները: Համառոտ շարադրվել է խտության ֆունկցիոնալ տեսության հիմնական թեորեմները և հաշվարկային մեթոդները: Գլխի վերջում բերված է աշխատանքի խնդրի դրվածքը:

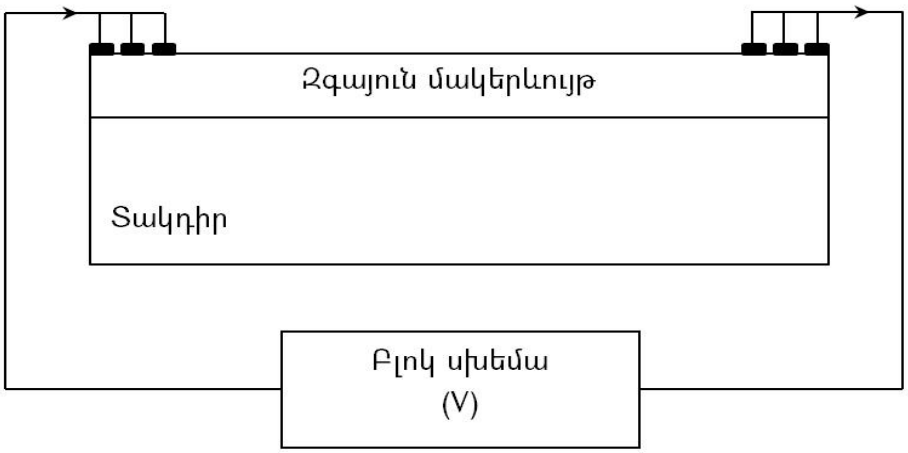
Երկրորդ գլխում, օգտագործելով խտության ֆունկցիոնալ տեսությունը, ուսումնասիրվել է անագի երկօքսիդի տարբեր մակերևույթների շմոլ (CO) գազի մոլեկուլների ադսորբցիան: Ցույց է տրվել, որ անագի երկօքսիդի (101) և (001) մակերևութային ուղղությունների դեպքում սենսորը ավելի զգայուն կլինի ածխածնային մոնոօքսիդի նկատմամբ:
Երրորդ գլխում ուսումնասիրվել է ջրի գոլորշու մոլեկուլների ադսորբցիան անագի երկօքսիդի տարբեր մակերևույթների վրա և գտնվել է այն արտաքին պայմանները, որի դեպքում ջրի գոլորշու մոլեկուլները ադսորբացվելուց կտարրալուծվեն:
Չորրորդ գլուխը նվիրված է տարբեր ատոմային տոկոսայնությամբ կոբալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդի ծավալային, մակերևութային կառուցվածքների տեսականորեն մոդելավորմանը: Այնուհետև, ուսումնասիրվել է չլեգիրացված և ցածր ատոմական տոկոսայնությամբ կոբալտով լեգիրացված մակերևույթի վրա ջրածնի ադսորբցիան: Արդյունքում ցույց է տրվել, որ կիսահաղորդչային գազային սենսորը կցուցաբերի ավելի բարձր զգայունություն անագի երկօքսիդի լեգիրացման դեպքում:
Եզրակացության մասում բերված են այս աշխատանքում ստացված արդյունքների եզրահանգումներն ու հետևությունները:

ԳԼՈՒԽ I ԳԻՏԱԿԱՆ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՏԿՅԱԼՆԵՐԻ ԱԿՆԱՐԿ

1.1 Կիսահաղորդչային սենսորներ և նրանց աշխատանքային սկզբունքը

Կիսահաղորդիչների հիման վրա պատրաստված գազային սենսորները կիրառվում են բազմաթիվ գազեր գրանցելու համար, ինչպիսիք են CO (ածխածնի մոնոօքսիդ), NO (ազոտի օքսիդ), C_4H_{10} (բութան), CH_4 (մեթան), CH_3OH (մեթանոլ), C_2H_6 (էթան), C_2H_5OH (էթանոլ), H_2 (ջրածին), H_2O (ջրի գոլորշիներ), H_2O_2 (պերօքսիդ) և այլն [3,12]: Կախված գազի տեսակից, սենսորի զգայունությունը կարող է տարբերվել: Որպես զգայունություն հիմնականում օգտագործում են կիսահաղորդչային մետաղօքսիդներ, օրինակ՝ SnO_2 , TiO_2, ZnO, CuO, In_2O_3, V_2O_5 և այլն: Վերը նշված գազերի համար լայնորեն օգտագործվում է անագի երկօքսիդը (SnO_2), հիմնականում լեգիրացված այլ ատոմներով կամ լուծված այլ նյութերի հետ:

Կիսահաղորդչային սենսորների աշխատանքային սկզբունքը նույնպես տարբերվում է՝ կախված գազի բնույթից և տեսակից: Անագի երկօքսիդով սենսորների զգալի մասը ռեզիստիվ է: Ռեզիստիվ սենսորները գազի մոլեկուլները գրանցում են զգայունության դիմադրության փոփոխության միջոցով [1,3]: Սխեմատիկ պատկերը ռեզիստիվ կիսահաղորդչային սենսորի պատկերված է նկ. 1-ում:



Նկ. 1 Կիսահաղորդչային գազային սենսորի պարզագույն սխեմա

Նկ. 1-ում նշված է զգայուն նյութը, որի վրա կոնտակներ են դրված: Այդ կոնտակտների միջոցով չափվում է զգայուն նյութի դիմադրությունը: Երբ գազը մոտենում և ադսորբացվում է, նրա դիմադրությունը փոփոխվում է, որը և գրանցվում է բլոկ սխեմայի (Նկ. 1) կամ էլեկտրական շղթայի միջոցով:

Գազի գրանցման պրոցեսը տեղի է ունենում հետևյալ կերպ՝ գազի մոլեկուլը մոտենալով զգայուն նյութի մակերեսին փոխազդում է նրա հետ: Այդ փոխազդեցությունը կարող է լինել մի քանի տեսակի՝ քիմսորբցիա, ֆիզսորբցիա և տարրալուծում: Քիմսորբցիայի դեպքում, կամ քիմիական ադսորբցիայի դեպքում մոլեկուլի և մակերևույթի միջև տեղի է ունենում քիմիական ռեակցիա, որի արդյունքում փոխանակվում են էլեկտրոններ: Կախված գազի տեսակից և կիսահաղորդչից՝ էլեկտրոնները կարող են տեղափոխվել մոլեկուլից մակերևույթ կամ մակերևույթից մոլեկուլ: Այն գազերը, որոնք վերցնում են էլեկտրոն կոչվում են օքսիդացնող, իսկ այն գազերը, որոնք տալիս են էլեկտրոն՝ վերականգնող: Էլեկտրոնների փոխանակման ժամանակ մակերևույթը աղքատանում է կամ հարստանում է լիցքակիրներով, հանգեցնելով մակերևույթի դիմադրության փոփոխության: Այդ դիմադրության փոփոխությունը հնարավոր է անմիջականորեն գրանցել էլեկտրական շղթայի միջոցով:

Սենսորի գլխավոր պարամետրերից է զգայունությունը, որը որոշում է թե գազի միավոր կոնցենտրացիայի դեպքում սենսորի դիմադրության փոփոխության չափը [3]: Այն որոշվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$S = \frac{R_{air}}{R_{gas}} \quad (1)$$

$$S = \frac{R_{gas}}{R_{air}} \quad (2)$$

Որտեղ՝ S - սենսորի զգայունությունն է, R_{gas} սենսորի դիմադրությունը ուսումնասիրվող գազի առկայության դեպքում և R_{air} `նորմալ պայմաներում, երբ ուսումնասիրվող գազը առկա չէ շրջակա միջավայրում: Առաջին հավասարման մեջ տրված է վերականգնող գազերի համար, իսկ երկորդը՝ օքսիդացնող գազերի համար:

Քիմիական ադսորբցիայի դեպքում հնարավոր է այնպիսի ռեակցիա տեղի ունենա, որ գազի մոլեկուլը տարրալուծվի այլ մոլեկուլների, օրինակ ՝ պերօքսիդը ջրի և թթվածնի, նմանատիպ պրոցեսը կոչվում է դիսոսացիա: Այսպիսի ռեակցիաների դեպքում ևս հնարավոր է լիցքակիրների փոխանակում, հետևաբար, և դիմադրության փոփոխության գրանցում:

Մետաղօքսիդների մակերևույթի վրա մոլեկուլի հետ առավել ուժեղ փոխազդում են թթվածնի ատոմները: Կիսահաղորդչի մակերևույթին թթվածինը առկա է նաև միջավայրի թթվածնի ադսորբցիայի հետևանքով: Ինչպես հայտնի է թթվածինը օքսիդացնող գազ է, հետևաբար, երբ սենսորը փոխազդում է միջավայրի թթվածնի հետ, նրա հաղորդականությունը նվազում է, որևէ այլ գազի ազդեցության ներքո կիսահաղորդչային մակերևույթը կարող է և վերականգնել, և ավելի նվազեցնել հաղորդականությունը՝ կախված հետազոտվող գազից: Այսպիսով, միջավայրում առկա ցանկացած գազ, օրինակ՝ թթվածին, ջրածին, ազդեցություն են թողում սենսորի աշխատանքի վրա, հետևաբար, տեսական հաշվարկների ժամանակ անհրաժեշտ է հաշվի առնել այս փաստը:

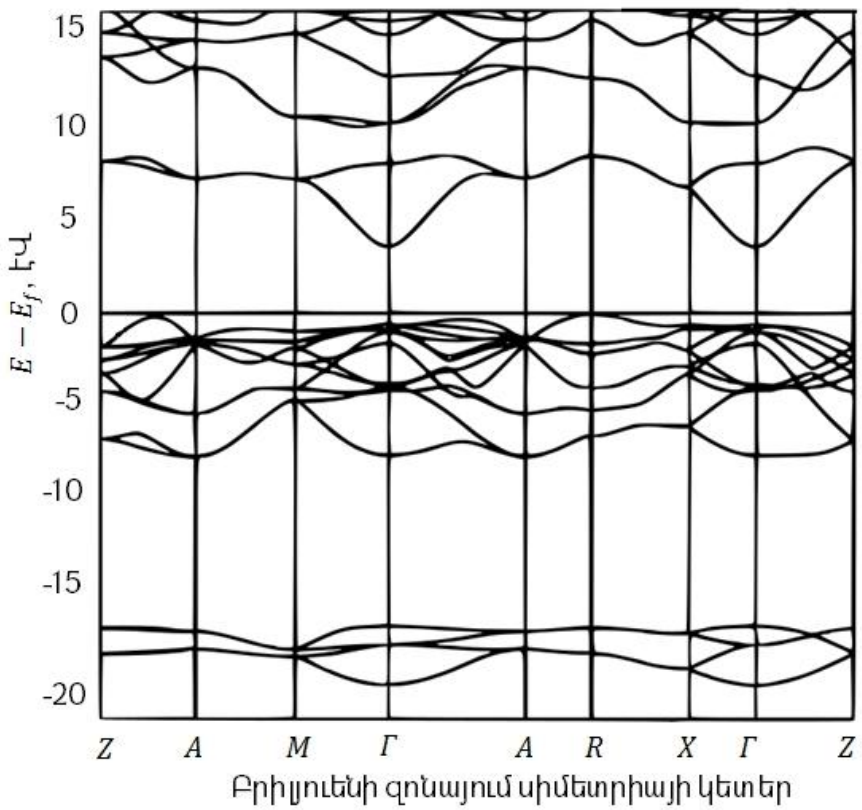
Սենսորի կարևոր պարամետրերից է արձագանքման ժամանակը: Այն որոշում է թե ինչքան ժամանակ հետո սենսորը կկարողանա գրանցել գազի առկայությունը: Այն անմիջականորեն կախված է ռեակցիայից: Սենսորի աշխատանքի վրա շատ մեծ ազդեցություն է թողնում կիսահաղորդչի աշխատանքային ջերմաստիճանը, քանի որ ջերմաստիճանից է կախված ռեակցիայի սկիզբը և արագությունը:

1.2 SnO_2 կիսահաղորդիչ և նրաբնութագրերը

Անագի երկօքսիդի բյուրեղը ունի ռուտիլային կառուցվածք և պատկանում է տետրագոնալ սինգոնիային: Բյուրեղագիտական խումբը $P4_2/mnm$-ն է (136), իսկ տարրական բջջի պարամետրերն են՝ a = 4.82 Å, c = 3.23 Å և u = 0.307:

Անագի երկօքսիդի լայնորեն կիրառումը պայմանավորված է նրա մի շարք պարամետրերով, որոնցից է լայն արգելված գոտին, լիցքակիրների բարձր շարժունակությունը և նյութի թափանցելիությունը: Արգելված լայն գոտին (3.6 էՎ) անհրաժեշտ պայմաններից է, որը պետք է ունենա զգայուն նյութը, քանի որ այդ դեպքում գազի կողմից փոխանակված էլեկտրոնները կարող են ազդել մակերևույթի հաղորդականության վրա[12]:

Լիցքակիրների շարժունակությունը նույնպես կարևոր դեր է խաղում սենսորների պարամետրերի վրա: Անագի երկօքսիդի շարժունակությունը համեմատաբար բարձր է այլ օքսիդներից: Բարձր շարժունակությունը պայմանավորված է գոտու կորությունից, որը տրված է հետևյալ նկարում (Նկ. 2)՝



Նկ. 2 Անագի երիօքսիդի գոտիական կառուցվածքը

Լայն արգելված գոտով է նույնպես պայմանավորված անագի երկօքսիդի օգտագործումը օպտոէլեկտրոնիկայում: Սակայն գազային սենսորներում օգտագործվող անագի երկօքսիդի արգելված գոտին շատ հաճախ փոքր է լինում գրականությունում հայտնի մաքուր անագի երկօքսիդի արգելված գոտուց: Դա պայմանավարված է նրանով, որ ծավալային նյութը շեղվում է իր ստեխիոմետրիայից ($SnO_{2-\delta}$), նրանում առաջանում են դեֆեկտներ [14–16]: Որպես դեֆեկտ կարող է հանդիսանալ ինչպես թթվածնի վականսիաները, այնպես էլ միջհանգուցային տեղեր զբաղեցրած անագի ատոմները: Տեսական և փորձարարական աշխատանքները վկայում են, որ թթվածնի վականսիայի առաջացումը էներգիապես ավելի շահավետ է [14,16]:

Այսպիսի, ստեխիոմետրիայի շեղման դեպքում, անագի երիօքսիդի արգելված գոտին նվազում է մինչև 1.44 էՎ, իսկ հաղորդականությունը մեծանում է [14]: Նմանատիպ երևույթներ դիտվում են նաև $ZnO_{2-\delta}$ և $TiO_{2-\delta}$ դեպքերում: Այսպիսով, փորձարարական աշխատանքներում անագի երկօքսիդը ցուցաբերում բարձր հաղորդականություն և փոքր արգելված գոտի համեմատած ստեխիոետրիկ նյութի նկատմամբ:

1.3 Գազերի ազդեցությունը անագի երկօքսիդ կիսահաղորդչի վրա

1.3.1 Ներածություն

Գազերի փոխազդեցությունը կիսահաղորդչի մակերևույթի հետ լիովին նկարագրելու համար հարկավոր է իմանալ նրանց միջև տեղի ունեցող ռեակցիան, այդ ռեակցիայի ընթացքում լիցքերի փոխանակումը, մակերևույթի գոտիական կառուցվածքը կամ էլեկտրոնների վիճակների խտությունը, գազի էլեկտրոնային խտությունը, ելքի աշխատանքը, մակերևույթի կառուցվածքը և սենսորի աշխատանքային ջերմաստիճանը: Յուրաքանչյուր գազի փոխազդեցությունը կամ ադսորբցիայի մեխանիզմը կարող է տարբերվել, այդ իսկ պատճառով ամեն գազ պետք դիտարկել առանձին, այնուհետև քննարկել մի քանի գազերի առկայության դեպքում ազդեցությունը կիսահաղորդչի մակերևույթի վրա:

1.3.2 Թթվածնի ազդեցությունը

Թթվածինը, ինչպես վերը նշված է, օքսիդացնող գազ է, այսինքն

այն վերցնում է էլեկտրոններ մակերևույթից: Քանի որ O_2 շրջապատում է մարդուն ամենուրեք, ապա հարկավոր է հաշվի առնել նրա ազդեցությունը անագի երկօքսիդի վրա, որի արդյունքում պրոցեսները հետևյալներն են.

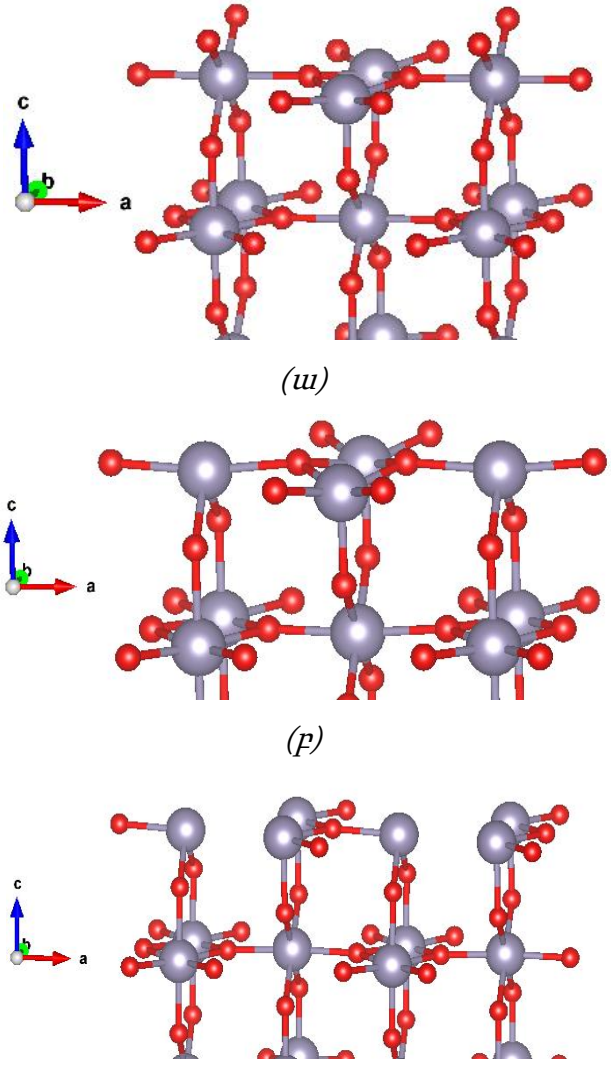
$$O_2(գազ) \leftrightarrow O_2(ադ.) \leftrightarrow O_2^-(ադ.) \leftrightarrow O^-(ադ.) \leftrightarrow O^{2-}(ադ.) \leftrightarrow O^{2-}(բյուր.) \quad (3)$$

Սկզբից շրջակա միջավայրից մոլեկուլը մոտենում և ադսորբացվում է մակերևույթին, հետո ադսորբցիայի հետևանքով հնարավոր է թթվածնի մի քանի վիճակներ [17,18] : Թթվածնի մոլեկուլը վերցնում է մի կամ երկու էլեկտրոն մակերևույթից, մոլեկուլի մի ատոմը պոկվում է և մակերևույթին մնում է միայն մեկ թթվածին՝ բացասական լիցքով:

Թթվածնի այս բոլոր վիճակների առկայությունը ապացուցվել է փորձով՝ ֆոտոէմիսիոն սարքավորման միջոցով: Փորձի արդյունքում պարզվել է նաև, որ 150^0C –ից ցածր ջերմաստիճանների դեպքում մակերևույթին գերակշռում են ադսորբացված թթվածնի մոլեկուլները՝ O_2^- [19,20], իսկ այդ ջերմաստիճանից բարձր՝ O^-, O^{-2} ատոմները [20,21]: Մակերևույթին ադսորբացված այս ատոմները կարևոր դեր են խաղում այլ գազերի մոլեկուլները գրանցելու համար, քանի որ կարող են հանդիսանալ Լևիսի և Բրոնստեդի–ի ադսորբցիոն հիմքային տեղամասեր [22–24]: Ըստ Լևիսի հիմքերի և թթուների միջև ռեակցիան տեղի է ունենում էլեկտրոնների փոխանակման հետևանքով, իսկ ըստ Բրոնստեդի՝ ջրածնի ատոմի փոխանակման միջոցով, հետևաբար, ադսորբացված թթվածինները կարող են լինել և Լևիսի և Բրոնստեդի ադսորբցիոն կենտրոններ:

Ադսորբցիայի կենտրոններ կարող են հանդիսանալ նաև անագի ատոմները, այդ իսկ պատճառով անհրաժեշտ է գիտենալ կիսահաղորդչի մակերևույթի կառուցվածքը, որը ըստ ուղղությունների կարող է տարբեր լինել: Փորձնական և տեսական արդյունքներից հայտնի է դարձել, որ ամենակայուն մակերևույթի ուղղությունն է (110)-ն, որին հաջորդում է (100)-ն, ապա՝ (101) և (001) [17]: Ավելի կայուն մակերևույթները կունենան ավելի մեծ մակերես ըստ Վուլֆի կանոնի, հետևաբար, (110) մակերևույթը ունի ամենամեծ մակերեսը համեմատած այլ մակերևույթների և այն ամենաշատն է ուսումնասիրված թե տեսականորեն, թե փորձնականորեն: Փորձնական արդյունքները վկայում են, որ կախված պատրաստման

եղանակից, կարելի է տարբերակել (110) մակերևույթի հետևյալ կառուցվածքները. 1) Ստեխիոմետրիկ, երբ մակերևույթը կրկնում է ծավալային նյութի (Նկ. 3 ա) կառուցվածքը 2) մակերևույթ, որի ամենավերին թթվածինը (նկ. 3 բ) բացակայում է 3) մակերևույթ, որում բացի վերին թթվածնից բացակայում է նաև մակերևույթում գտնվող այլ թթվածին (Նկ. 3 գ) [25]:



Նկ. 3 SnO2 -ի (110) մակերևույթի հնարավոր տարբերակները: ա) ստեխիոմետրիկ բ) մեկ թթվածնի պակասորդով, գ) երկու թթվածնի պակասորդով մակերևույթներ: ● թթվածնի, ● անագի ատոմներ:

Այսպիսով, ավելացնելով և պակասացնելով թթվածինների քանակությունը կարելի է կառավարել մակերևույթի ռեակտիվությունը, քանի որ փոփոխվում է փոխազդեցության կենտրոնները: Մակերևույթի ռեակտիվությունը կարելի է փոխել՝

փոփոխելով անագի ատոմի վալենտականությունը, որը ծավալային նյութում հավասար է +4-ի: Թթվածնով աղքատացված մակերևույթում, անագը կարող է ձեռք բերել +2 վալենտականություն, այդպիսով իսկ, հավասարակշռելով կամ ստաբիլացնելով մակերևույթը [25]: Մակերևույթների [26–34] աղքատացման հետևանքով, արգելված գոտում առաջանում են մակարդակներ [25,35–38]: Ըստ տեսական հաշվարկների, որոնք կատարվել են խտության ֆունկցիոնալ տեսության միջով, մակերևույթում անագի ատոմը ձեռք է բերում +2 վալենտկանություն [27,39,40]:

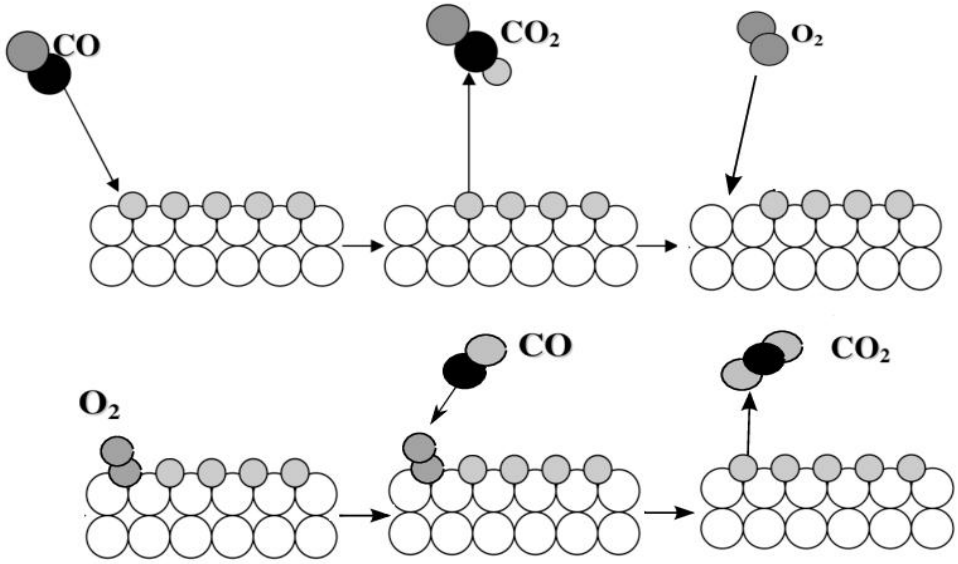
Չնայած վերը նշված բազմաթիվ փորձարարական և տեսական աշխատանքների, որոշ հարցեր մնում են բաց, օրինակ՝ մակերևույթի կառուցվածքը այլ գազերի առկայության դեպքում, նրանց էլեկտրոնների վիճակների խտությունը և ազդեցությունը սենսորի պարամետրերի վրա:

1.3.3 Ածխածնային մոնոօքսիդի ազդեցությունը

Ածխածնային մոնոօքսիդը իրենից ներկայացնում է թունավոր գազ, որը չունի հոտ և գույն: Նրա չնչին առկայությունը կարող է վնասել մարդու օրգանիզմին, առաջացնելով գլխացավ, գիտակցության կորուստ և նույնիսկ մահ, այդ իսկ պատճառով շատ արդիական է տվյալ գազի նկատմամբ զգայուն սենսորի պատրաստումը: Ինչպես արդեն նշվել է, այս խնդրի համար անագի երկօքսիդ կիսահաղորդիչը հանդիսանում է շատ լավ զգայուն կամ ակտիվ նյութ: Բազմաթիվ սենսորներ արդեն իսկ կառուցված են SnO_2-ի հիման վրա, բայց արագ զարգացող աշխարում, ավելի զգայուն սենսորների պահանջարկը ավելանում է: Փորձարարական աշխատանքների լիության մեջ, քիչ է տեսական աշխատանքները որոնք բացատրում են գազի փոխազդեցությունը կիսահաղորդչի մակերևույթի հետատոմական չափերում:

Ելնելով կինետիկ տեսությունից և քիմիայից, առաջարկվել է CO մոլեկուլի ադսորբցիայի մի քանի տարբերակ, որոնցից են Մարս-վան Կռեվելենի [41], Լանգիմուր-Հինսելվուդի [42] և Էլեի-Ռիդեալի [43] մեխանիզմները: Կիսահաղորդիչների համար, օրինակ՝ SnO_2, TiO_2, PdO, գերակշռում է Մարս-վան Կռեվելնի մեխանիզմը: Համաձայն այդ մեխանիզմի, ադսորբցիայի պրոցեսը բաղկացած է երեք քայլերից: Սկզբից ածխածնի մոնոօքսիդը փոխազդում է մակերևույթի հետ և

տեղի է ունենում քիմսորբցիա, որի արդյունքում առաջանում է ածխածնի երկօքսիդ: Այն պոկվում է մակերևույթից թողնելով թթվածնի վականսիա: Հաջորդ քայլում, շրջակա միջավայրից թթվածնի մոլեկուլը ադսորբացվում է այդ վականսիային և վերջին քայլում այլ ածխածնի մոնոօքսիդի մոլեկուլը փոխազդում է այդ ադսորբացված թթվածնի մոլեկուլի հետ, նրանից պոկում մեկ թթվածնի ատոմ առաջացնելով ածխածնի երկօքսիդ ու թողնելով մակերևույթը իր սկզբնական վիճակին: Տեղի ունեցող այս պրոցեսի սխեման տրված է Նկ. 4-ում.



Նկ. 4 Մարս-վան Կռեվել ենի ադսորբցիայի մեխանիզմը

Փորձարարական տվյալները փաստում են այն մասին, որ CO-ի և SnO_2 փոխազդեցության հետևանքով առաջանում է CO_2 մոլեկուլը, որը պայմանավորված է կիսահաղորդչի մակերևույթի թթվածնի հետ փոխազդեցությամբ [44–46]: Ինչպես արդեն նշվեց, մակերևույթը կարելի է այնպես պատրաստել որ այն լինի թթվածնով աղքատացած, հետևաբար, ածխածնային օքսիդի ադսորբցիան նույնպես կախված կլինի պատրաստման եղանակից, ինչը վկայում է փորձը [47–49]:

Այսպիսով, փորձի արդյունքները համընկնում են Մարս-վան Կռեվելենի տեսության կանխագուշակմանը, սակայն, ատոմաչափային պրոցեսները դեռ մնում են անհայտ, օրինակ՝ մակերևույթի ուղղվածության ազեցությունը ադսորբցիայի վրա, լիցքակիրների փոխանակումը: Այս բոլոր խնդիրները կարելի է լուծել խտության

ֆունկցիոնալ տեսության միջոցով:

1.3.4 Ջրի գոլորշիների փոխազդեցությունը անագի երկօքսիդի հետ

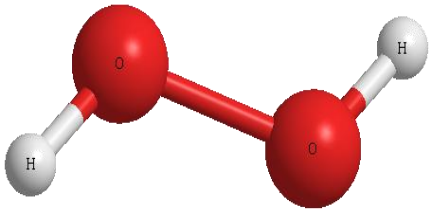
Ինչպես և թթվածինը, այնպես էլ ջուրը (այսուհետ ջուր ասելով կհասկանանք ջրի գոլորշիներ և նրանց մոլեկուլներ) շրջապատում է մարդուն ամենուրեք, հետևաբար, նրա ազդեցությունը սենսորի աշխատանքի վրա անհրաժեշտ է հաշվի առնել այլ գազերը գրանցելու ընթացքում: Անագի երկօքսիդի կիսահաղորդչի վրա ջուր մեծ ազդեցություն է թողնում, ըստ փորձարարական տվյալների, այն կարող է հանդիսանալ ինչպես թույնավոր նութերի կատալիզատոր, այնպես էլ ջրի գոլորշիների կամ խոնավության սենսորի զգայունություն [50,51]: Ինչպես նշվել է, ջրի գլորշիների մուլեկուլը փոխազդելով մակերևույթի հետ կարող է ադսորբացվել կամ տարրալուծվել: Փորձնականորեն ցույց է տրվել, որ մինչև 150^{0}C ջերմաստիճանը հնարավոր է ջրի ամբողջ մոլեկուլի ադսորբցիա, այդ ջերմաստիճանից բարձր մոլեկուլը սկսում է տարրալուծվել: Մինչև 250^{0}C մակերևույթին առկա են հիդրօքսիլ խմբեր, որոնք ամբողջովին դեսորբացվում են 500^{0}C ից բարձր ջերմաստիճաններում [52–55]: Քանի որ, յուրաքանչյուր սենսոր աշխատում է բարձր ջերմաստիճանում, հետևաբար, գազերի գրանցման պրոցեսում անհրաժեշտ է հաշվի առնել նաև ջրի գոլորշիների մոլեկուլների, հիդրօքսիլ խմբերի առկայությունը:

Ջրի գոլորշիների և կիսահաղորդչի մակերևույթի միջև տեղի ունեցող ատոմական չափերի երևույթները տեսականորեն ուսումնասիրվել են խտության ֆունկցիոնալ տեսության միջոցով: Այս հաշվարկները կատարված են միայն (110) և (101) մակերևութային ուղղությունների համար, ըստ որի ջրի մոլեկուլը փոխազդում է մակերևույթի վերին թթվածնի հետ [55–57]: Հարկավոր է նշել, որ ադսորբցիոն պրոցեսի նկարագրությունը կախված ջերմաստիճից հնարավոր չէ անել միան խտության ֆունկցիոնալ տեսության միջոցով, անհրաժեշտ է օգտագործել նաև թերմոդինամիկական հասկացություններ և հավասարումներ:

1.3.5 Ջրածնային պերօքսիդի (H_2O_2) ազդեցությունը

Ջրածնային պերօքսիդը երկու իրար միացված թթվածնի ատոմների և երկու ջրածնի ատոմների միացությունն է Նկ.5 [58]: Այն չունի ոչ հոտ, ոչ գույն և լայնորեն կիրառվում է

արդյունաբերությունում, որպես լվացման և սպիտակեցման միջոց [2,6]:



Նկ. 5 Ջրածնային պերօքսիդի կառուցվածքը:

Մարդու համար ջրածնի պերօքսիդը կարող է վտանգավոր լինել: Բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում, այն կարող է թունավոր լինել և նույնսիկ հանգեցնել պայթյունի: Այդ իսկ պատճառով, բարձր զգայունությամբ սենսորները անհրաժեշտ են ինչպես արդյունաբերությունում, այնպես էլ մարդու անվտանգության համար:

Պերօքսիդը լավ փոխազդեցության մեջ է մտնում մետաղօքսիդային կիսահաղորդիչների հետ, ինչպիսիք են՝ SnO_2, TiO_2, ZrO_2, Y_2O_3, որոնք և օգտագործվում են սենսորներում՝ որպես զգայուն նյութ [59,60]: Ըստ փորձարարական տվյալների, ջրածնի և կիսահաղորդչի փոխազդեցության հետևանքով մակերևույթին առաջանում են OH խմբեր, այսինքն ջրածնի պերօքսիդը տարրալուծվում է՝ավելացնելով մակերևույթի լիցքակիրները: Խտության ֆունկցիոնալ տեսության միջոցով ուսումնասիրվել է ադսորբցիայի պրոցեսը կիսահաղորդիչների վրա: Այդ տեսական աշխատանքների արդյունքում ևս ստացվել է, որ ջրածնային պերօքսիդը տարրալուծվում է՝փոխանակելով էլեկտրոններ [61]:

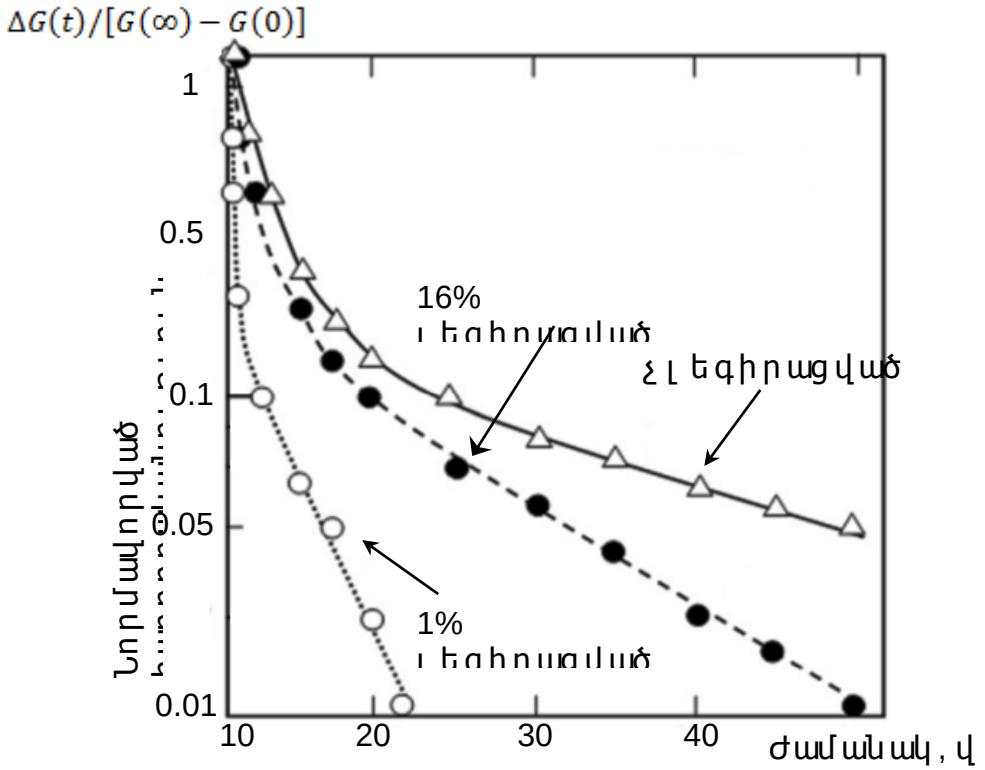
Անագի երկօքսիդ կիսահաղորդիչի դեպքում, շատ քիչ փորձարարական աշխատանք է արված, բայց, ըստ այդ աշխատանքների, արդեն իսկ պարզ է որ SnO_2 –ի վրա հիմնված սենսորները ունեն բարձր զգայունություն: Ավելի կատարյալ սենսորներ ջրածնային պերօքսիդի գազի նկատմաբ ստացվել են SnO_2 –ը լեգիրացնելով կոբալտով, սակայն, անհայտ է մնում լեգիրացման ազդեցությունը սենսորի զգայունության վրա [62–64]:

1.4 Կոբալտով լեգիրացված SnO_2

Գազային սենսորների պարամետրերը բարելավելու համար հաճախ զգայուն նյութը լեգիրացնում են այլ նյութերով: Անագի

երկօքսիդը լեգիրացնում են բազմազան ատոմներով կախված խնդրից, օրինակ՝ Mo, Ru, In, Ge, Al, Ta, Sb, Fe, Ni, Cr և Co [65–74]: Գազային սենսորների պարամետրերը բարելավելու համար հաճախ անագի երկօքսիդը լեգիրացնում են անցումային ատոմներով, մասնավորապես՝ Ru, Sb և Co [62,68,72,75,76]: Ռութենիումը (Ru) և ծարիրը (Sb) օգտագործում են հիմնականում հաղորդականությունը մեծացնելու կամ ադսորբցիայի ռեակցիան արագացնելու համար: Կոբալտը հիմնականում օգտագործվում է սպինտրոնիկայում մագնիսական հատկությունների համար, բայց վերջին տարիներին սկսել են օգտագործել նաև գազային սենսորներում: Կոբալտով լեգիրացված մակերևույթը ցուցաբերում է ավելի բարձր զգայունություն ջրածնի, օզոնի և ջրածնային պերօքսիդի նկատմամբ:

Սենսորի զգայունության կամ այլ պարամետրերի բարձրացումը կոռելացված է լեգիրացման աստիճանին: Զգայունությունը հասնում է իր մաքսիմալ արժեքին, մոտավորապես 2-4 ատոմային տոկոս լեգիրացման դեպքում Նկ.6: Կոնցետրացիայի այսպիսի կախում ունեն նաև այլ սենսորները, օրինակ՝ZnO կիսահաղորդիչը լեգիրացված La նյութով [63]: Փորձարակական աշխատանքում զգայունությունը նաև կախված է զգայուն թաղանթի հաստությունից և աշխատանքային ջերմաստիճանից: Սակայն, յուրաքանչյուր հաստության դեպքում զգայունությունը մնում է մաքսիմալ կոբալտի լեգիրացման ցածր կոնցենտրացիաներում:



Նկ. 6 Հաղորդականության փոփոխությունը ժամանակից:

Զգայունության բարձրացման այս երևույթը բացատրելու համար կատարվել է որոշակի փորձարարական աշխատանք: Հայտնի է, որ սենսորի զգայունությունը կախված է նրա ակտիվ մակերևույթի մակերեսից (S_{bet}) և նրա մակերևույթին սաղմերի չափերից (t): Գրեթե բոլոր սենսորներում զգայունությունը աճում է S_{bet} մեծացնելով և t փոքրացնելով, սակայն այս երևույթը չի դիտվում կոբալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդի դեպքում, դիտվում է նույնիսկ զգայունության նվազում: Սա նշանակում է, որ զգայունության մեծացման ընդհանուր ընդունված կանոները չեն գործում այս տիպի սենսորի համար, այդ իսկ պատճառով անհրաժեշտ է տեսական ուսումնասիրում կամ մոդելավորում:

Հարկավոր է նշել, որ սենսորի պարամետրերը կախված են նաև պատրաստման տեխնոլոգիայից: Կոբալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդային սենսորը պատրաստվել է զոլ-գել կամ կերամիկական տեխնալոգիաներով, և ցույց է տրվել, որ զգայունության մաքսիմումը գտնվում է նույն ցածր կոնցետրացիաներում [62]: Սա նշանակում է, որ այս էֆֆեկտը անկախ է պատրաստման տեխնոլոգիայից և ունի ֆունդամենտալ հիմք: Սակայն, պետք է նշել, որ միակ տարբերությունը կայանում է վերականգնող գազերի գրանցման դեպքում, երբ զգայունության կտրուկ փոփոխություն

տեղի չի ունենում և նվազում նույպես, իսկ գրանցման ժամանակը ավելի մեծանում է կերամիկական տեխնոլոգիայի դեպքում:

Զգայունության բարձրացման բացատրելու համար առաջարկվել է մի քանի տարբերակներ, ըստ որոնց կոբալտով լեգիրացումը առաջացնում է նյութի հետևյալ պարամետրերի փոփոխություն.

1) թաղանթի մորֆոլոգիայի փոփոխություն,
2) ծավալային նյութի էլեկտրոֆիզիկական հատկությունների և կետային դեֆեկտների կոնցետրացիայի փոփոխություն,
3) սաղմերի միջև պոտենցիալ արգելքի նվազեցում,
4) մակերևույթի ռեակտիվության փոփոխություն,
5) զգայուն նյութում նոր փուլերի առաջացում:

Փորձի արդյունքները, որոնք կատարվել են սկանավորող էլեկտրոնային մանրադիտակով և ռենտգենյան ճառագայթման միջոցով, ցույց են տվել, որ տարբեր կոնցետրացիաներում մակերևույթի մորֆոլոգիան չի փոփոխվում և նոր ֆազեր չեն առաջանում, հետևաբար, այդ բացատրությունները չեն կարող հանգեցնել զգայունության մեծացմանը [62,63]: Սաղմերի միջև պոտենցիալ նվազեցում նույնպես չի կարող ազդել, քանի որ նրանց չափերի փոփոխության նկատմամբ զգայունությունը անտարբեր է: Մակերևույթի էլեկտրոֆիզիկական հատկությունների, ռեակտիվության փոփոխությունը և դեֆեկտների առաջացումը հնարավոր բացատրություններից է, որը փորձով հաստատել շատ դժվար է, այդ իսկ պատճառով միակ միջոցը լույս սփռելու այս էֆֆեկտի պրոցեսի վրա դա խտության ֆունկցիոնալ տեսության կիրառումն է: Այն թույլ կտա ատոմական չափերով երևույթները մոդելավորել և բացահայտել զգայունության մեծացման պատճառները:

1.5 Խտության ֆունկցիոնալ տեսություն

1.5.1 Ներածություն

Վերը նկարագրված երևույթները բացատրելու համար անհրաժեշտ է հասկանալ և տեսականորեն մոդելավորել ատոմական չափերում տեղի ունեցող երևույթները, որը հնարավոր է անել խտության ֆունկցիոնալ տեսության միջոցով (ԽՖՏ) [77,78]: ԽՖՏ-ն շատ մասնիկներով համակարգի էլեկտրոնային կառուցվածքի հաշվարկման մեթոդ է: Այն օգտագործվում է ինչպես մոլեկուլների,

այնպես էլ բյուրեղների էլեկտրոնային կառուցվածքը հաշվելու կամ գտնելու համար: Նյութի էլեկտրոնային կառուցվածքը հաշվելու համար հայտնի են տարբեր մեթոդներ. թույլ կապի մեթոդ, ուժեղ կապի մեթոդ, Հարթրի-Ֆոկի, Թոմաս-Ֆեռմիի և այլն [79]: Նրանցից յուրաքանչյուրը ունի իր առավելությունները և թերությունները: Այս բոլոր մեթոդները նյութի էլեկտրոնային կառուցվածքը գտնում են Շրեդինգերի հավասարման միջոցով՝

$$\hat{H}\Psi(\vec{r_1},\vec{r_2},\dots,\vec{r_N}) = E\Psi(\vec{r_1},\vec{r_2},\dots,\vec{r_N}) \tag{4}$$

Որտեղ՝ $\hat{H}$ համակարգի Համիլտոնյանն է, և ունի հետևյալ տեսքը՝

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I}\frac{Z_I}{|\vec{r_i}-\vec{R_I}|} + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{1}{|\vec{r_i}-\vec{r_j}|} \tag{5}$$

Այստեղ՝ առաջին անդամը դա N հատ էլեկտրոնների կինետիկ էներգիան, երկրորդ անդամը՝ էլեկտրոն միջուկ փոխազդեցությունը, երրորդը՝ էլեկտրոն էլեկտրոն փոխազդեցությունը: Այս հավասարումը գրված է ատոմային միավորներով:

Հարթրի-Ֆոկի մեթոդում հավասարման լուծման համար օգտագործվում է բազմաէլեկտրոնային ալիքային ֆունկցիան: Խտության ֆունկցիոնալ տեսությունում ալիքային ֆունկցիան փոխարինվում է համակարգի էլեկտրոնային խտությամբ: Այս մոտեցումը բազմակի անգամ հեշտացնում է խնդիրը, քանի որ ալիքային ֆունկցիայի դեպքում անհայտ փոփոխականների քանակը 3N է, որտեղ յուրաքանչյուր N էլեկտրոնին բաժին է հասնում 3 փոփոխական, իսկ ԽՖՏ-ի դեպքում, փոփոխականների քանակը 3 է, քանի որ էլեկտրոնային խտությունը եռաչափային է:

Խտության ֆունկցիոնալ տեսությունը սկիզբ է առնում դեռ 1926-1927 թթ.-ից, երբ առաջին անգամ Լյուելին Թոմասոնի և Էնրիկո Ֆերմիի կողմից փորձ արվեց ալիքային ֆունկցիան փոխարինել էլեկտրոնային խտությամբ [80,81]: Նրանց ստեղծած տեսությունը այնքան էլ ճշգրիտչէր, բայց սկիզբ դրեց մի նոր տեսության:

1.5.2 Թոմաս-Ֆերմիի տեսությունը

Այս տեսությունում կատարվում է մի քանի ենթադրություններ, դրանք են՝ ուսումնասիրվող նյութի էլեկտրոնների ալիքային ֆունկցիաները հարթ ալիքներ են,

էլեկտրոնների համասեռ բաշխման և Պաուլի սկզբունքի պահպանման համար ենթադրվում է, որ էլեկտրոնները իմպուլսային տարածությունում պետք է զբաղեցնեն բոլոր վիճակները ընդհուպ մինչև Ֆերմի մակարդակ՝ k_F:

Օգտվելով այս ենթադրություններից, կարելի է ստանալ կինետիկ էներգիայի խտությունը՝

$$t[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_0^{k_F} k^2 d^3k = \frac{3}{5}\rho\varepsilon_F \tag{6}$$

Որտեղ՝ $\rho(\vec{r})$ էլեկտրոնային խտությունն է: Ըստ Թոմաս-Ֆերմիի կինետիկ էներգիան ունի հետևյալ տեսքը՝

$$T[\rho(\vec{r})] = \int t[\rho(\vec{r})]d^3\vec{r} = C\int(\rho(\vec{r}))^{5/3}d\vec{r} \tag{7}$$

Որպեսզի ամբողջ Շրեդինգերի հավասարումը ներկայացնենք էլեկտրոնային խտությամբ անհրաժեշտ է էլեկտրոնների փոխազդեցության էներգիան և արտաքին պոտենցիալը նույնպես արտահայտել խտության ֆունկցիոնալով՝

$$E_{էէ} = \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' \tag{8}$$

$$E_{արտ} = \int \rho(\vec{r})V_{արտ}(\vec{r})d\vec{r} \tag{9}$$

Այս ամբողջը տեղադրելով Շրեդինգերի հավասարման մեջ և կիրառելով Լանգրանժի վարիացիոն մեթոդը, պահանջելով, որ էլեկտրոնների քանակը լինի հավասար N-ի, կստանանք՝

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{էէ}[\rho] + E_{արտ}[\rho] + \lambda(N - \int \rho(\vec{r})d\vec{r}) \tag{10}$$

Այստեղ, ներմուծելով (8) և (9) հավասարումները, կստանանք Թոմաս-Ֆերմիի հավասարումը [82]՝

$$\frac{5}{3}C\rho(\vec{r})^{2/3} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}' + V_{արտ}(\vec{r}) - \lambda = 0 \tag{11}$$

Որտեղից կատարելով հետևյալ նշանակումները՝

$$\gamma = \left(\frac{3}{5}\frac{1}{C}\right)^{3/2} \tag{12}$$

$$V_{էֆ}(\vec{r}) = V_{արտ}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}' \tag{13}$$

Կստանանք էլեկտրոնային խտության արտահայտությունը, որը կարևոր կապ է հաստատում արտաքին դաշտի հետ՝

$$\rho(\vec{r}) = \gamma(\lambda - V_{էֆ}(\vec{r}))^{3/2} \quad (14)$$

Չնայած նրան, որ Թոմաս և Ֆերմիին հաջողվեց առաջին անգամ շատ պարզ մոտավորություններով Շրեդինգերի հավասարումը ներկայացնել էլեկտրոնային խտությամբ, ստացված լուծումները բավարար ճշգրիտ չէին, թե մոլեկուլները, թե բյուրեղները նկարագրելու համար: Այս մեթոդով քիմիական կապը նույնպես չեր կանխագուշակվում: Բաց էր մնում նաև մի հարց, արդյոք արտաքին դաշտը միարժեքորեն որոշվում էր էլեկտրոնային խտությամբ:

1.5.3 Հոենբերգ-Կոնի թեորեմները

Թոմաս-Ֆերմի տեսությանը բազմաթիվ հավելումներ եղան, բայց ոչ մեկը մինչ 1964թ. չկարողացան լուծել վերը նշված խնդիրները: Կոնը և Հոենբերգը 1964թ. ձևակերպեցին և ապացուցեցին երկու թեորեմներ, որոնք ստեղծեցին խտության ֆունկցիոնալ տեսությունը [77,78]:

Առաջին թեորեմը պնդում է. Միմյանց հետփոխազդող էլեկտրոներից կազմված համակարգի վրա ազդող արտաքին դաշտը՝ $V_{արտ}(\vec{r})$, միարժեք ֆունկցիոնալ է համակարգի հիմնական վիճակի էլեկտրոնային խտությունից: Այստեղ միարժեքորեն ասելով պետք է հասկանալ որևէ հաստատունի ճշտությամբ:

Այս թեորեմի ապացույցը բավականին պարզ է: Ենթադրենք $\rho(\vec{r})$–ն N էլեկտրոններից բաղկացած համակարգի էլեկտրոնային խտությունն է: Ընդունվում է, որ համակարգը գտնվում է չայլասերված հիմնական վիճակում ψ_1 ու $E1$ էներգիայով և $V1_{արտ}(\vec{r})$ արտաքին դաշտում: Ըստ թեորեմի, այս խտությունը միարժեքորեն որոշում է ամբողջ համակարգը: Ապացուցելու համար ենթադրենք, որ գոյություն ունի մեկ այլ արտաքին դաշտ $V2_{արտ}(\vec{r})$, որի դեպքում էլ ստացվում է նույն էլեկտրոնային խտությունը: Համակարգի էներգիաները երկու դաշտերի ազդեցության տակ կլինեն՝

$$E_1 = \langle\psi_1|\widehat{H_1}|\psi_1\rangle = \int V1_{արտ}(\vec{r})\ \rho(\vec{r})d\vec{r} + \langle\psi_1|\hat{T} + \widehat{U_{էէ}}|\psi_1\rangle \quad (15)$$

$$E_2 = \langle\psi_2|\widehat{H_2}|\psi_2\rangle = \int V2_{արտ}(\vec{r})\ \rho(\vec{r})d\vec{r} + \langle\psi_2|\hat{T} + \widehat{U_{էէ}}|\psi_2\rangle \quad (16)$$

Որտեղ՝ $\widehat{H_1}, \widehat{H_2}$ համակարգի համիլտոնյաներն են համապատասխան արտաքին պոտենցիալի տակ, իսկ $\widehat{U_{էէ}}, \hat{T}$ էլեկտրոնների փոխազդեցության և կինետիկ էներգիայի օպերատորները: Քանի որ,

համակարգը գտնվում է ψ_1 հիմնական վիճակում, ապա օգտագործելով Ռելեի-Ռիտցի մինիմումի սկզբունքը կարելի է գրել հետևյալ անհավասարությունները երկու էներգիաների համար՝

$$E_1 < \langle\psi_2|\widehat{H_1}|\psi_2\rangle = \int V1_{արտ}(\vec{r})\ \rho(\vec{r})d\vec{r} + \langle\psi_2|\hat{T} + \widehat{U_{էլ}}|\psi_2\rangle =$$

$$= E_2 + \int(V1_{արտ}(\vec{r}) - V2_{արտ}(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r}\ \rho(\vec{r})d\vec{r} \qquad (17)$$

Նմանապես E_2-ի համար կարելի է գրել՝

$$E_2 < \langle\psi_1|\widehat{H_2}|\psi_1\rangle = E_2 + \int(V2_{արտ}(\vec{r}) - V1_{արտ}(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r}\ \rho(\vec{r})d\vec{r} \qquad (18)$$

Այս անհավասարումները գումարելով իրար կստանանք՝

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \qquad (19)$$

Որը բերում է հակասության, ինչը նշանակում է որ մեր կատարած ենթադրությունը նրա մասին, որ գոյություն ունի այլ արտաքին դաշտ տարբերող միայն հաստատունով, որի դեպքում համակարգը կունենա նույն էլեկտրոնային խտություն սխալ է, հետևաբար, Հոհենբերգ-Կոնի առաջին թեորեմը ապացուցվեց: Հարկավոր է նշել, որ այլասերված վիճակների համար այս թեորեմը նույնպես ճիշտ է, սակայն ապացույցը ավելի բարդ:

Օգտագործելով այս թեորեմը, համակարգի ընդհանուր էներգիայի համար կարելի է գրել՝

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U_{էլ}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{արտ}(\vec{r})d\vec{r} \qquad (20)$$

Առանձնացնելով առաջին և երկրորդ անդամները կստանանք՝

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + V_{արտ}[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{արտ}(\vec{r})d\vec{r} \qquad (21)$$

Այստեղ, $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ կոչվում է Հոհենբերգ-Կոնի ունիվերսալ ֆունկցիոնալ, որի տեսքը կախված է արտաքին պոտենցիալից և մասնիկների քանակից:

Հոհենբերգ-Կոնի երկրորդ թեորեմը պնդում է՝ Ցանկացած էլեկտրոնային խտության համար, որի դեքում $\rho'(\vec{r}) > 0$ և $\int \rho'(\vec{r})d\vec{r} = N$ ճիշտ է հետևյալ անհավասարությունը՝

$$E_0 \leq E[\rho'(\vec{r})] \qquad (22)$$

Որտեղ՝ $E[\rho'(\vec{r})]$ էներգիայի ֆունկցիոնալ է համապատասխան (20) հավասարմանը: Սա նշանակում է, որ եթե որևէ էլեկտրոնային խտություն ինտեգրելով տալիս է նույն էլեկտրոնների քանակը

ինչ համակարգինը, ապա այդ խտությունով հաշված համակարգի ընդհանուր էներգիան կլինի ավելի մեծ, քան հիմնական վիճակում էլեկտրոնային խտությանը համապատասխան էներգիան:

1.5.4 Կոն-Շամի մեթոդ

Հոհենբերգի և Կոնի թեորեմներից հետո, հարց առաջացավ, թե ինչպես գտնել ունիվերսալ ֆունկցիոնալը և ինչպիսի տեսք կունենա այն: Լուծման մեթոդը տրվեց Կոնի և Շամի կողմից [78], որը ներկայացված է ստորև:

Սկզբում օգտագործենք վարիացիոն սկզբունքը համակարգի ամբողջ էներգիայի համար՝

$$\delta(E[\rho(\vec{r})] - \mu(\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N)) = 0 \tag{23}$$

Որտեղ՝ μ Էյլեր-Լագրանժի գործակիցն է, որը նույնականացվում է համակարգի քիմիական պոտենցիալի հետ՝

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = V_{արտ}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \tag{24}$$

Այս հավասարումը կունենա ճշգրիտ լուծում, եթե հայտնի լինի $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ ֆունկցիոնալը: Հարկավոր է նշել, որ ֆունկցիոնալի ճշգրիտ տեսքը ստանալը շատ դժվար է, գրեթե անհնարին, քանի որ հակառակ դեպքում կնշանակեր, որ Շրեդինգերի հավասարումը ճգրիտլուծված է ցանկացած համակարգի համար:

Այժմ դիտարկենք այն դեպքը, երբ էլեկտրոնները միմյանց հետ չեն փոխազդում, այսինքն Հոհենբերգի-Կոնի ունիվերսալ ֆունկցիոնալը կլինի $F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})]$, իսկ ընդհանուր էներգիան՝

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{արտ}(\vec{r})d\vec{r} \tag{25}$$

Այս համակարգի էներգիան և էլեկտրոնային խտությունը կարելի է գտնել օգտվելով սեփական ֆունկցիաներից՝ $\psi_m(\vec{r})$, և սեփական արժեքներից՝ε_m, որոնք հաշվում են հետևյալ հավասարումից՝

$$\left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m_e} + V_{արտ}(\vec{r})\right)\psi_m(\vec{r}) = \varepsilon_m\psi_m(\vec{r}) \tag{26}$$

Համապատասխանաբար էներգիան և խտությունը կլինեն՝

$$E = \sum_m^{լրացվ.} \varepsilon_m |\psi_m(\vec{r})|^2 \tag{27}$$

Ընդհանուր էներգիան այս դեպքում կարելի է գրել հետևյալ կերպ՝

$$\Sigma_m \varepsilon_m = T[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{արտ}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (28)$$

Այժմ դիտարկենք համակարգ, որում էլեկտրոնները արդեն փոխազդում են: Հոհենբերգ-Կոնի ֆունկցիոնալը կընդունի հետևյալ տեսքը՝

$$F_{HC}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (29)$$

Այստեղ, $T[\rho(\vec{r})]$՝ չ փոխազդող էլեկտրոնների կինետիկ էներգիայի ֆունկցիոնալն է, որի տեսքը մեզ հայտնի է, $E_H[\rho(\vec{r})]$՝ միջէլեկտրոնային փոխազդեցության Հարթրիի էներգիան է՝

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (30)$$

Վերջին անդամը կոչվում է փոխանակման-կոռելացիոն անդամ, որի սահմանում տրվում է հենց (29) հավասարումով: Այս անդամի մեջ ներառված են այն բոլոր փոխազդեցությունները որոնց տեսքն անհայտ է: Այն կարելի է գրել հետևյալ կերպ՝

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_{կլաս}[\rho(\vec{r})] + U_{էէ}[\rho(\vec{r})] - U_{էէկլաս}[\rho(\vec{r})] \quad (31)$$

Որտեղ համակարգի դասական պատկերացումներով կինետիկ և փոխազդեցության էներգիաներն են: Կոնի և Շամի գաղափարը այն է եղել, որ առանձնացնեն բոլոր հայտնի անդամները անհայտներից: Քիմիական պոտենցիալի կընդունի հետևյալ տեսքը՝

$$\mu = \frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{արտ}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (32)$$

$$\mu = \frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{էֆ}(\vec{r}) \quad (33)$$

Որտեղ՝

$$V_{էֆ}(\vec{r}) = V_{արտ}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (34)$$

Օգտագործելով սա, (26) և (28) արտահայտությունները կվերածվեն՝

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + V_{էֆ}(\vec{r})\right)\psi_m(\vec{r}) = \varepsilon_m \psi_m(\vec{r}) \quad (35)$$

$$\Sigma_m \varepsilon_m = T[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{էֆ}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (36)$$

(35) (36) և (26) (28) հավասարումները տարբերվում են միմյանցից արտաքին դաշտով: (35) հավասարումը կոչվում է Կոն-Շամի հավասարում: Ըստ այս ձևափոխությունների, միմյանց հետ

փոխազդող էլեկտրոնային համակարգը փոխարինեցին չփոխազդողի, որում էլեկտրոնի վրա ազդող արտաքին դաշտի անդամը փոփոխված է էֆֆեկտիվ դաշտով, որը ստեղծվում է այլ էլեկտրոնների կողմից: Հաշվի առնելով (34) և (21) կստանանք՝

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int \left(V_{արտ}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \right) \rho(\vec{r}) d\vec{r} +$$

$$+ \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{XC}[\rho(\vec{r})] - \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int V_{XC}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (37)$$

Այստեղ, տեղադրելով (36) կստանանք՝

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_m \varepsilon_m - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int V_{XC}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (38)$$

Փոխարինված համակարգում ֆիզիկական իմաստ ունի միայն հիմնականան վիճակում գտնվող էներգիան, որը կապված է իրական համակարգի հիմնական էներգիայի հետ:

1.5.5 Փոխանակման կոռելացիոն ֆունկցիոնալներ

Խտության ֆունկցիոնալ տեսության հիմնային խնդիրներից է գտնել փոխանակման-կոռելացիոն ֆունկցիոնալի տեսքը: Նրա կախումը էլեկտրոնային խտությունից կարելի է գրել հետևյալ կերպ՝

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = V_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}), \nabla(\nabla\rho(\vec{r})), \ldots] \quad (39)$$

Եթե համարենք, որ որ փոխանակման-կոռելացիոն ֆունկցիոնալը կախված է միայն խտությունից այլ ոչ նրա գրադիենտից, այդ դեպքում փոխանակման-կոռելացիայի էներգիան կունենա հետևյալ տեսքը՝

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (40)$$

Այս մոտավորությունը կոչվում է լոկալ խտության մոտավորություն ԼԿՄ LOCAL Density Approximation (LDA) [78,83,84], որը թույլ է տալիս ավելի արագ հաշվել էլեկտրոնային կառուցվածքը, քան Հարթրի-Ֆոկի մեթոդը: ԼԿՄ-ի միջոցով հաշված տարրալուծման և ադսորբցիայի էներգիաները ունեն 10-20% սխալ, իսկ կապի երկարությունները, երկրաչափական տեսքը ունեն շատ բարձր ճշտություն՝ 1-2%:

Մյուս մոտավորությունը, որ սկիզբ դրեց այս տեսության ավելի լայն կիրառմանը դա ընդհանրացված գրադիենտային

մոտավորությունն է ԸԳՄ (Generalized Gradient Approximation, GGA) [85]: Այս դեպքում ֆունկցիոնալը կախված է նաև խտության գրադիենտից՝

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)\, d\vec{r} \qquad (41)$$

Այս մոտավորությունը ուղղեց որոշ անճշտությունները և քչացրեց սխալի տոկոսը: Այս մեթոդով հնարավոր եղավ կանխագուշակել ֆեռոմագնիսականությունը երկաթում և հակաֆեռոմագնիսականությունը Cr և Mn-ում:

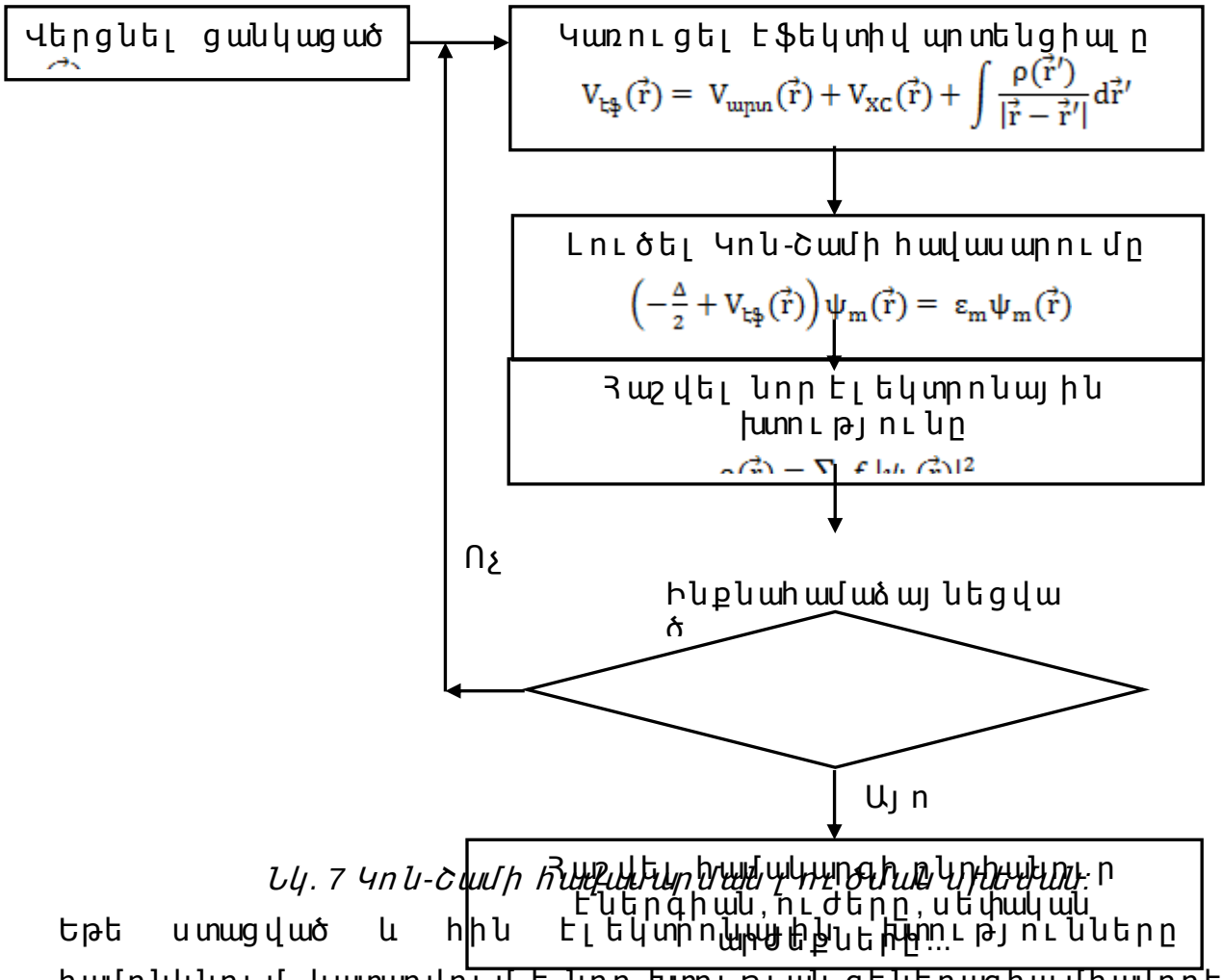
1.6 Հաշվարկի մեթոդը, ընթացքը և պարամետրերը

1.6.1 Կոն-Շամի լուծման մեթոդը

Խտության ֆունկցիոնալ տեսության հաշվարկներ կատարելու համար ստեղծվել են բազմաթիվ համակարգչային ծրագրեր, օրինակ՝ VASP [13,86–88], Quantum Esspresso [89], ABINIT [90] և այլն: Ամեն ծրագրային փաթեթ ունի իր առավելությունն ու թերությունը, սակայն հաշվարկային ճշտությամբ նրանք գրեթե նույնն են [91]: Մեր կատարած հաշվարկները կատարվել են VASP (Vienna ab initio Simulation Package) ծրագրային փաթեթով, որի հիմնական առավելությունը նրա արագագործությունն է:

Վերը թվարկված յուրաքանչյուր ծրագիր, հաշվարկ կատարելիս լուծում է Կոն-Շամի թեորեմը (35): Այն իրենից ներկայացնում է ինքնահամաձայնեցված (self-consistent) հավասարում, քանի որ ըստ (34) հավասարման, $V_{\text{էֆ}}(\vec{r})$-ը կախված է էլեկտրոնային խտությունից, որը իր հերթին ստացվում է ալիքային ֆունկցիայից՝ $\rho(\vec{r}) = \sum_i f_i|\psi_i(\vec{r})|^2$: Ինքնահամաձայնեցված այս հավասարումը լուծվում է մի քանի իտերացիաների միջոցով, որի սխեման բերված է Նկ. 7:

Ըստ այդ բլոկ սխեմայի, հաշվարկի սկզբում վերցվում է որևէ էլեկտրոնային խտություն, այնուհետև այդ խտությունից ստացվում է էֆֆեկտիվ էլեկտրոնային պոտենցիալը և տեղադրվում է Կոն-Շամի հավասարման մեջ: Լուծելով այս հավասարումը, գտնվում է ալիքային ֆունկցիան, որից ստացվում է նոր էլեկտրոնային խտություն: Հաջորդ քայլում, այն համեմատվում է սկզբնական էլկտրոնային խտության հետ, եթե դրանք համընկնում են, ուրեմն հավասարումը համարվում է լուծված, որից հետո հաշվվում է համակարգի ընդհանուր էներգիան և այլ բնութագրերը:



Նկ. 7 Կոն-Շամի հաշվարկման ալգորիթմ:

Եթե ստացված և հին էլեկտրոնային խտությունները չեն համընկնում, կատարվում է նոր խտության գեներացիա միավորելով հին և ստացված խտությունները: Այս գործողությունը կատարվում է այնքան ժամանակ, քանի դեռ նրանց միջև տարբերությունը չի դառնում աննշան (տարբերության չափը մուտքագրվում է ծրագրում օգտագործողի կողմից):

Կոն-Շամի հավասարման լուծում գտնելը դեռ բավարար չէ հետազոտվող համակարգի կայուն կառուցվածքը գտնելու համար, քանի որ նրա վրա կարող են ազդել ուժեր: Հայտնի է, որ հիմնական վիճակում գտնվող համակարգի էլեկտրոնային խտությունից կարելի է հաշվել ատոմների կամ մոլեկուլներ վրա ազդող ուժերը (Հելման-Ֆեյմանի թեորեմ) [82]: Օգտելով սրանից, ծրագրային փաթեթները կատարում են իոնային ռելաքսացիա. ուժերը հաշվելուց հետո ատոմները տեղափոխվում այնպես, որ նրանց վրա ազդող ուժերը լինել մինիմալ: Իոնային ռելաքսացիան

հիմանականում կատարվում երկու տարբեր մեթոդներով՝ նյուտոնյան և խոնարհման գրադիենտի (conjugate gradient) [92]:

1.6.2 Մուտքագրվող հիմնական պարամետրերը

Յուրաքանչյուր հաշվարկի սկզբում անհրաժեշտ է մուտքագրել համակարգը նկարագրող և հաշվարկի կատարման տվյալներ: Համակարգը նկարագրելիս մուտքագրվում է ատոմների տիպերը, քանակը, բյուրեղական կառուցվածքը՝ տարրական բջջում ատոմների դասավորվածությունը և կոորդինատային համակարգը:

Հաշվարկային մուտքային պարամետրերից են՝ խզման էներգիան, k կետերի ցանցը, պսևդոպոտենցիալները: Խզման էներգիան օգտագործվում է սահմանափակելու հարթ ալիքների բազիսը: Ընդհանրապես հարթ ալիքները բազիսը բաղկացած է անվերջ քանակության հարթ ալիքներից, սակայն թվային հաշվարկների ժամանակ անհրաժեշտ է սահմանափակել այն, որպեսզի հնարավոր դարձնել հաշվարկը: Օգտվելով Բլոխի թեորեմից և էներգիայի բանաձից կարող ենք գրել՝

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} exp[i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}]$$

$$E = \frac{h^2}{2m}|\vec{k}+\vec{G}|^2$$

Որտեղ՝ $\vec{G}$ –ն հակադարձ ցանցի հաստատունն է: Էներգիայի խզումը սահմանվում է՝

$$E_{խզ} = \frac{h^2}{2m} G_{խզ}^2$$

Որից ելնելով հարթ ալիքներ բազիսը կլինի՝

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{|\vec{G}+\vec{k}|<G_{խզ}} c_{\vec{k}+\vec{G}} exp[i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}]$$

Այսպիսով, ծրագրի մուտքին տալով խզման էներգիան, կսահմանափակենք հարթ ալիքներ բազիսը և կարագացնենք հաշվարկը [92]:

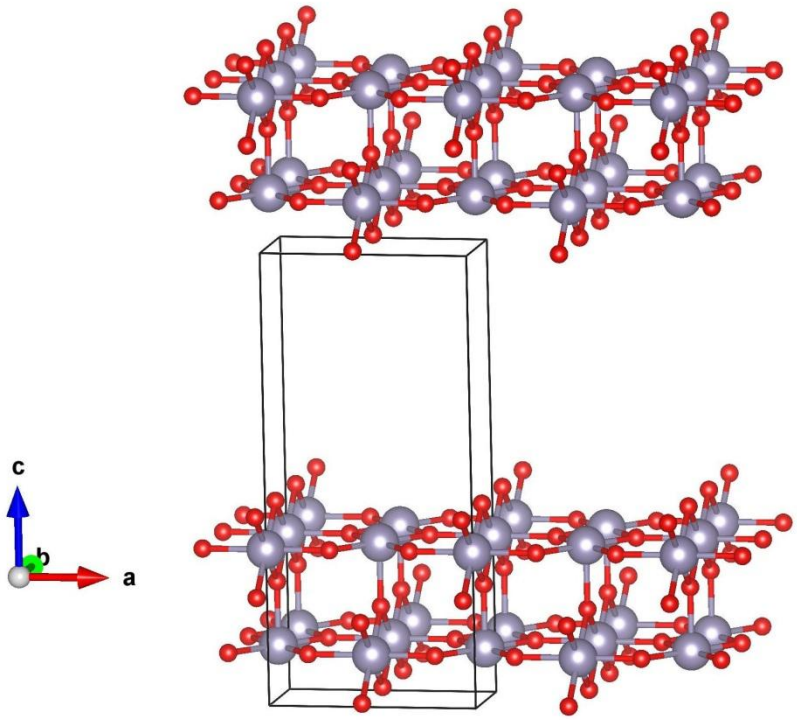
Բացի խզման էներգիայից, հաշվարկը արագացնելու համար օգտագործում են պսևդոպոտոնցիալները, որոնք փոխարինում են միջուկին մոտ գտնվող էլեկտրոնների ալիքային ֆունկցիաները: Նրանց նկարագրելու համար բազիսը պետք է շատ մեծ վերցնել, ինչը դանդաղացնում է հաշվարկը, այդ պատճառով միջուկին մոտ գտնվող

էլեկտրոնների ալիքային ֆունկցիան ընդհանրացնում են, որը և կոչվում է պսևդոպոտենցիալ:

Հաջորդ կարևոր պարամետրերից է հակադարձ տարածության ցանցի չափը: Խտության ֆունկցիոնալ Տեսության ցանկացած ինտեգրման գործողություն կատարվում է հակադարձ տարածությունում և քանի որ, թվային մեթոդներում ինտեգրումը դիսկրետ է արվում, ապա անհրաժեշտ է տալ հակադարձ ամբողջ տարածությունը լցնող կետեր՝ ցանց, որոնցով և կկատարվի ինտեգրումը: Ցանցի ընտրման ամենահարմար մեթոդներից է Մոնկհորսթի մեթոդը [93]:

1.6.3 Մակերևութային հաշվարկներ

Հաշվարկային ծրագրերի միջոցով կարելի է ուսումնասիրել ոչ միայն ծավալային նյութերը, այլ նաև մակերևույթները: Մակերևույթը նկարագրելու համար, անհրաժեշտ է տարական բջիջը բաժանել երկու մասի՝ մի մասը զբաղված կլինի ատոմներով, մյուսը ազատ կլինի և կկազմի «վակուում» (Նկ. 8): Ընտրելով բյուրեղագիտական ուղղությունը, բջիջը կներկայացնի այդ ուղղության մակերևույթը: Բջջի դատարկ մասի չափը պետք է ընտրել ամենաքիչը բջջի կեսի չափով, որպեսզի նրա կրկնորինակման հետևանքով շերտերը չփոխազդեն միմյանց վրա:



Նկ. 8 Անագի երկօքսիդի (110) մակերևույթի բջիջը, տարածության

երեք կողմերով կրկնակի տարածական տրանսլացիայի դեպքում: ● թթվածնի, ● անագի ատոմներ:

Մակերևութային էներգիան հաշվելու համար, օգտագործում են հետևյալ բանաձևը [92]՝

$$\sigma = \frac{1}{A}\left(E_{մակ.} - nE_{ծավ.}\right)$$

Որտեղ՝ A մակերևույթի մակերեսն է, $E_{մակ.}$՝ ԽՖՏ-ով հաշված մակերևույթի էներգիան, $E_{ծավ.}$՝ ծավալային նյութի տարրական բջջի էներգիան, n-ը այն թիվն է, որով բազմապատկելիս կստանանք մակերևույթի կառուցվածքին համապատասխան ծավալով բջիջ:

Հարկավոր է նշել, որ σ մակերևույթի էներգիան միշտ դրական է, քանի որ այն համարվում է ոչ կայուն կամ գրգռված վիճակ, համեմատած ծավալային նյութի հետ: Դա պայմանավորված է նրանով, որ մակերևույթին առկա ատոմների կապերի մի մասը լրացված չէ, ինչը բերում է մակերևույթին անկայուն վիճակի:

1.7 Էմպիրիկ ուժային դաշտեր

Հայտնի է, որ խտության ֆունկցիոնալ տեսության վրա հիմնված հաշվարկները կարող են լինել բավականին երկարատև կախված ատոմների քանակից: Արդեն սկսած 100 ատոմից այս հաշվարկները դառնում են ծանր կամ երկարատև և պահանջում են հզոր հաշվողական սարքավորումներ: Բյուրեղի էներգիան, ատոմների կապի, ատոմիզացիայի էներգիաները կարելի է հաշվել նաև օգտվելով էմպիրիկ ուժային դաշտերից: Էմպիրիկ ասելով հասկանում ենք, որ ուժային դաշտի պոտենցիալի որոշ պարամետրեր որոշվում են փորձնական տվյալների հետ համաձայնացնելով կամ քվանտամեխանիկական հաշվարկների արդյունքները օգտագործելով:

Ուժային դաշտերը բազմազան են լինում, քանի որ խնդրից և նյութից կախված դաշտերի պոտենցիալների տեսքերը փոփոխվում են: Ամենաօգտագործվող ուժային պոտենցիալներն են Լենարդ-Ջոնսինը (42) և Բուկինգամինը (43) [92,94]՝

$$U_{ij}^{LJ} = \frac{C_{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_6}{r_{ij}^{6}} \qquad (42)$$

$$U_{ij}^{Bk} = A_{ij} exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{6}} \quad (43)$$

Որտեղ՝ r_{ij} մասիկների միջև հեռավորությունն է, C_{12} և C_6 Լենարդ-Ջոնսի պոտենցիալի էմպիրիկ որոշվող գործակիցներն են, իսկ A_{ij}, ρ և B_{ij}-ն՝ Բուկինգամի պոտենցիալինը:

Այս երկու պոտենցիալները ունեն իրենց առավելությունները և թերությունները: Բուկինգամի պոտենցիալը ավելի լավ է նկարագրում մոլեկուլների և ատոմների միջև վանողական ուժը, քան Լենարդ-Ջոնսը, բայց հաշվելու երկարատևության տեսանկյունից այն ավելի դանդաղ է, քանի որ նրա բանաձևում առկա է էքսպոնենցիալ անդամ: Լենարդ-Ջոնսի պոտենցիալի առավելությունը կայանում է նրանում, որ նրա էմպիրիկ ձևով որոշվող գործակիցների քանակը ավելի քիչ է, դրանով իսկ հեշտացնելով համակարգում պրոցեսի մոդելավորումը:

1.8 Բյուրեղական կառուցվածքների փնտրման էվոլյուցիոն մեթոդ

Ցանկացած նյութի հատկությունները ուսումնասիրելու համար շատ կարևոր է ճշգրտորեն իմանալ նրա կառուցվածքը: Այն թույլ է տալիս տեսականորեն հաշվարկել գրեթե բոլոր ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները՝ օգտվելով խտության ֆունկցիոնալ տեսությունից: Անհայտ կառուցվածքով նյութի ատոմների դասավորվածությունը գտնելու համար հարկավոր է կամ կատարել փորձարարական աշխատանքներ կամ օգտվելով արդեն իսկ հայտնի կառուցվածքներից և կատարելով փոքր փոփոխություններ, փորձել տեսականորեն գտնել այն: Կայուն կառուցվածքը տեսականորեն գտնելու համար պետք է հաշվել բյուրեղի ազատ էներգիան: Նվազագույն էներգիա ունեցող կառուցվածքը կլինի ամենակայունը: Սակայն, տեսականորեն կանխագուշակել լիովին անհայտ կառուցվածք ունեցող բյուրեղի կառուցվածքը համարվում էր անհնարին խնդիր մինչև վերջին տասնամյակը, քանի որ տարրական բջջում ատոմների հնարավոր դասավորվածությունների քանակը հասնում է աստղաբաշխական թվերի՝ նույնիսկ 10 ատոմների դեպքում: Հետևյալ բանաձևում տրված է կառուցվածքների հնարավոր քանակը հաշվարկելու բանաձևը՝

$$C = \frac{1}{(V/\delta^3)} \frac{(V/\delta^3)!}{[(V/\delta^3)-N]!N!} \quad (44)$$

Որտեղ՝ N ատոմների քանակն է բյուրեղի բջջում, V բջջի ծավալն է, δ ատոմների միջև կապի բնութագրական երկարությունը, որը ընդունվում է $1Å$: Այստեղից երևում է, երկու տեսակի ատոմների դեպքում, $10Å^3$ չափունեցող տարրական բջջի և նրանում 10 ատոմների դեպքում, հանարավոր տարբերակները հասնում են մինչև 10^{14} : Պարզ է դառնում, որ քննարկել այդքան տարբերակ անիրական է և անհարժեշտ են այնպիսի փնտրման մեթոդներ, որոնք այդ բազմությունից կընտրեն ամենակայունները: Առաջին և միակ այդպիսի մեթոդն է USPEX-ը (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography), որը աշխատում է էվոլուցիոնալ գորիթմով [95–98]: USPEX – ին նյութի բյուրեղական կառուցվածքը գտնելու համար անհրաժեշտ է միայն նրա քիմիական բաղադրությունը: Նրա աշխատանքային սկզբունքը հետևյալն է՝ 1) Առաջին քայլում USPEX-ը պատահականորեն գեներացնում է տրված քիմիական բաղադրությունով տարրական բջիջներ: Այդ առաջին գեներացված բջիջների խումբը կոչվում է սերունդ (generation).

2) Օգտագործելով խտության ֆունկցիոնալ տեսությունը կամ այլ տեսություններ, հաշվվում է այդ կառուցվածքների ազատ էներգիան:

3) Այդ սերնդի միջից ընտրվում են այն սաղմերը կամ բջիջները, որոնք ունեն մինիմալ ազատ էներգիա: Այդ ընտրված բջիջներից (ծնողներից) որոշ գործողությունների շնորհիվ, որոնք կոչվում են օպերատորներ, ստացվում է նոր սերունդ:

4) Բազմաթիվ անգամ կրկնելով այս պրոցեսը, այսինքն մի քանի անգամ ստեղծելով նոր, ավելի լավ սերունդ, հնարավոր է դառնում գտնել ամենակայուն բյուրեղի բջիջը: Սերունդների ստեղծումը կանգնեցվում է այն ժամանակ, երբ նույն բջիջը ընտրվում է որպես լավագույնը մի քանի անգամ:

Օպերատորներից են ժառանգականության, մուտացիայի, տեղափոխման կամ պերմուտացիայի, պատահականության օպերատորները: Ժառանգության օպերատորը, վերցնում է լավագույն բջիջներից երկուսին, նրանցից վերցնում հատկությունները և կառուցում նոր բջիջ: Հատկությունները՝ դա բջջի սիմետրիան և կառուցվաքային որոշ բնութագրեր են, օրինակ՝

ատոմների միջև հեռավորությունը և դասավորությունը: Մուտացիան տեղի է ունենում օգտվելով միայն մեկ ծնողից, և նրանում տեղաշարժվում են ատոմները պատահական սկզբունքով: Տեղափոխման ժամանակ տարբեր տեսակի ատոմները մի բջջում տեղերով փոխվում են, իսկ պատահականության օպերատորը պատահական ատոմական կառուցվածքով բյուրեղի բջիջ է կառուցում:

Այսպիսով, վերը նկարագրված մեթոդի միջոցով հնարավոր է դառնում ունենալով միայն նյութի քիմիական բաղադրությունը գտնել նրաբյուրեղական կառուցվածքը: USPEX-ի միջոցով շատկարճ ժամանակում կարելի է գտնել, որ ածխածինը կարող է ունենալ գրաֆիտի, ալմաստի և լոնսդելիտի կառուցվածքներ, տարբեր արտաքին պայմաններում [99]: Հայտնագործվել են այնպիսի անսպասելի միացություններ, ինչպիսիք են $NaCl_7$, Na_7Cl և այլն: Այս ծրագրի միջոցով կարելի է կանխագուշակել նաև բյուրեղների մակերևույթների կառուցվածքները նույնպես, միջավայրի տարբեր պայմանների դեպքում:

1.9 Խնդրի դրվածքը

Սենսորների պարամետրերի կատարելագործման համար անհրաժեշտ է տեսականորեն ուսումնասիրել և մոդելավորել ինչպես ադսորբցիոն պրոցեսները, այնպես էլ մակերևութային կառուցվածքները: Չնայած նրան, որ անագի երկօքսիդը լայնորեն կիրառվում է սենսորային տեխնոլոգիաներում, մինչև այսօր անհայտ է մնում նրա մակերևույթին գազերի առկայությամբ տեղի ունեցող պրոցեսների ազդեցությունը սենսորի պարամետրերի վրա: Այսպիսով, սույն ատենախոսությունում քննարկվել են հետևյալ խնդիրները՝

- Օգտագործելով խտության ֆունկցիոնալ տեսությունը ուսումնասիրել անագի երկօքսիդի տարբեր մակերևույթների և գազերի միջև տեղի ունեցող ադսորբցիայի պրոցեսները:
- Պարզել, թե որ անագի երկօքսիդի մակերևութային ուղղությունների դեպքում սենսորը ավելի զգայուն կլինի ածխածնային մոնոօքսիդի նկատմամբ:
- Ուսումնասիրել ջրի գոլորշիների մոլեկուլների ադսորբցիան անագի երկօքսիդի տարբեր մակերևույթների վրա և

պարզել այն արտաքին պայմանները, որի դեպքում ջրի մոլեկուլը ադսորբացվելուց կտարրալուծվի:

- Ուսումնասիրել կոբալտով լեգիրացված ծավալային նյութում կոբալտի և թթվածնի վականսիայի փոխդասավորվածությունը:
- Պարզել կոբալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդի մակերևութային կառուցվածքը արտաքին տարբեր պայմաններում:
- Ուսումնասիրել բյուրեղական կառուցվածքի փոփոխությունը կոբալտի լեգիրացման տարբեր ատոմային տոկոսայնության դեպքում:
- Պարզել կոբալտով լեգիրացման դեպքում, կիսահաղորդչային գազային սենսորների զգայունության մեծացման պատճառը ջրածնի նկատմամբ:

ԳԼՈՒԽ II ԱԾԽԱԾՆԻ ՄՈՆՈՕՔՍԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՆԱԳԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐԻ ՀԵՏ

2.1 Ներածություն

Ածխածնային մոնոօքսիդը հայտնի է որպես թույնավոր գազ, որը չունի ոչ հոտոչ գույն, ինչի պատճառով այն ավելի վտանգավոր է: Ածխածնի երկօքսիդ գազը հնարավոր է գրանցել անագի երկօքսիդ կիսահաղորդչի հիման վրա՝ կառուցված սենսորների միջոցով: Սակայն, արագ զարգացող աշխարհում մեծ պահանջարկ է առաջանում ավելի զգայուն և բարձրորակ սենսորների: Սենսորները կատարելագործելու համար պետք է առաջին հերթին հասկանալ բոլոր պրոցեսները, որոնք տեղի են ունենում գազի մոլեկուլի և զգայունության մակերևույթի միջև:

Ինչպես նշվել է առաջին գլխում, CO գազի ադսորբցիան SnO_2 կիսահաղորդչի վրա տեղի է ունենում Մարս-վան Կռեվելեն մեխանիզմով [100,101]: Ըստ այդ մեխանիզմի, փոխազդեցությունը տեղի է ունենում երեք փուլով: Առաջինում՝ կիսահաղորդչի մակերևույթին մոտեցող մոլեկուլը փոխազդեցության մեջ է մտնում մակերևույթի թթվածնի հետ, կազմում ածխածնի երկօքսիդ (CO_2) և պոկելով այդ թթվածինը՝ առաջացնում վականսիա: Երկրորդ

փուլում, այդ վականսիան լցվում է միջավայրի թթվածնով, իսկ երրորդում՝ այլ CO փոխազդելով այդ թթվածնի հետ առաջացնում նոր ածխածնի երկօքսիդի մոլեկուլ, թողնելով մակերևույթը համապատասխան սկզբնական վիճակին [41]: Փորձարարական արդյունքները հաստատում են, որ ադսորբցիան համապատասխանում է Մարս-վան Կռեվելենի մեխանիզմին, սակայն մինչ այժմ ատոմական չափերի պրոցեսները դեռ մնում են անհայտ: Այդպիսի պրոցեսներից են՝ լիցքակիրների փոխանակումը, մակերևույթի կառուցվածքի փոփոխությունը: Նույնատիպ հարցերը հնարավոր է տեսականորեն ուսումնասիրել խտության ֆունկցիոնալ տեսության շնորհիվ:

Ինչպես հայտնի է, ադսորբցիոն պրոցեսի վրա շատ մեծ ազդեցություն ունի կիսահաղորդչի մակերևույթը, որի կառուցվածքը փոփոխվում է կախված ուղղությունից: Ըստ փորձարարական և տեսական արդյունքների, անագի երկօքսիդը կարող է ունենալ հետևյալ մակերևութային ուղղությունները՝ (110), (100), (101), (001) [17,25,100]: Ըստ Վուլֆի կանոնի ամենացածր ազատ էներգիայով մակերևույթը կունենա ամենամեծ մակերեսը բյուրեղի աճեցման ժամանակ, այս դեպքում դա (110) մակերևույթն է: Այդ պատճառով տեսական հաշվարկները հիմնականում կատարվել են (110) մակերևույթի համար, քանի որ սենսորի մակերևույթը պատրաստելիս այդ ուղղությունը կգերակշռի մնացածներին: Հետևյալ աշխատանքներում [100] ցույց է տրված, որ ածխածնի մոնոօքսիդը վերածվում է երկօքսիդի և թողնում է վականսիա մակերևույթին, այսինքն ԽՖՏ-ը նույնպես փաստում է, որ Մարս-վան Կռեվելենի մեխանիզմը գործում է: Նմանատիպ աշխատանք է կատարված նաև (100) մակերևույթի համար, որտեղ գործում է նույն ադսորբցիոն մեխանիզմը [8]: Տեսական հաշվարկները (101) և (001) մակերևույթների համար արված չեն:

Կիրառական շատ մեծ կարևորություն ունի այնպիսի մակերևույթի պատրաստումը, որը ամենազգայունը կլինի տվյալ գազի համար: Այդ խնդիրը լուծելու համար անհրաժեշտ է պարզել.

1) Արդյոք Մարս-վան Կռեվելենի մեխանիզմը գործում է անագի երկօքսիդի բոլոր մակերևույթների համար:
2) Ինչքան լիցքակիրներ են փոխանակվում գազի և մակերևույթների միջև ադսորբցիայի ժամանակ:

2.2 Տեսական հաշվարկների մեթոդները

Վերը նշված խնդիրները լուծելու և խտության ֆունկցիոնալ տեսության միջոցով ուսումնասիրելու համար օգտագործվել է VASP ծրագրային փաթեթը [86,87,102]: Հաշվարկի հիմնական պարամետրերը հետևյալներն են.

1) Որպես փոխանակա-կոռելացիոն ֆունկցիոնալ օգտագործվել է Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), որը իր հերթին պատկանում է ընդհանրացված գրանդիենտային մոտարկումին (GGA) [85]:
2) Հարթ ալիքների բազիսի խզման էներգիան ընտրված է 500 էՎ, որի դեպքում համակարգի ընդհանուր էներգիան զուգամիտում է իր վերջնական արժեքին:
3) Մակերևութային կառուցվածքները ռելաքսացվել են Conjugate Gradient մեթոդով, այնքան ժամանակ քանի դեռ նրանց վրա ազդող ուժը փոքր է եղել 0.01 էՎ/Å:
4) Բրիլյուենի զոնան նկարագրելու համար օգտագործել ենք Monkhorst-Pack-ի սխեման, որում ցանցը ընտրված էր հետևյալ չափի՝ 6x6x1 [93]:

Նախորդ գլխում նշվել էր, որ գազի մոլեկուլների և մակերևույթի միջև լիցքակիրների փոխանակումը կարևոր դեր է խաղում սենսորի զգայունության վրա [3,101,103,104], այդ իսկ պատճառով, ռելաքսացված կառուցվածքները գտնելուց հետո, հաշվվել է լիցքակիրների բաշխումը ըստ Բեյդերի մեթոդի [105–107]:

Գազի ադսորբցիայի հետևանքով ստացված համակարգի հնարավոր կառուցվածքները գտնելու համար անհրաժեշտ է յուրաքանչյուր կառուցվածքի համար հաշվել ադսորբցիայի էներգիան, որը տրվում է հետևյալ բանաձևով [82,92]՝

$$E_{ads} = E_{surf} - E_{clean} - E_{gas} \tag{45}$$

Որտեղ՝ E_{surf} մակերևույթի ամբողջ էներգիան է, հաշված ԽՖՏ-ի միջոցով, երբ նրա վրա ադսորբացվել է գազի մոլեկուլը, E_{clean} մակերևույթի էներգիան է առանց նրա վրա ադսորբացված մոլեկուլի, E_{gas} մեկ ածխածնային մոլեկուլի էներգիան է: Այն կառուցվածքների համար, որի ադսորբցիայի էներգիան դրական է պրոցեսը համարվում է էնդոթերմիկ [94], այսինքն տվյալ

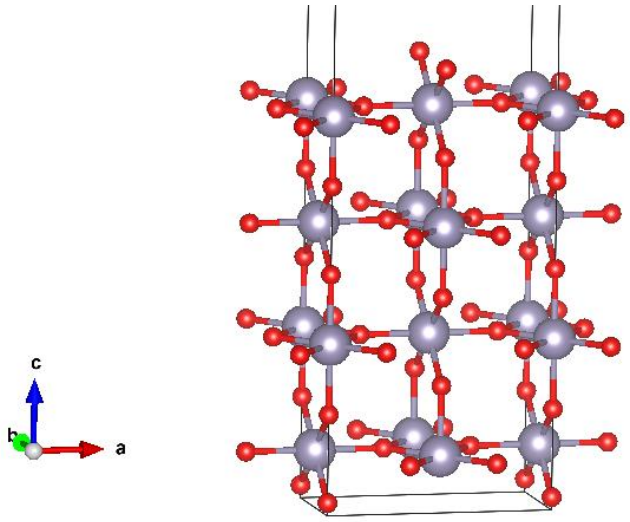
կառուցվաքը շահավետ չէ: Ադսորբցիայի էներգիայի բացասական լինելու դեպքում պրոցեսը համարվում է էկսոթերմիկ [94], այսինքն տվյալ կառուցվածքը շահավետ է էներգիայի տեսանկյունից: Այսպիսով, ամենակայուն կառուցվաքը գտնելու համար անհրաժեշտ է սկզբից գտնել հնարավոր ադսորբցիայի տեղերը մակերևույթի վրա, այնուհետև այդ տեղերի վրա գազի մոլեկուլ ադսորբացնել և կատարել հաշվարկ խտության ֆունկցիանալ տեսությամբ: Հաշվարկի արդյունքում ստացված համակարգի էներգիաները օգտագործելով, հաշվվում են ադսորբցիոն էներգիաները, որոնցից մոդուլով ամենամեծը, բացասական էներգիայով կառուցվածքը կլինի ամենակայունը:

Մեր հաշվարկներում մակերևույթը նկարագրելու համար տարրական բջջում վերցրել ենք ընդհանուր 18-ից մինչև 24 ատոմ, հաստատուն պահելով բջջում մակերևույթի հաստությունը՝ 12Å : Հաշվարկների վերջնական արդյունքները ստուգվել են ավելի մեծ տարրական բջիջով, սակայն էներգիաների միջև տարբերությունը աննշան է եղել, ինչը վկայում է վերջնական արդյունքների ճշտության մասին: Բոլոր հաշվարկներում բջջի դատարկ մասը վերցրած է 15Å [108–111]:

2.3 Ադսորբցիան (110) մակերևույթի վրա

2.3.1 Մակերևույթի կառուցվածքը

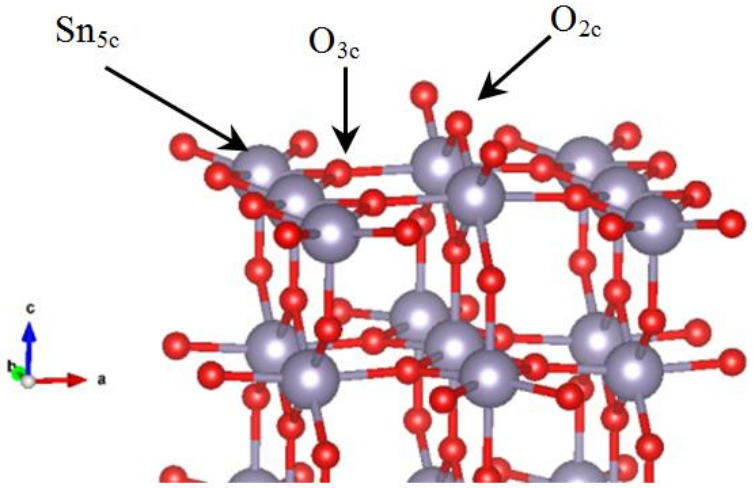
Այս մակերևույթը նկարագրող տարրական բջիջը բաղկացած է 4 շերտերից: Ամեն մի այդպիսի շերտում կա 2 անագի ատոմ և 4 թթվածնի ատոմ: Իր հերթին, այդ շերտերը բաղկացած են երեք ենթաշերտերից՝ վերևի շերտում թթվածին է, մեջտեղում՝ երկուական անագ ու թթվածին, իսկ ստորինը՝միայն թթվածնից (Նկ. 9): Հաշվարկի ընթացքում այս բոլոր շերտերի ատոմները ռելաքսացվել են:



Նկ. 9 (110) մակերևույթի կառուցվածքը: թթվածնի, անագի ատոմներ:

Գազային սենսորների համար շատ կարևոր է վերին շերտի կառուցվածքը և բաղադրությունը, քանի որ գազի մոլեկուլների հետ փոխազդեցության մեջ են մտնում հենց այդ շերտը: (110) մակերևույթի դեպքում, ամենավերին ենթաշերտը բաղկացած է թթվածնից, որն ամենահավանական գազի ադսորբցիայի կենտրոնն է (O_{2c}), այն պայմանականորեն կանվանենք կամրջային ադսորբցիոն կենտրոն (Նկ. 10): Այդ թթվածինը կովալենտկապով միացված է ստորին ենթաշերտի երկու անագի ատոմներին:

Գազի մոլեկուլի հնարավոր ադսորբցիոն կենտրոն կարող է հանդիսանալ նաև երկրորդ ենթաշերտի անագի ատոմը (Sn_{5c}) և թթվածինը (O_{3c}): Անագի ատոմը շրջապատված է հինգ թթվածնով, իսկ թթվածինը իր հերթին միացված է երեք անագի ատոմների՝ ինչպես ծավալային նյութում:



Նկ. 10 (110) վրա ադսորբցիայի կենտրոնները: թթվածնի, անագի ատոմներ:

Ադսորբցիոն կենտրոններ հանդիսացող ատոմների կապերի քանակը, որը կոչվում է նաև կոորդինացիոն թիվ, կարևոր պարամետր է գնահատելու մակերևույթի ռեակտիվությունը: Եթե մակերևույթին առկա են շատ ատոմներ, որոնք ունեն չլրացված կապեր, ապա փոխազդեցության ժամանակ նրանք կարող են փոխանակել էլեկտրոններ, այդպիսով և ավելացնել մակերևույթի ռեակտիվությունը:

Ադսորբցիոն կենտրոններին գազի մոլեկուլը՝ ածխածնային մոնոօքսիդը, կարող է մոտենալ կամ թթվածնի մոլեկուլով ուղղված դեպի մակերևույթը, կամ ածխածնի մոլեկուլով ուղղված դեպի մակերևույթը: Ամեն ադսորբցիոն կետի համար անհրաժեշտ է կատարել երկու հաշվարկ՝ ներքև ուղղված և վերև ուղղված կոնֆիգուրացիաներով, ընդհանուր առմամբ (110) մակերևույթի համար ստացվում է վեց դեպք:

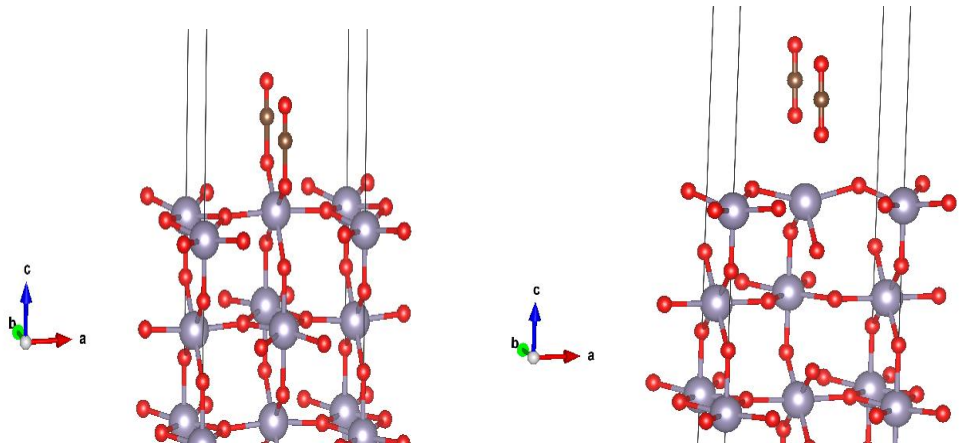
Հաշվարկի այրդյունքները բերված են Աղյուսակ 1–ում՝

Աղյուսակ 1Ադսորբցիայի արդյունքները (110)մակերևույթի վրա

Ադսորբցիայի կենտրոնները	**Ադսորբցիայի էներգ., հեռավորությունները, Բեյդերի լիցքերը**		
	E_{ads}(eV)	***CO հեռ. մակերևույթից (Å)***	***Լիցքի տեղ. Մակերևույթ (e)***
Կամրջային	-0.48	3.1	1.7
Կամրջային (Օներքև ուղղված)	0.31	2.58	0.0
Sn_{5c}	-0.16	2.465	0.0
Sn_{5c} (Օներքև ուղղված)	0.01	2.69	0.0
O_{3c}	-0.03	2.61	0.0
O_{3c} (Օներքև ուղղված)	0.5	2.62	0.0

2.3.2 Կամրջային ադսորբցիոն կենտրոն

Սկզբից դիտարկենք այն դեպքը, երբ ածխածնային մոնոօքսիդը ածխածնի ատոմով մոտենում է դեպի մակերևույթի թթվածինը: Հաշվարկի սկզբնական դիրքում, մոլեկուլի և մակերևույթի միջև հեռավորությունը՝ 1.5 Å, ընտրվում է այնպես, որ նրանց միջև տեղի ունենա փոխազդեցություն: Սկզբնական և վերջնական կառուցվածքները տրված են Նկ. 11:



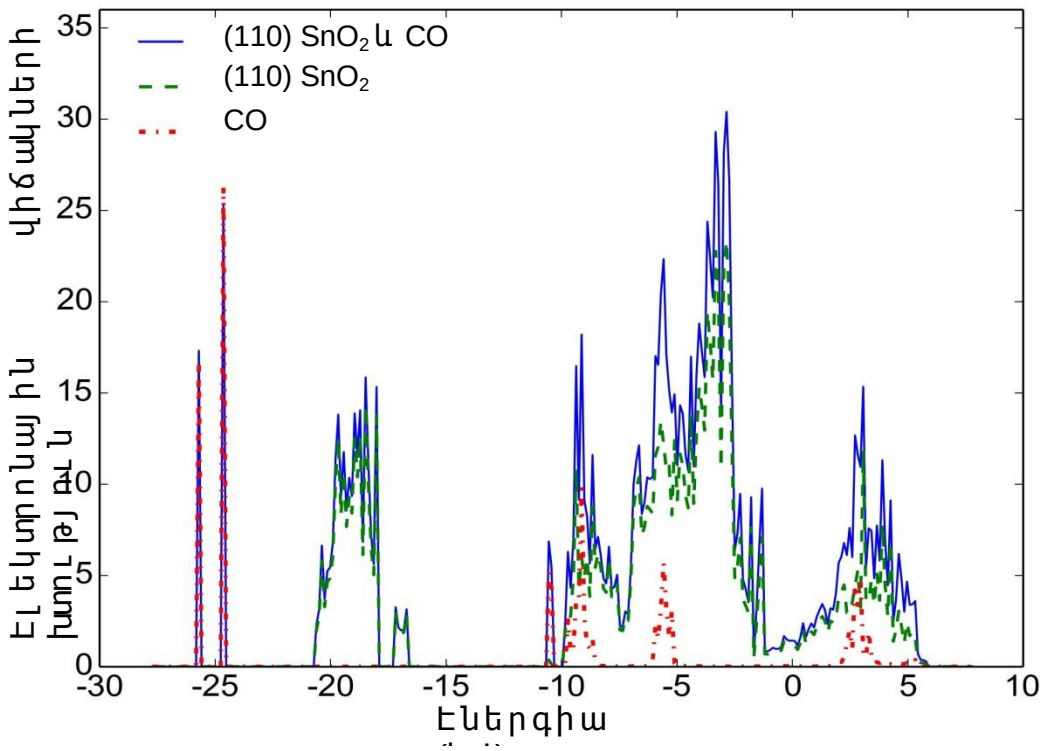
Նկ. 11 (110) մակերևույթի կառուցվածքը ադսորբցիայից (ա) առաջ և (բ) հետո: թթվածնի, ածխածնի, անագի ատոմներ:

(ա) (բ)

Այս նկարից պարզ երևում է, որ փոխազդեցության հետևանքով առաջանում է ածխածնային երկօքսիդ, որը գտնվում է մակերևույթից 3.1 Å հեռավորության վրա: Մակերևույթից պոկված թթվածնի տեղը առաջանում է վականսիա, որը կարող է հանդիսանալ ադսորբցիայի կետ միջավայրում գտնվող գազի համար, մասնավորապես թթվածնի մոլեկուլի համար: Այս պրոցեսը համապատասխանում է Մարս-վան Կռեվելենի մեխանիզմի առաջին փուլին, ինչը համապատասխանում է այլ աշխատանքների արդյունքներին:

Լիցքակիրների բաշխումը հաշվելու համար, կատարվել է Բեյդերի անալիզ, ըստ որի 1.7 էլեկտրոն անցել է մակերևույթին ածխածնային երկօքսիդի առաջացման ժամանակ: Մակերևույթին անցած լիքակիրները պետք է մեծացնեն նրա հաղորդականությունը, ինչը և վկայում է փորձնական տվյալները:

Մակերևույթի հաղորդականության փոփոխությունը կարելի է տեսնել հաշվելով նրա վիճակների խտությունը, որը տրված է հետևյալ նկարում (Նկ. 12), `



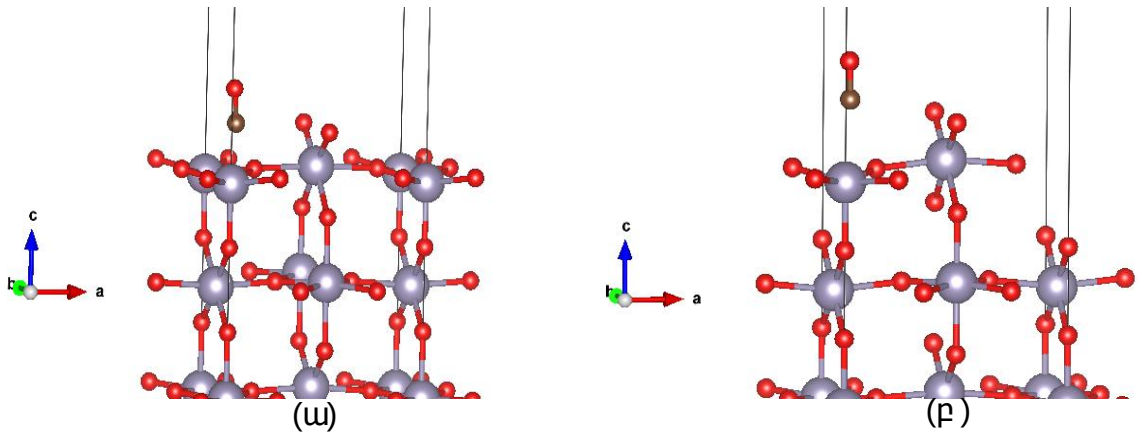
Նկ. 12 (110) մակերևույթի վիճակների խտությունը (DOS): Կապույտով նշված է ադսորբցիայից հետո՝ (110) SnO_2 և CO, կարմիրով CO մոլեկուլի DOS և կանաչով ադսորբցիայից առաջ՝ (110) SnO_2:

Վիճակների խտությունից երևում է, որ փոխազդեցության արդյունքում, մակերևույթի արգելված գոտին փոքրանում է, ինչը և վկայում է հաղորդականության մեծացման մասին:

Թթվածնով մակերևույթին մոտենալու դեպքում, էլեկտրոնների փոխանակում տեղի չի ունենում: Հաշվարկված ադսորբցիոն էներգիան ստացվել է դրական, ինչը նշանակում է տվյալ դիրքում ադսորբցիա տեղի ունենալ չի կարող:

2.3.3 Sn_{5c} և O_{3c} ադսորբցիոն կենտրոններ

Դիտարկենք Sn_{5c} կենտրոնը, երբ ածխածնի ատոմով մոտենալիս գազի մոլեկուլը մտնում է փոխազդեցության մեջ: Ադսորբցիայի էներգիան տրված է Աղյուսակ 1-ում, այն բացասական է, բայց մոդուլով ավելի փոքր քան կամրջային դեպքում, ինչը նշանակում է որ տվյալ կառուցվածքը հնարավոր է, բայց էներգետիկ շահավետ է կամրջային դեպքը: Այս դեպքում ածխածնի երկօքսիդ չի առաջանում (Նկ. 13), մոլեկուլը ֆիզսորբացվում է մակերևույթին 2.465 Å հեռավորության վրա և չի փոխանակում լիցքակիրներ, ինչպես ցույց է տալիս Բեյդերի անալիզը:



Նկ. 13 CO մոլեկուլի ադսորբցիան Sn_{5c} կենտրոնում: (ա) հաշվարկից առաջ և (բ) հետո: ● թթվածնի, ● ածխածնի, ● անագի ատոմներ:

Այս երկու դեպքերի համար նույնպես թթվածնով ներքև կոնֆիգուրացիան տեղի ունենալ չի կարող, քանի որ ադսորբցիայի էներգիան դրական է (Աղյուսակ 1):

O_{3c} ադսորբցիոն կետի դեպքում, երբ մոլեկուլը մոտենում է ածխածնի ատոմով ուղղված մակերևույթին, էլեկտրոնների փոխանակում նույնպես տեղի չի ունենում, և մոլեկուլը գտնվում է ֆիզսորբացված վիճակում 2.69 Å հեռավորության վրա (Աղյուսակ 1):

Այն փոխազդեցությունների դեպքում, երբ մոլեկուլը շրջված է թթվածնով դեպի մակերևույթ, ադսորբցիայի էներգիան դրական է, հետևաբար, այդպիսի դիրքով ադսորբցիան հնարավոր չէ:

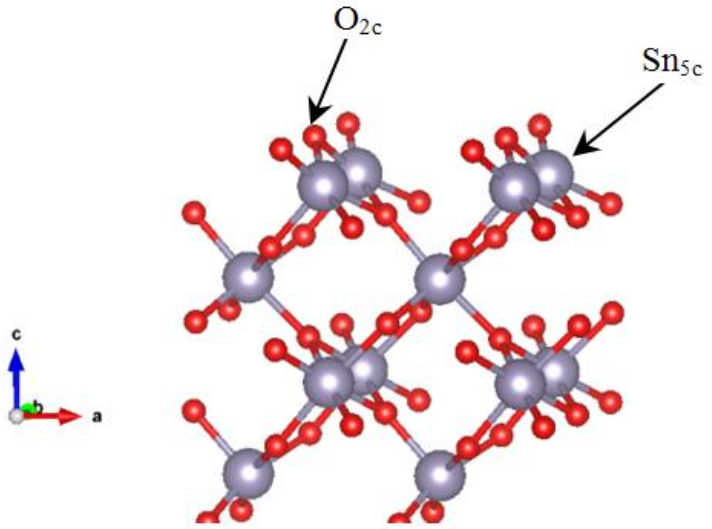
Այսպիսով, (110) մակերևույթի վրա ադսորբցիայի ամենաշահավետ կենտրոնը կամրջայինն է, որտեղ փոխազդեցության դեպքում առաջանում է ածխածնային երկօքսիդ և մակերևույթին փոխանցվում է 1.7 էլեկտրոն: Սա համապատասխանում է Մարս-վան Կռեվելենի մեխանիզմին: Մնացած դեպքերում էլեկտրոն չի փոխանակվում և մոլեկուլը միայն ֆիզորբացվում է մակերևույթին կամ ընդհանրապես փոխազդեցություն տեղի չի ունենում:

2.4 Ադսորբցիան (100) մակերևույթի վրա

2.4.1 Մակերևույթի կառուցվածքը

(100) մակերևույթի տարրական բջիջը ընտրված է այնպես, որ բաղկացած լինի 4 շերտերից, որոնք իրենց հերթին բաղկացած են 3 ենթաշերտից. Առաջինը՝ թթվածնի, երկրորդը՝ անագի և երրորդը՝ նույնպես թթվածնի (Նկ 14): Այս մակերևույթի վերին շերտում առկա է թթվածին, ինչպես և (110) մակերևույթում, որը կարող է

հանդիսանալ ադսորբցիայի կենտրոն (O_{2c}): Այլ ադսորբցիոն կենտրոն կարող է հանդիսանալ անագի ատոմը (Sn_{5c}) (Նկ 14):



Նկ. 14 (100) Մակերևույթի կառուցվածքը և ադսորբցիայի կենտրոնները: թթվածնի, անագի ատոմներ:

Այսպիսով, (100) մակերևույթի վրա առկա երկու ադսորբցիայի կենտրոններ և հաշվի առնելով, որ ածխածնի մոլեկուլը կարող է մոտենալ կամ O, կամ C ատոմով ուղղված մակերևույթին, ապա մենք կունենանք 4 ադսորբցիայի կառուցվածք: Հաշվարկի արդյունքները տրված են հետևյալ աղյուսակում՝

Աղյուսակ 2 Ադսորբցիայի արդյունքները (100) մակերևույթի վրա

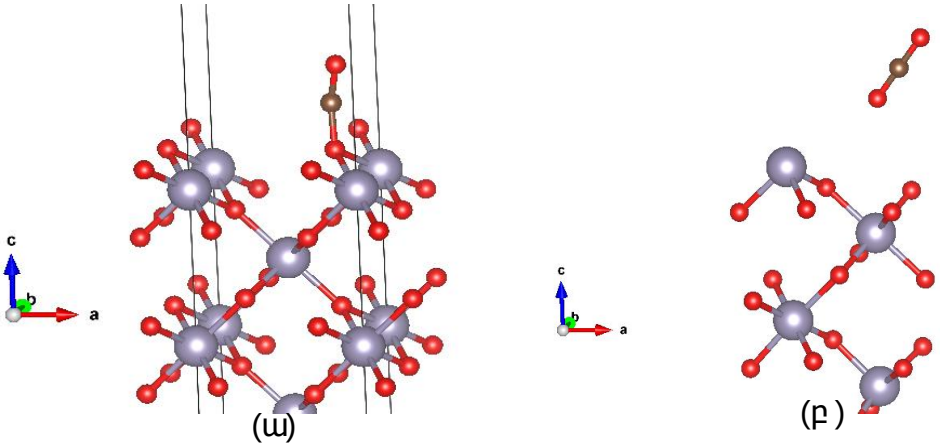
Ադսորբցիայի կենտրոնները	**Ադսորբցիայի էներգ., հեռավորությունները, Բեյդերի լիցքերը**		
	E_{ads}(eV)	***CO հեռ. մակերևույթից (Å)***	***Լիցքի տեղ. Մակերևույթ (e)***
O_{2c}	-0.48	3.25	1.6
O_{2c} (O ներքև ուղղ.)	0.14	x	x
Sn_{5c}	-0.16	2.65	0.0
Sn_{5c} (O ներքև ուղղ.)	0.25	x	x

2.4.2 O_{2c} և Sn_{5c} ադսորբցիայի կենտրոններ

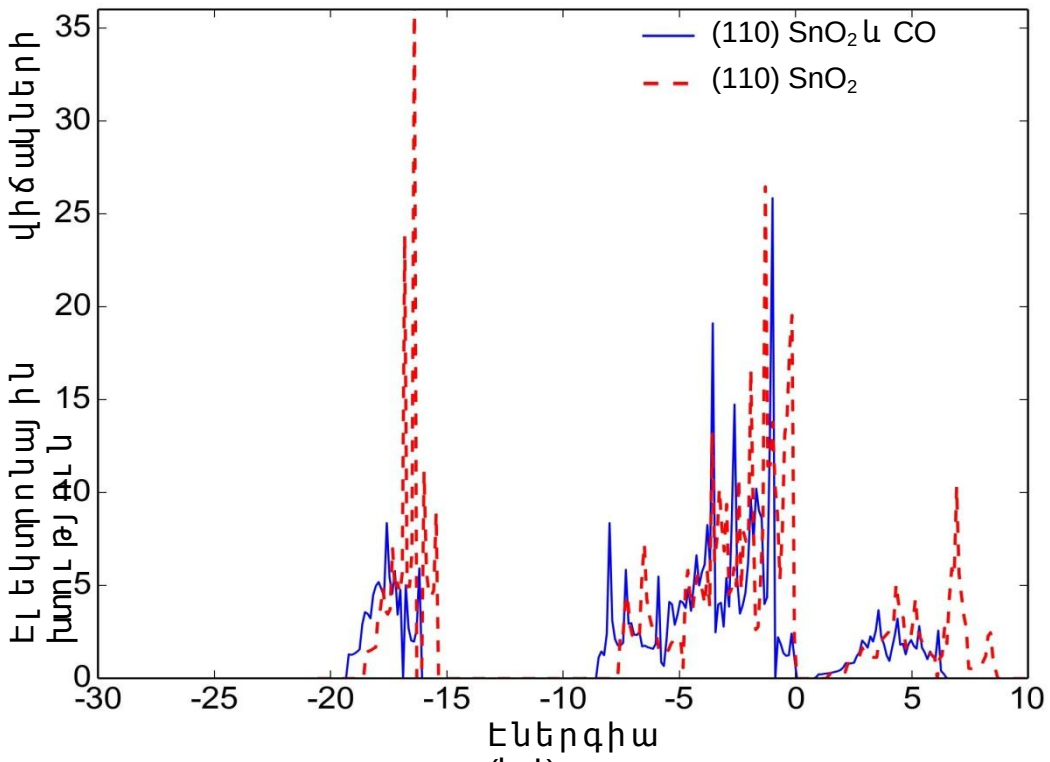
Դիտարկենք այն դեպքը, երբ CO մոլեկուլը մոտենում է մակերևույթին ածխածնով: Ըստ հաշվարկի արդյունքի, առաջանում է

CO_2 մոլեկուլ, մակերևույթին թողնելով թթվածնի վականսիա: Այս պրոցեսը էկսոթերմիկ է, քանի որ ադսորբցիայի էներգիան բացասական է (Աղյուսակ 2): Կառուցվածքի ռելաքսացիայի արդյունքները ցույց են տալիս (Նկ. 15), որ CO_2 մելոկեալը գտնվում է 3.25 Å հեռավորության վրա մակերևույթից, ինչը նշանակում է, որ այն արդեն չի փոխազդի մակերևույթի հետ:
Այս պրոցեսը նույնպես համընկնում է Մարս-վան Կռեվելենի ադսորբցիայի մեխանիզմի հետ:

Բեյդերի անալիզը ցույց է տալիս, որ մակերևույթին փոխանցվել է 1.6 էլեկտրոն, այսինքն, մակերևույթի հաղորդականությունը մեծացել է: Նույնը վկայում է նաև էլելկտրոնների վիճակների խտությունը, որտեղ արգելված գոտին նեղանում է ադսորբցիայից հետո (Նկ 16.):



Նկ. 15 CO մոլեկուլի ադսորբցիան O_{2c} կենտրոնում: (ա) հաշվարկից առաջ և (բ) հետո: թթվածնի, ածխածնի, անագի ատոմներ:



Նկ. 16 (100) մակերևույթի վիճակների խտությունը (DOS): Կապույտով նշված է ադսորբցիայից հետո՝ (110) SnO_2 և CO, կարմիրով ադսորբցիայից առաջ՝ (110) SnO_2:

Մակերևույթին թթվածնի մոլեկուլով մոտենալու դեպքում, ադսորբցիայի էներգիան դրական է, ինչը բացառում է տվյալ կառուցվածքի գոյությունը:

Sn_{5c} ադսորբցիայի կենտրոնում, փոխազդեցությունն կարող է տեղի ունենալ միայն այն դեպքում, երբ ածխածնի ատոմը ուղղված է դեպի մակերևույթի անագի ատոմը (Աղյուսակ 2): Փոխազդեցության արդյունքում էլեկտրոններ չեն փոխանակվում և մոլեկուլը գտնվում է մակերևույթից 2.65 Å հեռավորության վրա՝ ֆիզսորբացված կամ ազատվիճակում:

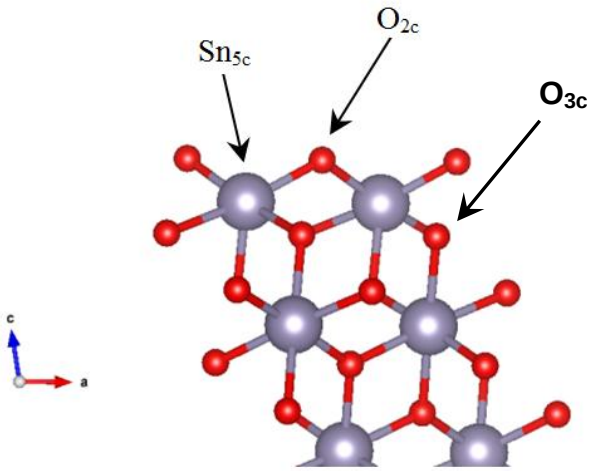
Այսպիսով, անագի երկօքսիդի երկու մակերևույթների՝ (110) և (100) վրա ածխածնի մոնոօքսիդի ադսորբցիան ենթարկվում է Մարս-վան Կռեվելենի մեխանիզմին:

2.5 Ադսորբցիան (101) մակերևույթի վրա

2.5.1 Մակերևույթի կառուցվածքը

Այս մակերևույթը բաղկացած է 4 պայմանական շերտերից, որոնք իրենց հերթին բաղկացած են 3 ենթաշերտից: Ներքևի ենթաշերտն երկու O ատոմներից է բաղկացած, մեջտեղինը՝ 2Sn և վերևինը՝ 2O Նկ 17: Ընդհանուր ատոմների թիվը բջջում 24 է: Ինչպես

երևում է Նկ 17-ից (101) մակերևույթին առկա են երկու կոորդինացիոն թվով թթվածին, որը հավանական ադսորբցիայի կենտրոն (O_{2c}) կարող է հանդիսանալ: Ադսորբցիայի այլ կենտրոններ կարող են հանդիսանալ երկրորդ ենթաշերտի անագի ատոմը (Sn_{5c}), որի կոորդինացիոն թիվը հինգ է, և ստորին ենթաշերտի երեք կոորդինացիոն թվով թթվածնի ատոմը (O_{3c}):



Նկ. 17 (101) Մակերևույթի կառուցվածքը և ադսորբցիայի կենտրոնները: ● թթվածնի ● անագի ատոմներ:

Աղյուսակ 3 Ադսորբցիայի արդյունքները (101)մակերևույթի վրա

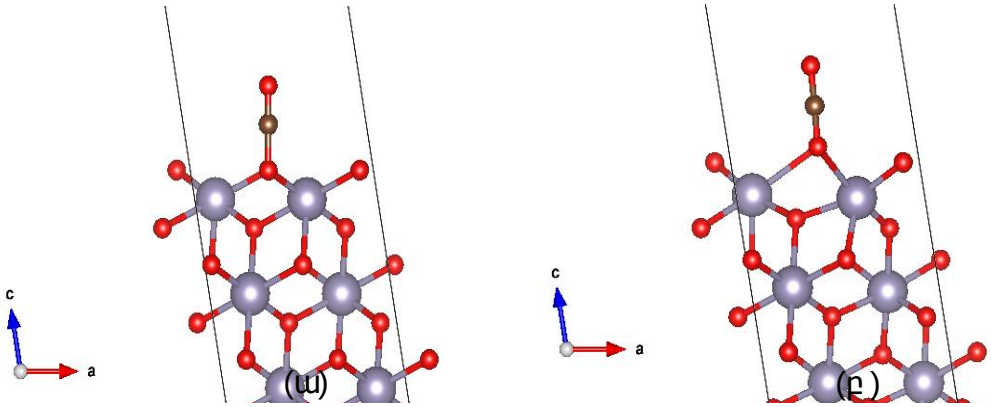
Ադսորբցիայի կենտրոնները	**Ադսորբցիայի էներգ., հեռավորությունները, Բեյդերի լիցքերը**		
	E_{ads}(eV)	***CO հեռ. մակերևույթից (Å)***	***Լիցքի տեղ. Մակերևույթ (e)***
O_{2c}	-0.47	1.18	1.9
O_{2c} (O ներքևուղղ.)	0.26	x	x
Sn_{5c}	0.09	x	x
Sn_{5c} (O ներքևուղղ.)	0.03	x	x

Ամեն ադսորբցիոն կենտրոնի համար դիտարկվել է երկու կառուցվածք, թե ինչպես է մոտենում մոլեկուլը մակերևույթին՝ C ատոմով ներքև և O ատոմով ներքև: Հաշվարկի արդյունքները տրված են Աղյուսակ 3, որից երևում է որ միայն O_{2c} ադսորբցիոն կենտրոնի

վրա ածխածնով ներքև ուղղված մոլեկուլի ադսորբցիան կարող է տեղի ունենալ:

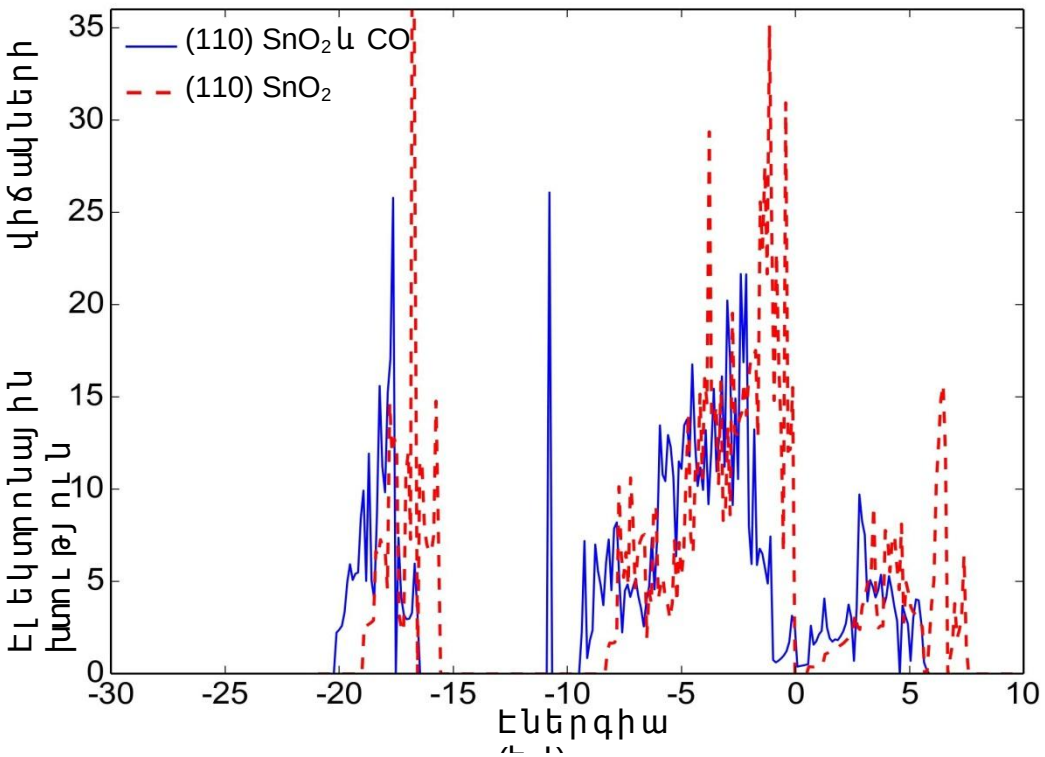
2.5.2 O_{2c} ադսորբցիոն կենտրոն

Այս դեպքը տարբերվում է նախորդներից, քանի որ մոլեկուլի ադսորբցիայի հետևանքով ածխածնային երկօքսիդի մոլեկուլ չի առաջանում, այն փոխազդեցության մեջ է մտնում մակերևույթի թթվածնի հետ և մնում կապված վիճակում: Այդ թթվածնի և անագի ատոմների միջև հեռավորությունը մեծանում է ընդհուպ միջև 2Å, բայց կովալենտկապը չի խզվում Նկ. 18:



Նկ. 18 CO մոլեկուլի ադսորբցիան (101) մակերևույթի O_{2c} կենտրոնում: (ա) հաշվարկից առաջ և (բ) հետո: թթվածնի, ածխածնի, անագի ատոմներ:

Այսպիսով, այս մակերևույթի վրա Սաբա-վան Կռեվելենի մեխանիզմի առաջին փուլը տեղի չի ունենում, քանի որ ածխածնային երկօքսիդ չի առաջանում: Բեյդերի անալիզը ցույց է տալիս, որ մակերևույթի վրա ավելացել է 1.9 էլեկտրոն: Մակերևույթի վիճակների խտությունը բերված է Նկ. 19, որում պարզ երևում է, որ արգելված գոտում առաջացել են նոր վիճակներ, ինչը վկայում է հաղորդականության մեծացման մասին:



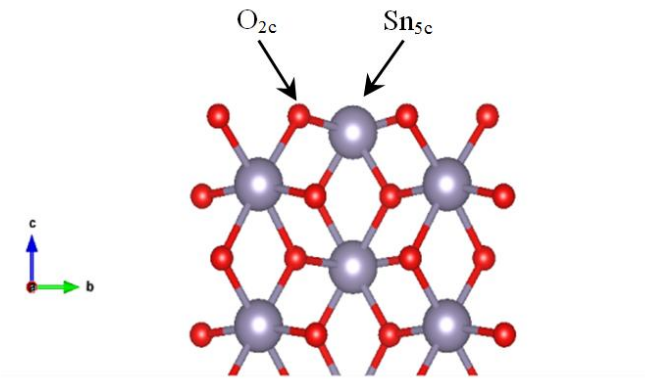
Նկ. 19 (101) մակերևույթի վիճակների խտությունը (DOS): Կապույտով նշված է ադսորբցիայից հետո՝ (110) SnO_2 և CO, կարմիրով՝ ադսորբցիայից առաջ՝ (110) SnO_2:

2.6 Ադսորբցիան (001) մակերևույթի վրա

2.6.1 Մակերևույթի կառուցվածքը

Այս մակերևույթի կառուցվածքը նկարագրելու համար նույնպես կարելի է այն բաժանել 4 շերտերի, բայց այս դեպքում այն ենթաշերտեր չի ունենա, այլ միայն բաղկացած կլինի մեկ անագի և երկու թթվածնի ատոմից Նկ 20: Մակերևույթի բջջում ատոմների քանակը 18 է: Աբսորբցիոն կենտրոն կարող է հանդիսանալ ինչպես անագի ատոմը (Sn_{5c}) այնպես էլ թթվածինը (O_{2c}): Մակերևույթ նկարագրող բջջում գոյություն ունի երկու համարժեք O_{2c} ադսորբցիայի կենտրոն, հետևաբար, պետք է հաշվի առնել այն դեպքերը, երբ O_{2c} կենտրոններից մեկին է մոտենում մեկ CO մոլեկուլ կամ միաժամանակ երկուսին են մոտենում CO մոլեկուլներ: Առաջին դեպքում ասում են որ մակերևույթը կիսով չափ ծածկված է CO մոլեկուլով (half Mono Layer կամ ML=0.5), երկրորդ դեպքում լիովին ծածկված է CO մոլեկուլներով՝ ML=1: Այս մակերևույթի դեպքում ևս հաշվի են առվել CO մոլեկուլի դիրքը ադսորբցիայի ժամանակ, սակայն ինչպես վերը նշված բոլոր դեպքերում թթվածնով մակերևույթին ուղղված դեպքերը ունեն

դրական ադսորբցիայի էներգիա, հետևաբար, հնարավոր չեն (Աղյուսակ 4):



Նկ. 20 (001) Մակերևույթի կառուցվածքը և ադսորբցիայի կենտրոնները: թթվածնի, անագի ատոմներ:

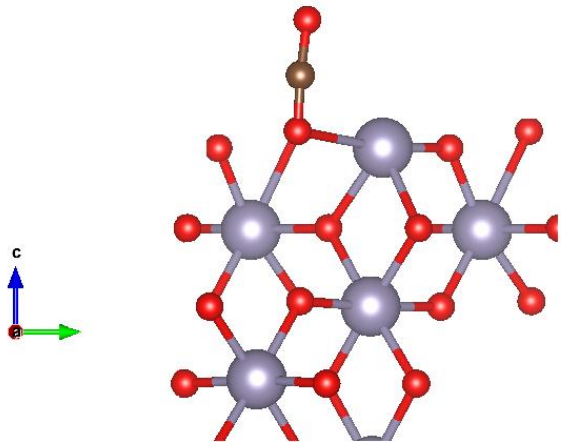
Աղյուսակ 4 Ադսորբցիայի արդյունքները (001) մակերևույթի վրա

Ադսորբցիայի կենտրոնները	**Ադսորբցիայի էներգ., հեռավորությունները, Բեյդերի լիցքերը**		
	E_{ads}(eV)	***CO հեռ. մակերևույթից (Å)***	***Լիցքի տեղ. Մակերևույթ(e)***
O_{2c}, ML = 0.5	-1.19	1.16	2.0
O_{2c} (O ներքևուղղ.) ML = 0.5	0.03	x	x
O_{2c},, ML = 1	-1.24	1.25	1.8
O_{2c} (O ներքևուղղ.) ML = 1	0.05	x	x
Sn_{5c}	-0.19	2.41	0.0
Sn_{5c} (O ներքևուղղ.)	0.1	x	x

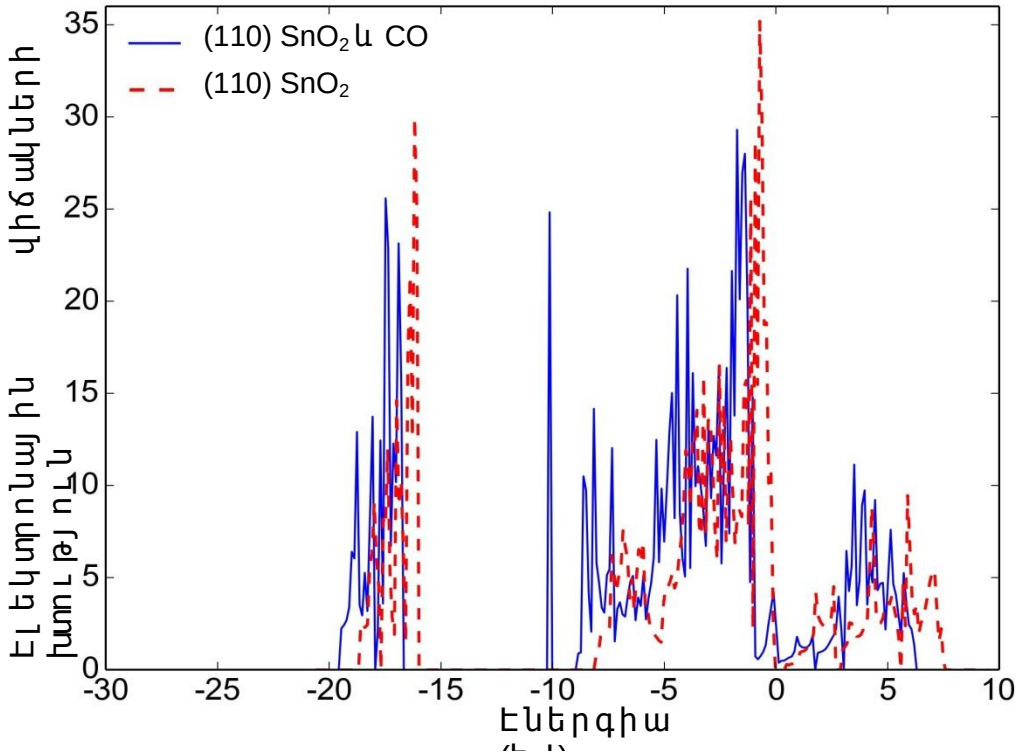
2.6.2 O_{2c} և Sn_{5c} ադսորբցիոն կենտրոններ

Սկզբից դիտարկենք ML=0.5 դեպքը, երբ մի ածխածնի մոնոօքսիդի մոլեկուլ մետոնում է մակերևույթին Նկ 21: Հաշվարկների արդյունքները ցույց են տալիս, որ փոխազդեցության հետևանքով ածխածնային մոնոօքսիդ չի առաջանում և CO-ն մնում է կապված մակերևույթի թթվածնի հետ 1.16 հեռավորության վրա: Բեյդերի անալիզը ցույց է տալիս, որ մակերևույթին փոխանցվել է 2

էլեկտրոն, որը նախորդ դեպքերից ամենաշատն է: Վիճակների խտությունը տրված է Նկ 22:



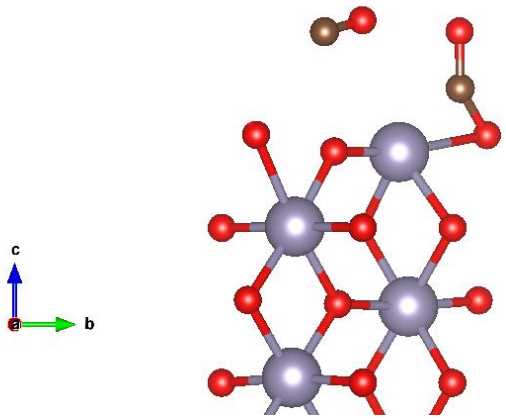
Նկ. 21 CO մոլեկուլի ադսորբցիան (001) մակերևույթի վրա O_{2c} կենտրոնում, ML=0.5: թթվածնի, ածխածնի, անագի ատոմներ:



Նկ. 22 (001) մակերևույթի վիճակների խտությունը (DOS), ML=0.5: Կապույտով նշված է ադսորբցիայից հետո՝ (110) SnO_2 և CO, կարմիրով՝ ադսորբցիայից առաջ ((110) SnO_2):

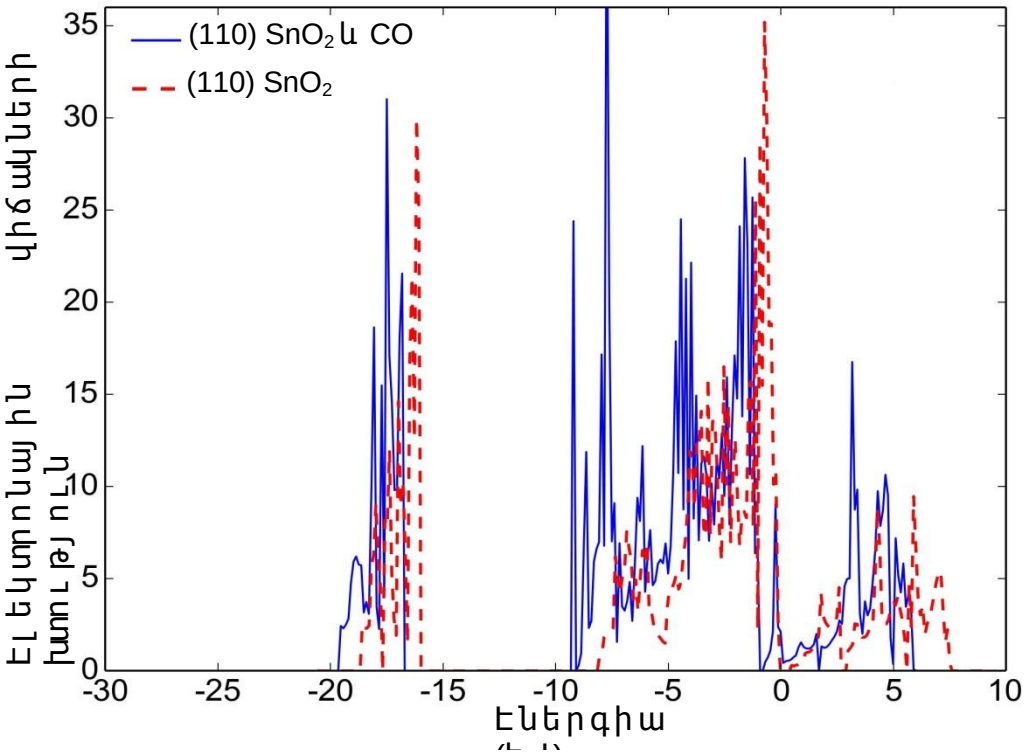
Դիտարկենք այն դեպքը, երբ մակերևույթի բջջի վրա ադսորբացվում է երկու մոլեկուլ՝ ML=1: Հաշվարկների արդյունքները ցույց են տալիս, որ միայն մեկ CO մոլեկուլն է էլեկտրոն փոխանակում՝ 1.8. էլեկտրոն, և կապ հաստատում

մակերևույթի հետ, իսկ մյուսը՝ 2.7Å հեռավորության վրա ֆիզսորբցիայի է ենթարկվում (Նկ. 23):



Նկ. 23 CO մոլեկուլի ադսորբցիան (001) մակերևույթի վրա O_{2c} կենտրոնում, ML=1: թթվածնի, ածխածնի, անագի ատոմներ:

Վիճակների խտությունը բերված է Նկ. 22, ըստ որի մակերևույթի հաղորդականությունը մեծանում է, արգելված գոտու փոքրացման շնորհիվ (Նկ 24):



Նկ. 24 (001) մակերևույթի վիճակների խտությունը (DOS), երբ CO մոլեկուլները ադսորբացվում են O_{2c} կենտրոնի վրա, ML=1: Կապույտով նշված է ադսորբցիոնից հետո՝ (110) SnO_2 և CO, կարմիրով՝ ադսորբցիայից առաջ՝ (110) SnO_2:

Sn_{5c} կենտրոնի դեպքում, ադսորբցիայի էներգիան բացասական է,

բայց էլեկտրոններ, փոխազդեցության ժամանակ, չի փոխանակվում և կապ չի հաստատվում մակերևույթի հետ (Աղյուսակ 4):

2.7 Եզրակացություններ

Տվյալ գլխում խտության ֆունկցիոնալ տեսության միջոցով ուսումնասիրվել է ածխածնի մոնոօքսիդի (CO) ադսորբցիան անագի երկօքսիդի (SnO_2) տարբեր մակերևույթների վրա: Ուսումնասիրության արդյունքում կատարվել են հետևյալ եզրակացությունները՝

1) (110) և (100) մակերևույթների վրա CO մոլեկուլի ադսորբցիայի հետևանքով առաջանում է ածխածնի երկօքսիդի CO_2 մոլեկուլ, ինչը համապատասխանում է Մարս-վան Կռեվելենի մեխանիզմին: Այս պրոցեսը հաստատվում է նաև փորձարարական և տեսական այլ աշխատանքների արդյունքում, որը ապացուցում է մեր կատարած հաշվարկների ճշգրտությունը:
2) (101) մակերևույթների վրա ադսորբցիան չի ենթարկվում Մարս-վան Կռեվելենի, քանի որ CO մոլեկուլը փոխանցելով 1.9 էլեկտրոն մակերևույթի հետ կապ է հաստատում և մնում կապված:
3) (001) մակերևությաների վրա ադսորբցիան նույնպես չի ենթարկվում Մարս-վան Կռեվելենի մեխանիզմին: ML=0.5 դեպքում CO մնում է կապված և տալիս մակերևույթին 2 էլեկտրոն: ML=1 դեպքում, միայն մեկ CO գազի մոլեկուլն է կապվում մակերևույթին՝ փոխանակելով 1.8 էլեկտրոն, իսկ երկրոդ մոլեկուլը չի փոխանակում էլեկտրոն մնալով 2.7Å հեռավորության վրա մակերևույթից:

Այսպիսով, (101) և (001) մակերևույթները կարող են հանդիսանալ ավելի զգայուն նյութ սենսորների համար, քանի որ նրանց ռեակտիվությունը CO գազի նկատմամբ բարձր է քան (110) և (100) մակերևույթներինը:

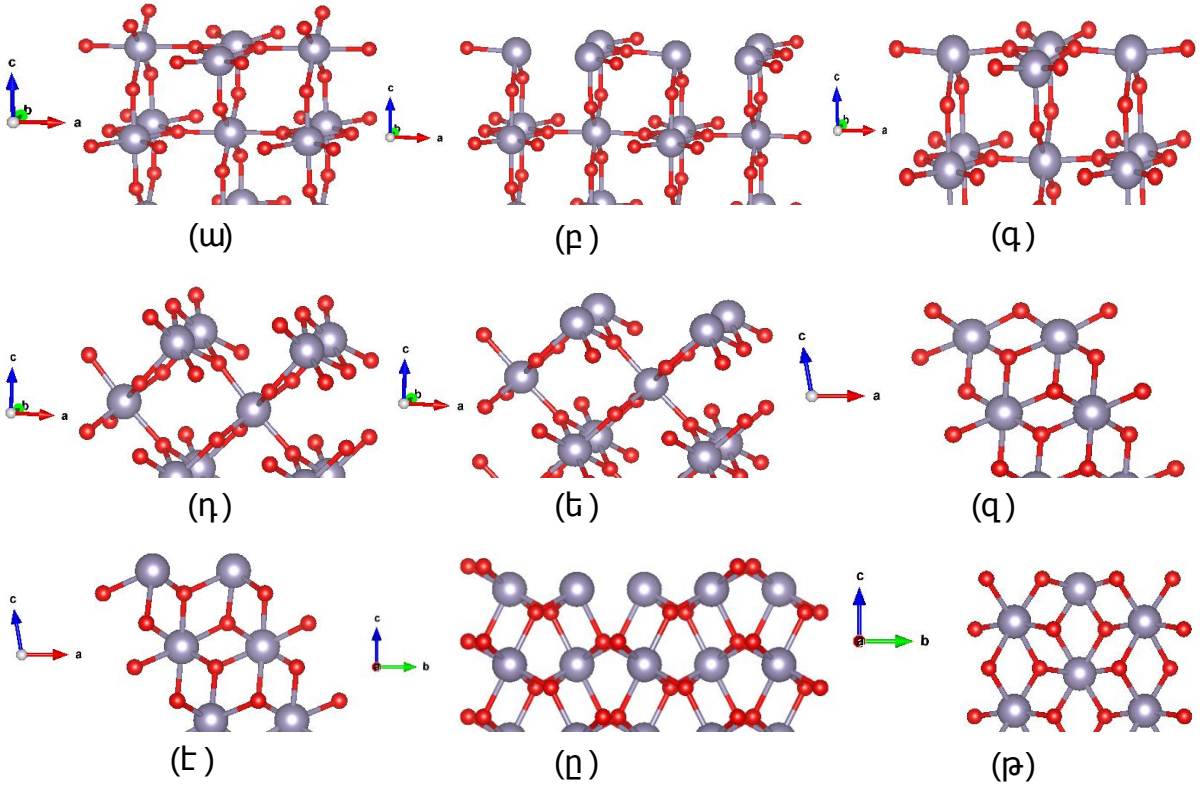
ԳԼՈՒԽ III ՋՐԱՅԻՆ ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐԻ ԱԴՍՈՐԲՑԻԱՆ ԱՆԱԳԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐԻ ՎՐԱ ՏԱՐԲԵՐ ԱՐՏԱՔԻՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

3.1 Ներածություն

Ջրի գոլորշիների մոլեկուլները մեծ ազդեցություն են թողնում գազային սենսորների ինչպես պարամետրերի, այնպես էլ աշխատանքային պրոցեսների վրա [54]: Հետևաբար, սենսորներ կառուցելու կամ որևէ գազի ազդեցությունը զգայունության վրա ուսումնասիրելու դեպքում, անհրաժեշտ է հաշվի առնել ջրի մոլեկուլների առկայությունը: Կիսահաղորդչային սենսորների վրա ջուրը շատ դեպքերում ունենում է կատալիզատորի դեր [57]: Անագի երկօքսիդի վրահիմնված սենսորներում ջրի մոլեկուլները նույնպես մեծ ազդեցություն են թողնում: Նրանք կարող են ադսորբացվել և տարրալուծվել մակերևույթի վրա: Ինչպես նշվեց առաջին գլխում, ըստ փորձարարական տվյալների, ջրի գոլորշու մոլեկուլը կարող է ադսորբացվել առանց տարրալուծվելու մինչև 150°C, ավելի բարձր ջերմաստիճաններում այն սկսում է տարրալուծվել և մնալ կապված մակերևույթին, իսկ սկած մոտավոր 500°C-ից հիդրոքսիլ խմբերը ամբողջովին դեսորբացվում են անագի երկօքսիդի մակերևույթից [12]: Որոշ տեսական աշխատանքներում, ջրի ադսորբցիան SnO_2-ի վրա ուսումնասիրվել է օգտագործելով խտության ֆունկցիոնալ տեսությունը [112–115]: Սակայն, այդ աշխատանքները նվիրված են (110) և (101) մակերևույթներին, որոնց արդյունքները վկայում են, որ ջրի մոլեկուլներին էներգիապես ավելի շահավետ է տարրալուծվել, քան մնալ ադսորբացված՝ որպես մի մոլեկուլ: Այլ մակերևույթների՝ (100) ու (001), վրա ադսորբցիայի երևույթը ուսումնասիրված չէ ԽՏՖ-ի միջոցով, այլ՝ միայն ուժային պոտենցիալների [113], որոնք, ինչպես նշվեց առաջին գլխում, այդքան ճշգրիտ չեն քան ԽՖՏ-ն:

Միջավայրում գտնվող ջրի մոլեկուլից բացի, սենսորի զգայունության վրա կարող է ազդեցություն թողնել նաև թթվածինը: Ինչպես նշվեց առաջին գլխում, թթվածինը մեծ դեր է խաղում սենսորի աշխատանքային պրոցեսում և միշտ փոխազդեցության մեջ է գտնվում նրա զգայունության

մակերևույթի հետ: Միջավայրի տարբեր պայմանների՝ ջերմաստճանի և ճնշման, դեպքում, թթվածնի ազդեցության տակ անագի երկօքսիդի մակերևույթները կարող են փոփոխվել կամ ռեկոնստրուկցիայի ենթարկվել: Գրականությունից [8,17,116,117] հայտնի անագի երկօքսիդի բոլոր ռեկոնստրուկցիաները, տարբեր պայմաններում, տրված են հետևյալ նկարում (Նկ. 25)՝



Նկ. 25 SnO2-ի մակերևույթների հայտնի ռեկոնստրուկցիաները: ա) Ստեխիոմետրիկ (110) բ) Երկու թթվածնի ատոմով աղքատացած (110) գ) Մեկ թթվածնի ատոմով աղքատացած (110) դ) ստեխիոմետրիկ (100) ե) թթվածնով աղքատացած (100) զ) ստեխիոմետրիկ (101) է) թթվածնի ատոմով աղքատացած (101) ը) (101) ռեկոնստրուկցիա(1x2) բջիջի չափով թ) ստեխիոմետրիկ (001) մակերևույթներ: ● թթվածնի ատոմ, ● անագի ատոմ:

Ինչպես երևում է այս նկարից, ամեն մակերևույթ արտաքին տարբեր պայմանների դեպքում փոխում է կառուցվածքը: Այդ փոփոխությունը պայմանավորված է հիմնականում մակերևույթի վերին շերտերում թթվածնի առկայությամբ: (110) մակերևույթի համար հայտնի է երկու կայուն և մեկ մետակայուն կառուցվածքներ Նկ. 25, (100)՝ երկու, (101)՝ երեք, (001)՝ մեկ կայուն կառուցվածքներ: Մակերևույթի կայունությունը տեսականորեն գնահատելու համար, պետք է հաշվել նրա ազատ էներգիան [118]՝

$$E_{ազատ} = \frac{1}{N}[G(T,P,N_i) - \sum N_i\mu_i(T,P)] \quad (46)$$

Որտեղ՝ i–ն բջջում առկա ատոմների տիպն է, N_i-ն և μ_i-ն ատոմների տիպի քանակը և նրանց քիմիական պոտենցիալը: Միջավայրի պայմանները հաշվի են առնվում քիմիական պոտենցիալի միջոցով, քանի որ այն կախված է և ջերմաստիճանից և ճնշումից: Միջավայրի տվյալ պայմաններում կայուն ռեկոնստրուկցիան գտնելու համար անհրաժեշտ է հաշվել այդ պայմաններում մակերևույթի ազատ էներգիան, որոնցից ամենանվազագույն էներգիա ունեցողը կլինի՝ ամենակայունը: (46) հավասարման մեջ $G(T,P,N_i)$ Գիբսի էներգիան է, այն հավասար է՝

$$G(T,P,N_i) = E_{Total}^{DFT} + PV(T,P,N_i) - TS(T,V,N_i) \quad (47)$$

Որտեղ՝ $S(T,V,N_i)$ համակարգի էնտրոպիան է, T՝ ջերմաստիճանը, P՝ ճնշումը, $V(T,P,N_i)$՝ ծավալը: Այստեղ, E_{Total}^{DFT} անդամը հավասար է խտության ֆունկցիոնալ տեսության միջոցով հաշված համակարգի ամբողջ էներգիային: Մնացած անդամները նրանկատմամբ չնչին են և կարող են հաշվի չառնվել [17,118,119]: Այսպիսով, E_{Total}^{DFT} անդամը հաշվելու համար հարկավոր է միայն հաշվել համակարգի լրիվ էներգիան:

Խտության ֆունկցիոնալ տեսության հաշվարկները կատարվել են [120] նույն ծրագրային փաթեթով՝ VASP, ինչպես երկրորդ գլխում և օգտագործվել են հաշվարկային նույն պարամետրերը, բացառությամբ խզման էներգիայի: Այն ընտրվել է 700 էՎ –ին համարժեք, քանի որ համակարգում առկա է ջրածին: Ջրածնի առկայության դեպքում մակերևույթին հնարավոր է առաջանան ջրածնային կապեր, որոնց ճշգրիտ նկարագրելու և համակարգի էներգիան արագ զուգամիտելու համար պետք է խզման էներգիան վերցնել 700 էՎ :[121–124]

3.2 Միջավայրը թթվածնի և ջրի գոլորշիների առկայության դեպքում

Մակերևույթի ազատ էներգիայի բանաձևը ջրի և թթվածնի մոլեկուլների առկայության դեպքում կընդունի հետևյալ տեսքը՝

$$E_{ազատ} = \frac{1}{N}[G(T,P,N_i) - N_{Sn}\mu_{Sn}(T,P) - N_O\mu_O(T,P) - N_H\mu_H(T,P)] \quad (48)$$

Որտեղ՝ μ_{Sn}, μ_O, μ_H անագի, թթվածնի և ջրածնի քիմիական պոտենցիալներն են, իսկ N_{Sn}, N_O, N_H համապատասխանաբար նրանց ատոմների քանակը՝ մակերևույթին կամ բջջում : Քանի որ, կիսահաղորդիչ և գազ համակարգը գտնվում է թերմոդինամիկական հավասարակշռության վիճակում, ապա քիմիական պոտենցիալները չեն կարող անկախ լինել, նրանք պետք է բավարարեն հետևյալ պայմաններին՝

$$\mu_{Sn} + 2\mu_O = g_{SnO_2} \tag{49}$$

$$2\mu_H + \mu_O = \mu_{H_2O} \tag{50}$$

Որտեղ՝ g_{SnO_2} անագի երկօքսիդի ծավալային նյութի Գիբսի էներգիան է, μ_{H_2O} ջրի մոլեկուլի քիմիական պոտենցիալը: Առաջին պայմանը բխում է նրանից, որ միջավայրի թթվածինը և անագի երկօքսիդի մակերևույթը գտնվում են թերմոդինամիկական հավասարակշռության մեջ [38]: Այստեղ, g_{SnO_2} միշտ մնում է հաստատուն, քանի որ մակերևույթը համարվում է ծավալային նյութի մի մաս, հետևաբար, այն իրենից ներկայացնում է թերմոդինամիկական մեծ ռեզերվուար: Սա նշանակում է, որ թթվածնի և անագի քիմիական պոտենցիալները կարող են փոփոխվել, բայց իրենց գումարը միշտ պետք է հաստատուն մնա:

Երկրորդ պայմանը՝ (50) հավասարումը, բխում է նրանից, որ միջավայրում միշտ առկա է ջրի մոլեկուլը, որը չի տարրալուծվում առանձին ատոմների: Հարկավոր է նշել, որ այս դեպքում ջրի քիմիական պոտենցիալը հաստատուն չէ, քանի որ նրա քանակությունը միջավայրում փոփոխվում է: Տեղադրելով (49) և (50) պայմանները (48) հավասարման մեջ այնպես, որ անագի քիմիական պոտենցիալը փոխարինվի թթվածնով, իսկ ջրածինինը ջրով, ապա կստանանք՝

$$E_{ագան} = \frac{1}{N}\left[G(T,P,N_i) - N_{Sn}g_{SnO_2}(T,P) - \mu_O(T,P)\left\{N_O - 2N_{Sn} - \frac{N_H}{2}\right\} - N_H\mu_{H_2O}(T,P)/2\right] \tag{51}$$

Փոփոխելով թթվածնի և ջրի քիմիական պոտենցիալները՝ կփոփոխվի նաև միջավայրի պայմանները, սակայն նրանց վրա նույնպես հարկավոր է դնել սահմաններ, որպեսզի պահպանվի

թերմոդինամիկական հավասարակշռությունը: Եթե թթվածնի քիմպոտենցիալը շատ մեծ լինի, ապա միջավայրում կառաջանան թթվածնի մոլեկուլներ և նրանք չեն փոխազդի անագի հետ: Սա կարելի է արտահայտել հետևյալ կերպ՝

$$max(\mu_O) = \frac{1}{2}E_{O_2} \tag{52}$$

Որտեղ՝ E_{O_2}-ն ազատ թթվածնի մոլեկուլի քիմիական պոտենցիալն է, այն հավասար է -9.82 էՎ: Ներքևից սահմանափակելու համար կօգտվենք (49) պայմանից, երբ անագի քիմպոտենցյալը հասնում է իր մաքսիմալ արժեքին, որից հետո մակերևույթին սկսում է բյուրեղանալ մաքուր անագի մետաղը՝

$$min(\mu_O) = \frac{1}{2}\left[g_{SnO_2}(T,P) - g_{Sn}(T,P)\right] \tag{53}$$

Այստեղ, g_{Sn} մաքուր անագի Գիբսի ազատ էներգիան է: Օգտվելով այս հավասարումներից կարող ենք գրել հետևյալ անհավասարումները՝

$$min(\mu_O) \leq \mu_O(T,P) \leq max(\mu_O) \tag{54}$$

$$\frac{1}{2}\left[g_{SnO_2}(T,P) - g_{Sn}(T,P)\right] \leq \mu_O(T,P) \leq \frac{1}{2}E_{O_2} \tag{55}$$

$$\frac{1}{2}\left[\Delta G_f(T,P) + 2\cdot\frac{1}{2}E_{O_2}\right] \leq \mu_O(T,P) \leq \frac{1}{2}E_{O_2} \tag{56}$$

$$\frac{1}{2}\Delta G_f(T,P) + \frac{1}{2}E_{O_2} \leq \mu_O(T,P) \leq \frac{1}{2}E_{O_2} \tag{57}$$

Որտեղ՝ $\Delta G_f(T,P)$ իրենից ներկայացնում է անագի երկօքսիդի ատոմիզացիայի էներգիան և հավասար է՝

$$\Delta G_f(T,P) = g_{SnO_2}(T,P) - g_{Sn}(T,P) - E_{O_2} \tag{58}$$

Թվապես այն հավասար է -5.09 էՎ, որը համընկնում է այլ տեսական հաշվարկների, և փորձարարական արդյունքների հետ[25]:

(58) անհավասարությունը կարելի է գրել հետևայ կերպ՝

$$\frac{1}{2}\Delta G_f < \mu_O(T,P) - \frac{1}{2}E_{O_2} < 0 \tag{59}$$

Որից հստակ երևում է թթվածնի քիմիական պոտենցիալի փոփոխության արժեքները:

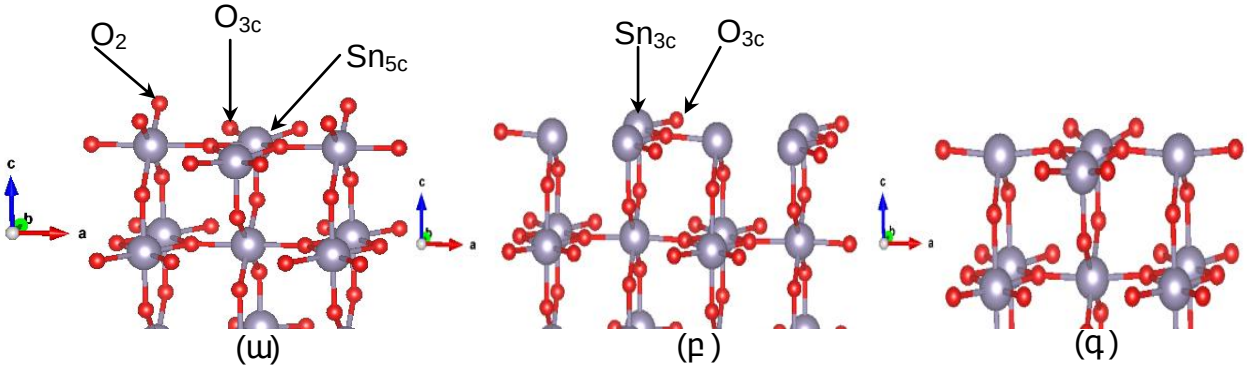
Ջրի քիմիական պոտենցիալը պետք է սահմանափակել միայն վերևից՝ $E_{H_2O} - 0.91$ էՎ, որտեղ՝ E_{H_2O} ջրի մոլեկուլի ազատ էներգիան է [125]: Ջրի

քիմիական պոտենցիալների ավելի բարձր արժեքների դեպքում, ջուրը կսկսի գազային վիճակից անցնել հեղուկ վիճակի, ինչը մեր ուսումնասիրությունների մեջ չի մտնում: -0.91 էՎ պայմանը հայտնի է փորձարարական տվյալներից, երբ ջուրը հասնում է իր կրիտիկական կետին $\Delta\mu_{H_2O}(647\,Կ, 22\,ՄՊա) = -0.91$ էՎ [126], որից հետո այն կսկսի հեղուկանալ:

3.3 Ադսորբցիան (110) մակերևույթի վրա

3.3.1 Ադսորբցիոն կենտրոնները (110) մակերևույթի վրա

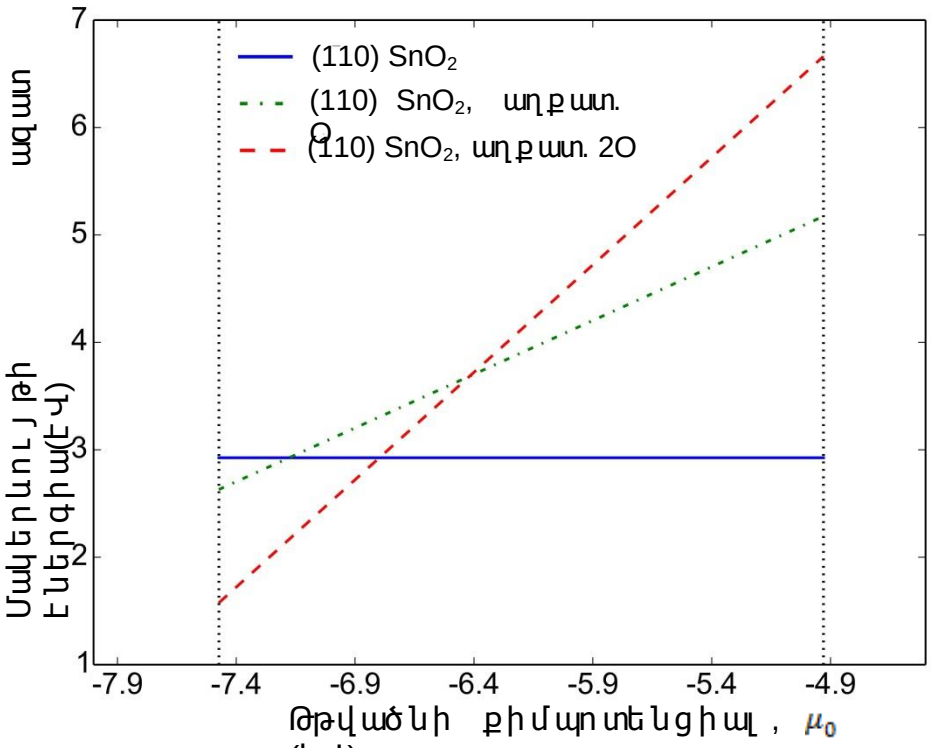
Ինչպես արդեն հայտնի է (110) մակերևույթի կառուցվածքը կախված է շրջակա միջավայրի ջերմաստիճանից և ճնշումից (թթվածնի քիմիական պոտենցիալից): Կառուցվածքի փոփոխությունը տրված է Նկ. 26-ում: Մակերևույթի փոփոխման հետ մեկտեղ փոփոխվում է նրա վրա ադսորբցիոն կենտրոնների քանակը: Թթվածնի քիմիական պոտենցիալի $-6.79 < \mu_o < -4.93$էՎ արժեքների դեպքում (ստեխիոմետրիկ մակերևույթ), մակերևույթը ունի Նկ. 26 (ա) և Նկ. 25 (ա)-ում պատկերված կառուցվածքը: Ջրային գոլորշու մոլեկուլի կամ ջրածնի համար ադսորբցիոն կենտրոններ կարող են հանդիսանալ O_{2c} թթվածինը, որը կապված է երկու անագի ատոմների հետ: Կենտրոն կարող է լինել O_{3c} , որը գտնվում է մեջտեղի ենթաշերտում և կապված է մակերևույթի երեք անագի ատոմների հետ: Երրորդ հնարավոր ադսորբցիայի կենտրոն է անագի ատոմը՝ Sn_{5c}, որը նույնպես երկրորդ ենթաշերտում է գտնվում և կապված է հինգ թթվածինների հետ:



Նկ. 26 (110) մակերևույթի վրա ադսորբցիայի կենտրոնները տարբեր արտաքին պայմաններում: ա) Ստեխիոմետրիկ (110) բ) Երկու թթվածնի ատոմով աղքատացած (110) գ) Մեկ թթվածնի ատոմով աղքատացած (110): ● թթվածնի ատոմ, ● անագի ատոմ:

Թթվածնի քիմիական պոտենցիալի $-7.47 < \mu_o < -6.79$էՎ արժեքների

դեպքում, մակերևույթի կառուցվածքը և ադսորբցիոն կենտրոնները տրված են Նկ. 26 (բ)-ում: Ինչպես ակնկալվում էր, ադսորբցիայի կենտրոնների քանակը պակասել է, դա պայմանավորված է նրանով, որ տվյալ պայմաններում թթվածնի առկայությունը մակերևույթում նույնպես նվազել է: Ադսորբցիայի հնարավոր կենտրոններից են՝ O_{3c}-ն շրջապատված անագի երեք ատոմներով և Sn_{3c}-ն շրջապատված թթվածնի երեք ատոմներով: Անագի երկօքսիդի մակերևույթը կարող է ունենալ նաև մետաստաբիլ կամ մետակայուն կառուցվածք, որը $-7.47 < \mu_o < -4.93$ էՎ միջակայքում չունի ավելի փոքր ազատ էներգիա, քան նախորդ կառուցվածքները: Օգտվելով (46) հավասարումից կարող ենք կառուցել մակերևույթների կայունության դիագրամը, կախված միայն թթվածնի քիմիական պոտենցիալից (Նկ. 27)՝



Նկ. 27 (110) մակերևույթի կայունության դիագրամը թթվածնի քիմպոտենցիալի տարբեր արժեքների դեպքում: Կապույտգծով նշված է ստեխիոմետրիկ կառուցվածքի ազատ էներգիայի փոփոխությունը (SnO_2), կարմիրով՝ երկու թթվածնով աղքատացած կառուցվածքի ազատ էներգիայի փոփոխությունը (SnO_2 աղքատ. 2O), իսկ կանաչով՝ մեկ թթվածնով աղքատացածինը (SnO_2 աղքատ. O):

Այստեղից երևում է, որ մետակայուն կառուցվածքը շատմոտ է՝ 0.2 էՎ, կայուն կառուցվածքներին, սակայն չի կարող հանդիսանալ որպես հնարավոր ադսորբցիայի մակերևույթ:

Այսպիսով, ջրային գոլորշու մոլեկուլի կամ ջրածնի ադսորբցիան (110) մակերևույթի վրա $-6.79 < \mu_o < -4.93$ էՎ թթվածնի

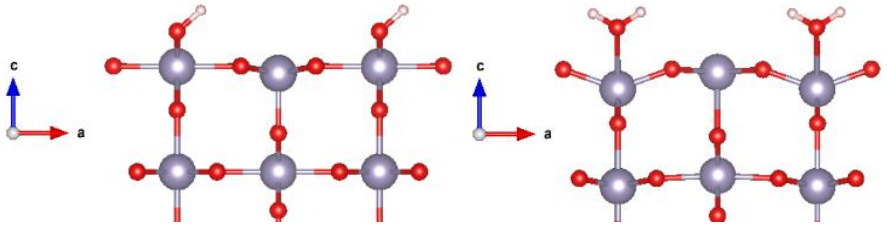
քիմիական պոտենցիալի դեպքում ուսումնասիրելու համար հարկավոր է որպես մակերևույթ վերցնել ստեխիոմետրիկ (Նկ. 25 ա) կառուցվածքը, իսկ $-7.47 < \mu_o < -6.79$ էՎ միջակայքի համար՝ երկու թթվածնով աղքատացած (Նկ. 25 բ) կառուցվածքը:

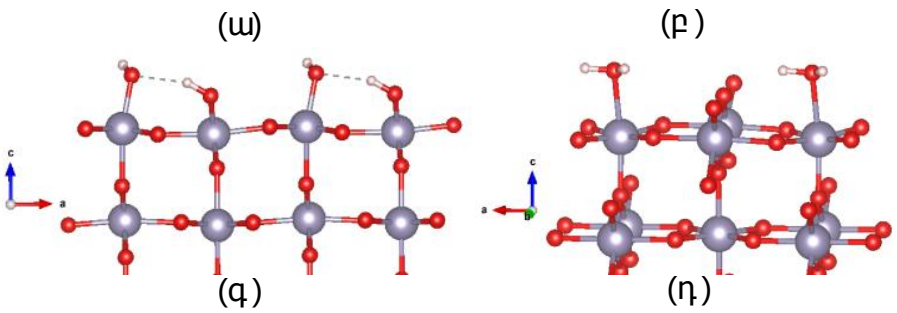
3.3.2 Ադսորբցիան թթածնով հարուստ և աղքատացված (110) մակերևույթի վրա

Ինչպես արդեն հայտնի է, ջրի մոլեկուլները փոխազդեցության մեջ մտնելով անագի երկօքսիդի մակերևույթի հետ կարող են տարրալուծվել և մակերևույթին առաջացնել հիդրոքսիլ խմբեր: Հետևաբար, ադսորբցիայի արդյունքում՝ որպես կայուն կառուցվածքներ կարող են դիտարկվել ինչպես ջրի մոլեկուլները այնպես էլ նրանց տարրալուծման արդյունքում առաջացած OH խմբերը: Հարկավոր է նշել, որ հաշվարկների ընթացքում հաշվի է առնվել նաև OH մոլեկուլների ուղղվածությունը դեպի հարևան թթվածինները, քանի որ ջրածնային կապը կախված ուղղությունից:

Աղյուսակ 5 Ջրի գոլորշիների ադսորբցիայի արդյունքները ստեխիոմետրիկ (110) մակերևույթի վրա

Ադսորբցիայի կենտրոնները	**Ադսորբցիայի էներգ., և ադսորբացվող ատոմները/մոլեկուլները**	
	E_{ads}(էՎ)	**Ադս. ատոմ կամ մոլեկուլ**
O_{2c}	-0.08	*2H*
O_{2c}	-1.07	*H*
O_{3c}	0.34	*H*
Sn_{5c}	1.73	*H*
O_{2c}, O_{3c}, Sn_{5c}	1.30	*3H*
Sn_{5c}	-1.10	H_2O
Sn_{5c}, O_{2c}	-1.68	H_2O, *տարրալուծված*





Դիտարկված հնարավոր ադսորբցիայի կառուցվածքների թիվը 15 է: Ամեն կառուցվածքի ադսորբցիայի էներգիան հաշվվել է (45) բանաձևով, որոնց արդյունքները համառոտ ներկայացված են Աղյուսակ 5-ում, որոնցից ամենակայուն կառուցվածքները (բացասական ադսորբցիայի էներգիաունեցողները) տրված են Նկ. 28:

Աղյուսակից երևում է, որ OH մոլեկուլը կարող է առանձին լինել կայուն վիճակում միայն O_{2c} ադսորբցիոն կենտրոնի վրա, իսկ հարևան O_{2c} կենտրոնում OH –ի հայտվելը նվազեցնում է համակարգի ընդհանուր էներգիան: Ադսորբցիայի էներգիան մեկ OH-ի դեպքում – 1.07 էՎ է, իսկ երկու OH-ի դեպքում՝ -0.08 էՎ:

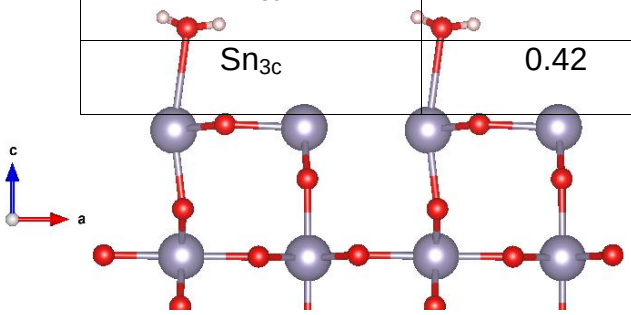
Ջրի մոլեկուլը ադսորբցիայի հետևանքով կարող է կայուն գտվել ինչպես ամբողջ մոլեկուլի Նկ 28 (դ), այնպես էլ տարրալուծված վիճակում Նկ 28 (գ): Որպես ամբողջ մոլեկուլ այն ադսորբացվում է Sn_{5c} կենտրոնում, ադսորբցիայի էներգիան հավասար է լինում -1.10 էՎ: Նկ 28 (գ)-ից երևում է, որ Sn_{5c} կենտրոնում առաջանում է OH մելոկուլ և մի ջրածինևել O_{2c} կենտրոնի թթվածնի հետ նույնպես կազմում է OH: Առաջացած OH-ը այնպես է ուղղված միմյանց հանդեպ, որ նրանց միջև հնարավոր է դառնում ջրածնային կապը: Այս կառուցվածքը էներգիապես ամենաշահավետն է՝ ադսորբցիայի էներգիան հավասար է -1.68 էՎ:

Դիտարկենք ադսորբցիան աղքատացած մակերևույթի վրա: Այս դեպքի համար արդյունքները տրված են Աղյուսակ 6-ում: Աղյուսակից երևում է, որ միակ կայուն կառուցվածքը (բացասական ադսորբցիայի էներգիայով)՝ դա Sn_{3c} կենտրոնի վրա ադսորբացված ջրի մոլեկուլն է, որը չի տարրալուծվել: Նրա ադսորբցիայի

էներգիան կազմում է -0.26 էՎ, իսկ կառուցվածքը պատկերված է Նկ. 29:

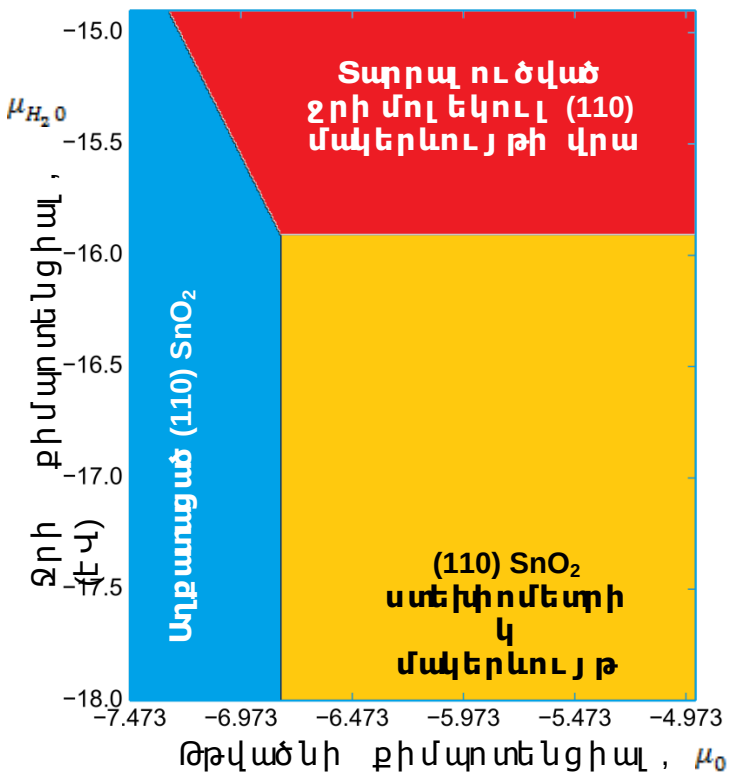
Աղյուսակ 6 Ջրի գոլորշիների ադսորբցիայի արդյունքները աղքատացած (110) մակերևույթի վրա

Ադսորբցիայի կենտրոնները	**Ադսորբցիայի էներգ., և ադսորբացվող ատոմները/մոլեկուլները**	
	E_{ads}(էՎ)	**Ադս. ատոմ կամ մոլեկուլ**
O_{3c}	0.85	*H*
Sn_{3c}	1.42	*H*
Sn_{3c}	-0.26	H_2O
Sn_{3c}	0.42	H_2O, *տարրալուծված*



Նկ. 29 Աղքատացած (110) մակերևույթին ադսորբացված ջրի մոլեկուլը: ջրածնի, թթվածնի, անագի ատոմներ:

Հնարավոր ստաբիլ կառուցվածքները գտնելուց հետո, անհրաժեշտ է պարզել թե միջավայրի ինչ պայմանների դեպքում նրանք կպահպանեն իրենց կայունությունը: Օգտվելով (46) հավասարումից և փոփոխելով նրա միջի քիմիական պոտենցիալների արժեքները, կառուցվել է երկչափ կայունության դիագրամը Նկ 30: Այդ դիագրամում ամեն գույնով նշված է այն կառուցվածքը, որը ամենակայունն է այդ միջակայքում:



Նկ. 30 (110) մակերևույթի (էջ4) ադսորբացված ջրի մոլեկուլի կայուն կառուցվածքները թթվածնի և ջրային գոլորշիների տարբեր քիմպոտենցիալների դեպքում: (ա) Կարմիրով նշված է մակերևույթի վրա տարրալուծված ջրի դեպքը (բ) նարնջագույնով ստեխիոմետրիկ մաքուր (110) մակերևույթը (գ) կապույտով՝ աղքատացած մաքուր (110) մակերևույթը:

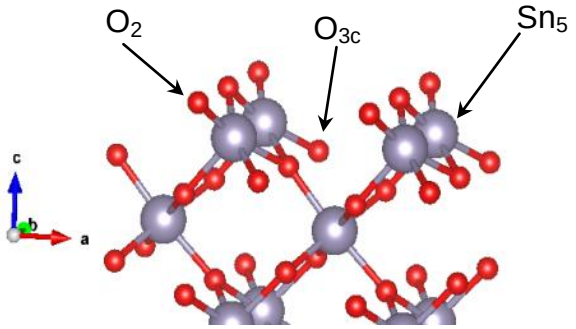
Ըստ դիագրամի, հնարավոր է երեք կառուցվածք, որոնցից են՝ ստեխիոմետրիկ (առանց ադսորբացված ջրի կամ թթվածնի) մակերևույթը (նարնջագույն), թթվածնով աղքատացած մաքուր մակերևույթը (կապույտ) և թթվածնով հարստացաց մակերևույթի վրա տարրալուծված ջրի մոլեկուլի կառուցվածքը (կարմիր): Այսպիսով, ջրի մոլեկուլի համար էներգիապես ավելի շահավետ է տարրալուծվել փոխազդելով մակերևույթի հետ, ինչը համընում է փորձի տվյալների հետ:

3.4 Ադսորբցիան (100) մակերևույթի վրա

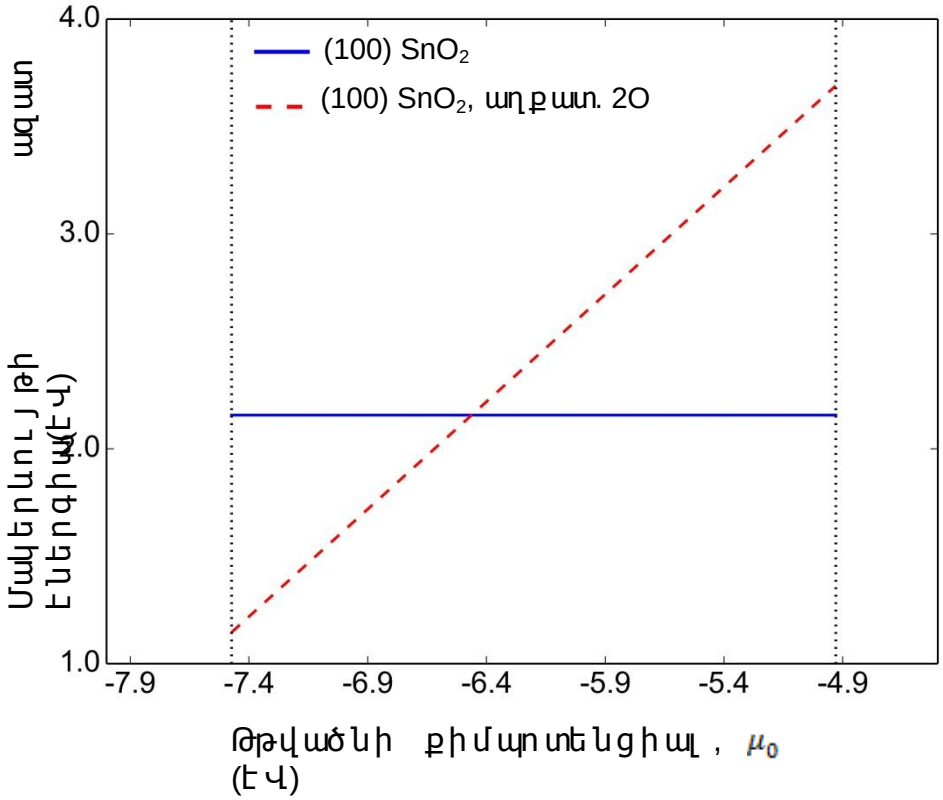
3.4.1 Ադսորբցիոն կենտրոնները (100) մակերևույթի վրա

(100) մակերևույթի կառուցվածքը, կախված թթվածնի քիմիական պոտենցիալից, նույնպես փոփոխվում է: Նկ. 31-ում պատկերված է բարձր քիմիական պոտենցիալի դեպքում մակերևույթի կառուցվածքը և նրա վրայի ադսորբցիայի կենտրոնները: Ինչպես (110) մակերևույթի դեպքում, այստեղ նույնպես առկա են հնարավոր երեք ադսորբցիայի կենտրոններ (Նկ. 29)՝ O_{2c},O_{3c} և Sn_{5c}: Այս

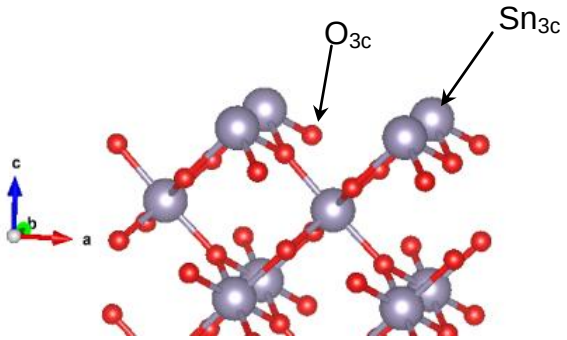
ադսորբցիայի կենտրոնները շատ նման են (110) մակերևույթի կենտրոններին, տարբերությունը կայանում է միայն մակերևույթի ուղղվածություններում:



Նկ. 31 (100) ստեխիոմետրիկ մակերևույթի վրա ադսորբցիայի կենտրոնները: O_{2c} թթվածինը միացված է երկու անագի ատոմներին, O_{3c} թթվածինը միացած է երեք անագի ատոմներին և Sn_{5c} անագի ատոմը միացած է հինգ թթվածնի ատոմներին: ● թթվածնի, ● անագի ատոմներ:



Նկ. 32 (100) մակերևույթի կայունության դիագրամը թթվածնի քիմպոտենցիալի տարբեր արժեքների դեպքում: Կապույտ գծով նշված է ստեխիոմետրիկ կառուցվածքի ազատ էներգիայի փոփոխությունը (SnO_2), կանաչով՝ երկու թթվածնով աղքատացած կառուցվածքի ազատ էներգիայի փոփոխությունը (SnO_2, աղքատ. 2O):

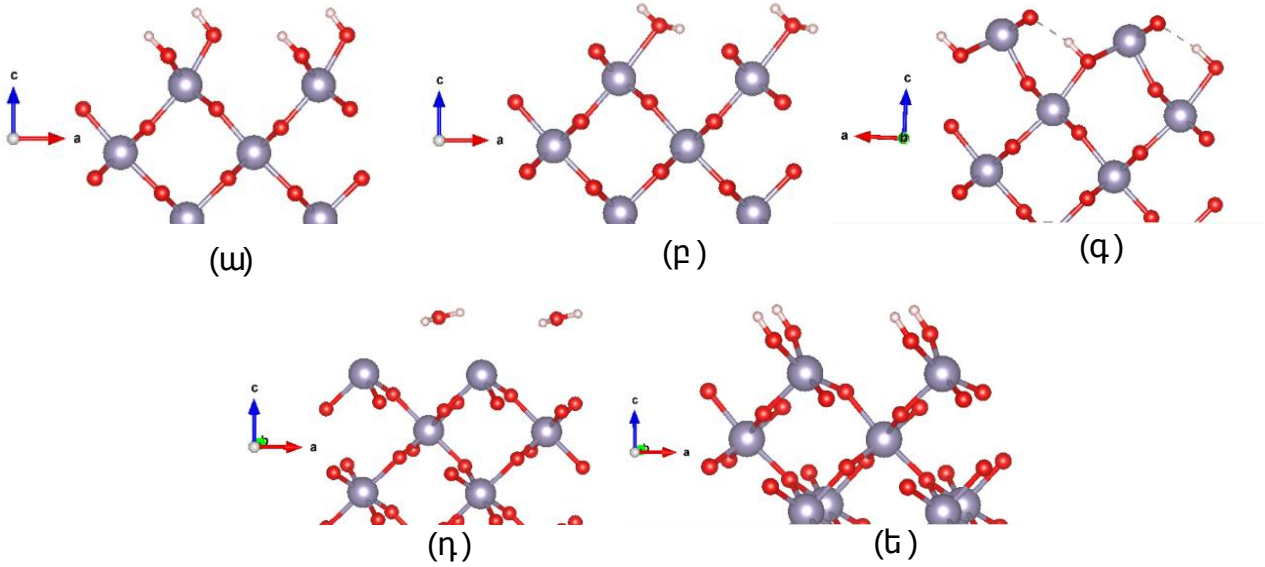


Նկ. 33 Աղքատացած (100) մակերևույթի վրա ադսորբցիայի կենտրոնները: O_{3c} թթվածինը միացած է երեք անագի ատոմներին և Sn_{3c} անագի ատոմը միացած է հինգ թթվածնի ատոմներին: ● թթվածնի, ● անագի ատոմներ:

Այս մակերևույթը սկսում է աղքատանալ թթվածնով՝ $-7.47 < \mu_o < -6.47$ էՎ պայմաններում (կայունության դիագրամը տրված է Նկ. 32-ում և նրա վրա ադսորբցիոն կենտրոնների քանակը նվազում են Նկ. 33: Այս դեպքում նույնպես այդ կենտրոնները նման են (110) –ի կենտրոններին՝ O_{3c} և Sn_{3c}:

3.4.2 Ադսորբցիան ստեխիոմետրիկ և աղքատացված (100) մակերևույթի վրա

Դիտարկենք միջավայրի այնպիսի պայման, որում կայուն է ստեխիոմետրիկ մակերևույթը: Հաշվարկի ընթացքում դիտարկվել են ընդհանուր առմամբ ջրի և հիդրոքսիլ խմբերի 10 ադսորբցիոն կառուցվածքներ: Հաշվման արդյունքներում պարզ է դարձել, որ ջրի մոլեկուլը կարող է ադսորբացվել և որպես մի ամբողջություն, և որպես տարրալուծված հիդրոքսիլ խմբերի տեսքով, ընդ որում մակերևույթին հնարավոր է գոյություն ունենան առանձին OH մոլեկուլներ (Նկ 34 ա, գ): Ադսորբցիոն էներգիաները տրված են Աղյուսակ 7-ում: Աղյուսակից երևում է, որ էներգիապես ամենաշահավետ ադսորբցիան տեղի է ունենում ջրի տարրալուծման ժամանակ, այդ դեպքում ադսորբցիայի էներգիան նվազագույնն է և կազմում է -1.21 էՎ:



Նկ. 34 (100) մակերևույթի վրա ջրի և ջրածնի ադսորբցիան: ա) երկու OH առաջացում բ) երկու H_2O առաջացումը ջրածնի ադսորբցիայից հետո գ) OH խմբի առաջացումը O_{3c} կենտրոնում դ) Sn_{5c} կենտրոնում ջրի ադսորբցիան ե) տարրալուծված ջրի կառուցվածքը: ○ ջրածնի, ● թթվածնի, ● անագի ատոմներ:

Աղյուսակ 7 Ջրային գոլորշիների ադսորբցիայի արդյունքները ստեխիոմետրիկ (100) մակերևույթի վրա

Ադսորբցիայի կենտրոնները	**Ադսորբցիայի էներգ., և ադսորբացվող ատոմները/մոլեկուլները**	
	E_{ads}(էՎ)	**Ադս. ատոմ կամ մոլեկուլ**
O_{2c}	-0.32	*H*
O_{2c}	-1.20	*2H*
O_{3c}	-0.13	*H*
Sn_{5c}	2.13	*H*
Sn_{5c}	-0.87	H_2O
Sn_{5c}	-1.21	H_2O, *տարրալուծված*

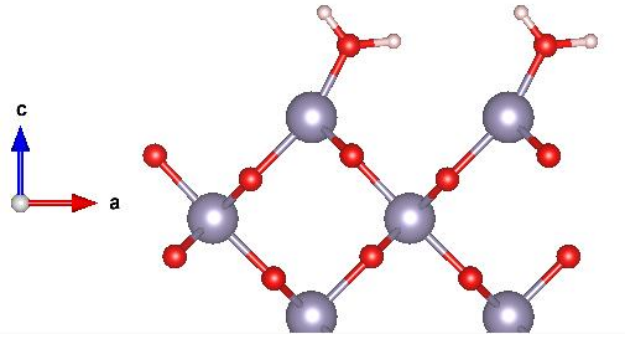
թթվածնով աղքատացած մակերևույթի վրա ջրի մոլեկուլի ադսորբցիան շահավետ է և Sn_{3c} կենտրոնում, մնացած դեպքերում ադսորբցիայի էներգիան դրական է, ինչը բացառում է նման պրոցեսի ընթացքը (Աղյուսակ 8): Միակ կայուն կառուցվածքը տրված է Նկ. 35:

Միջավայրի տարբեր պայմաններում ադսորբցիայի հետևանքով ստացված կայուն կառուցվածքների կայունության դիագրամը բերված է Նկ. 36-ում: Ըստ կայունության դիագրամի, միաջավայրի տարբեր պայմաններում կայուն են միայն երեք կառուցվածքները, դրանք են՝ ստեխիոմտրիկ մակերևույթը՝ առանց ադսորբացված ջրի կամ OH մոլեկուլների (սև գույն), թթվածնով նվազեցրած մակերևույթը՝ առանց ադսորբացված ջրի կամ OH մոլեկուլների (մոխրագույն), և ստեխիոմետրիկ մակերևույթը տարրալուծված ջրի մոլեկուլով (սպիտակ գույն):

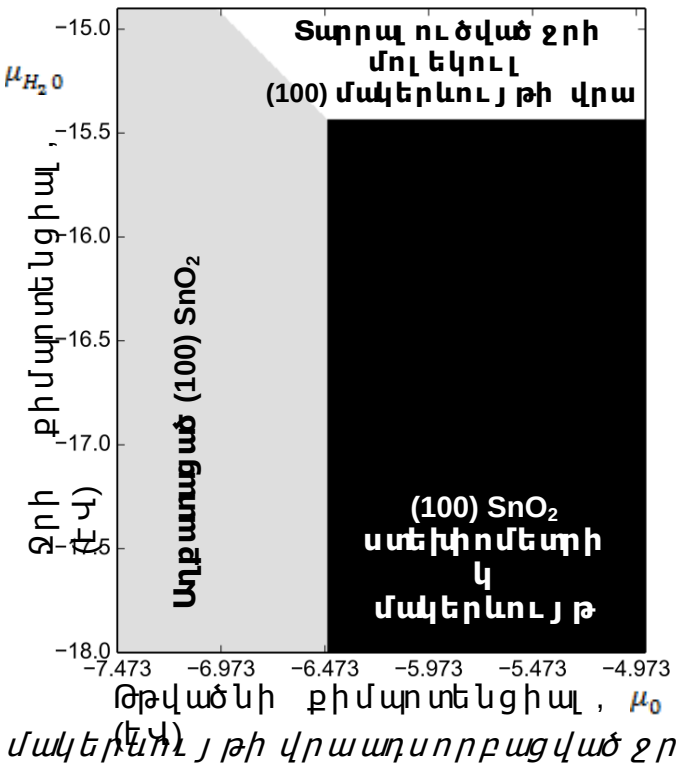
Աղյուսակ 8 Ջրային գոլորշիների ադսորբցիայի արդյունքները աղքատացած (100) մակերևույթի վրա

Ադսորբցիայի կենտրոնները	**Ադսորբցիայի էներգ., և ադսորբացվող ատոմները/մոլեկուլները**	
	E_{ads}(էՎ)	**Ադս. ատոմ կամ մոլեկուլ**
O_{3c}	0.85	*H*
Sn_{3c}	1.42	*H*
Sn_{3c}	-0.26	H_2O
Sn_{3c}	0.42	H_2O, *տարրալուծված*

Ինչպես (110) մակերևույթում, այնպես էլ (100)-ում ջրի համար էներգիապես ավելի շահավետ է տարրալուծվել ադսորբցիայի ժամանակ, քան մնալ որպես մի ամբողջ մոլեկուլ:



Նկ. 35 Ջրի ադսորբցիան աղքատացած մակերևույթի վրա: ջրածնի, թթվածնի, անագի ատոմներ:



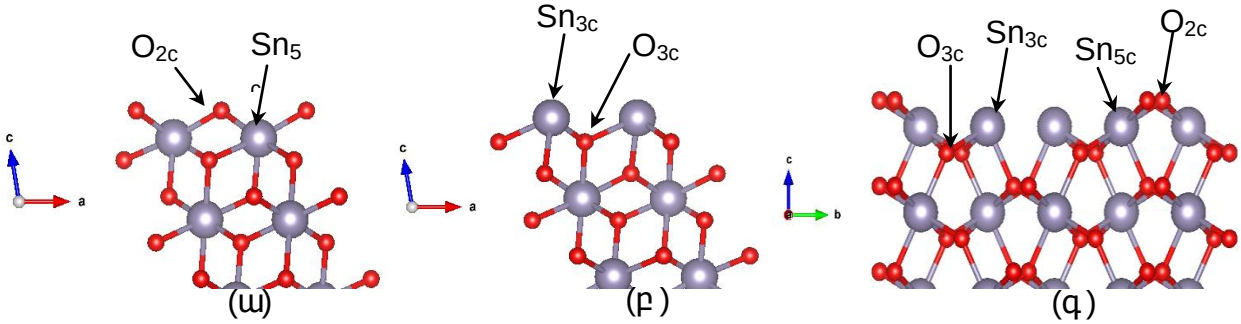
Նկ. 36 (100) մակերևույթի վրա ադսորբացված ջրի կայուն կառուցվածքները թթվածնի և ջրի տարբեր քիմպոտենցիալների դեպքում: Սպիտակով նշված է մակերևույթի վրա տարրալուծված ջրի դեպքը: Սևով՝ ստեխիոմետրիկ մաքուր (110) մակերևույթը: Մոխրագույնով նշված է աղքատացած (100) մակերևույթը առանց ադսորբանտների:

3.5 Ադսորբցիան (101) մակերևույթի վրա

3.5.1 (101) մակերևույթի ռեկոնստրուկցիաները և ադսորբցիոն կենտրոնները

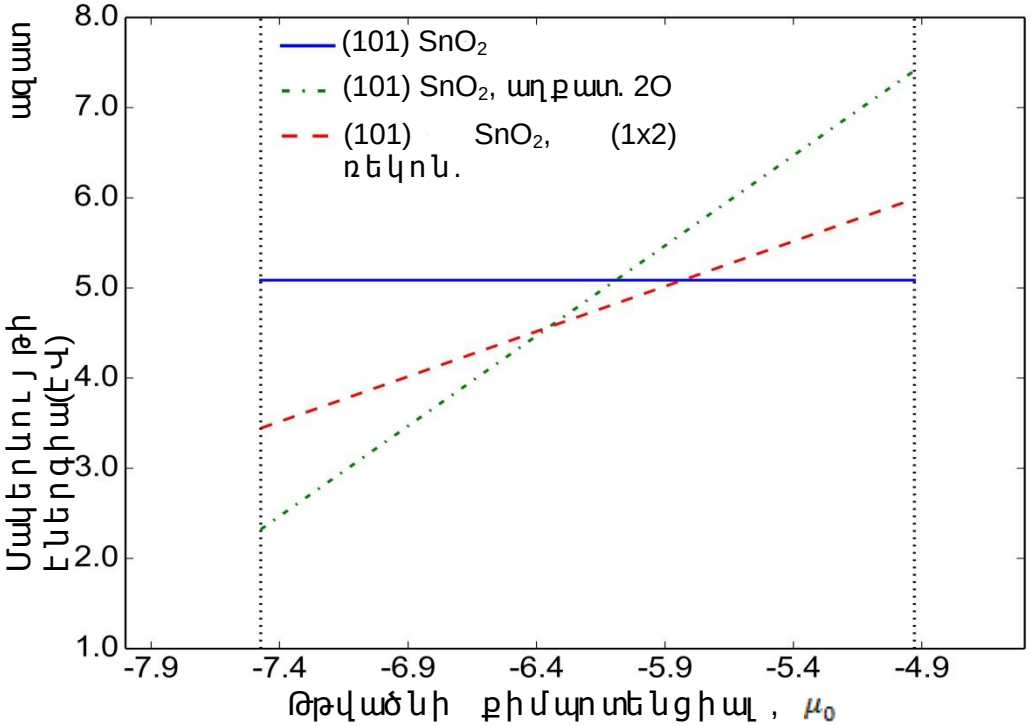
Այս մակերևույթը տարբեր արտաքին պայմաններում կարող է ունենալ երեք ռեկոնստրուկցիաներ:Նկ. 37-ում բերված է նրանց կառուցվածքները, իրենց վրա ադսորբցիայի կենտրոնները և կայունության դիագրամը՝ միայն թթվածնի քիմպոտենցիալի փոփոխության դեպքում: (101)-ի ստեխիոմետրիկ մակերևույթը ամենակայունն է $-7.47 < \mu_o < -6.30$ էՎ պայմաններում, իսկ $-5.80 < \mu_o < -4.93$ էՎ տիրույթում մակերևույթի վերին շերտը ամբողջովին աղքատանում է թթվածնով: Երրորդ հնարավոր ռեկունստրուկցիայի չափը երկու անգամ մեծ է ստեխիոմետրիկ բջջի նկատմամբ $\vec{b}$ վեկտորի ուղղությամբ, սակայն նրա վերին շերտի թթվածիններից մեկը բացակայում է, այդ իսկ պատճառով այս մակերույթը նույնպես աղքատացած է թթվածնով Նկ. 37 (գ): Այս մակերևույթի կայունության միջակայքը համեմատաբար նեղ է՝

$-6.30 < \mu_o < -5.80$, Նկ. 38:



Նկ. 37 (101) մակերևույթի վրա ադսորբցիայի կենտրոնները տարբեր արտաքին պայմաններում: (ա)O_{2c} և Sn_{5c} կենտրոնները Ստեխիոմետրիկ մակերևույթի վրա (բ) Sn_{3c} և O_{3c} կենտրոնները աղքատացած մակերևույթի վրա(գ) O_{2c},Sn_{5c}, Sn_{3c} և O_{3c} կենտրոնները աղքատացած (1x2) ռեկոնստրուկցիայի վրա։ թթվածնի, անագի ատոմներ:

Ստեխիոմետրիկ մակերևույթում ադսորբցիայի կենտրոնները երկուսն են՝ O_{2c} և Sn_{5c}: Սակայն, բջջում ամեն ադսորբցիոն կենտրոն ունի համարժեք ևս մեկ տեղ, այդ իսկ պատճառով մենք կքննարկենք ադսորբցիայի կիսով չափ և ամբողջ ծածկույթով (ML=0.5 և ML=1) դեպքերը, ինչպես արվել էր երկրորդ գլխում: Երկրորդ ռեկոնստրուկցիայում՝ թթվածնով աղքատացած մակերևույթում ադսորբցիայի կենտրոնները O_{3c} և Sn_{3c} են, որոնք նույնպես ունեն մեկական համարժեք կենտրոններ բջջում, հետևաբար, այս դեպքում ևս կքննարկվի ML=0.5 և ML=1 ծածկույթները: Երրորդ ռեկոնստրուկցիայում, որը մակերոսով ավելի մեծ է, առկա է չորս իրարից տարբեր ադսորբցիայի կենտրոններ՝ O_{2c}, Sn_{5c}, O_{3c} և Sn_{3c}: Այս ադսորբցիոն կենտրոններից նույնպես կա երկու համարժեք տեղեր բջջում:



Նկ. 38 (101) մակերևույթի կայունության դիագրամը թթվածնի քիմպոտենցիալի տարբեր արժեքների դեպքում: Կապույտ գծով նշված է ստեխիոմետրիկ կառուցվածքի ազատ էներգիայի փոփոխությունը (SnO_2), կարմիրով՝ աղքատացած (1x2) ռեկոնստրուկցիայի ազատ էներգիայի փոփոխությունը (SnO_2, (1x2) ռեկոն.), իսկ կանաչով՝ մակերևույթի վերին շերտի ամբողջ թթվածնով աղքատացածինը (SnO_2, աղքատ. 2O):

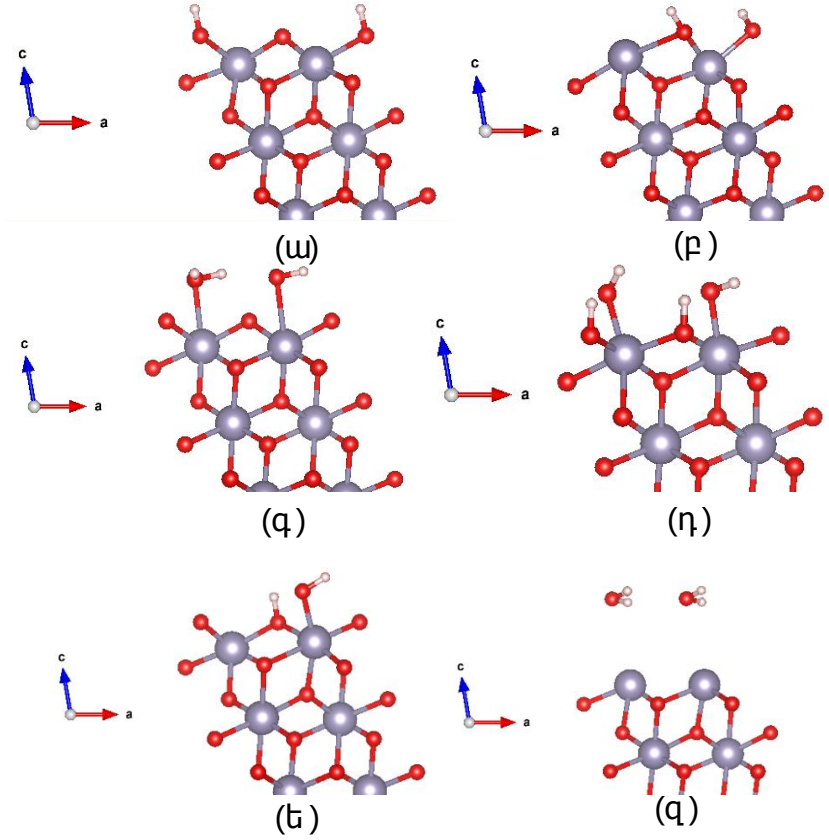
3.5.2 Ադսորբցիան (101) մակերևույթի վրա

Սկզբից դիտարկենք ստեխիոմետրիկ մակերևույթը: Հաշվարկի արդյունքները տրված են Աղյուսակ 9-ում, որից երևում է, որ թե OH խմբերի, թե ջրի մոլեկուլների համար էներգիապես շահավետ է ադսորբացվել: Նվազագույն ադսորբցիայի էներգիան ունի ջրի տարալուծման դեպքը: Ամբողջ ծածկույթի դեպքում ևս ջրի մոլկուլներին շահավետ է տարրալուծվելը:

Դիտարկենք աղքատացած մակերևույթի դեպքը: Արդյունքները տրված են Աղյուսակ 10-ում: Ադսորբցիայի կենտրոնների նվազման շնորհիվ էներգիապես շահավետ ադսորբցիաները միայն Sn_{3c} կենտրոնում է, որտեղ ջրի մոլեկուլը չի տարրալուծվում Նկ. 39: Շահավետ է նաև ամբողջ ծածկույթով ադսորբցիան: Երրորդ, մեծ մակերեսով, ռեկոնստրուկցիայի դեպքում, դիտարկված հնարավոր ադսորբցիայի կառուցվածքները ամենաշատն էին՝ 20 հատ, որոնք ամփոփված են Աղյուսակ 11-ում: Կայուն կառուցվածքները տրված են Նկ. 40-ում:

Աղյուսակ 9 Ջրի ադսորբցիայի արդյունքները ստեխիոմետրիկ (101) մակերևույթի վրա

Ադսորբցիայի կենտրոնները	**Ադսորբցիայի էներգ., և ադսորբացվող ատոմները/մոլեկուլները**	
	E_{ads}(էՎ)	**Ադս. ատոմ կամ մոլեկուլ**
O_{2c}	-1.02	*H*
O_{2c} , ML =1	-1.89	*H*
Sn_{5c}	1.62	*H*
Sn_{5c}	-0.78	H_2O
Sn_{5c}	-0.80	H_2O, *տարրալուծված*
Sn_{5c} , ML = 1	-1.58	H_2O
Sn_{5c} , ML=1	-2.5	H_2O, *տարրալուծված*



Նկ. 39 ա) (101) ստեխիոմետրիկ մակերևույթի վրաջրի և ջրածնի ադսորբցիան: բ) Երկու OH առաջացում, ML=1 գ) երկու H_2O առաջացումը ջրածնի ադսորբիայից հետո դ) Ջրի տարրալուծումը և

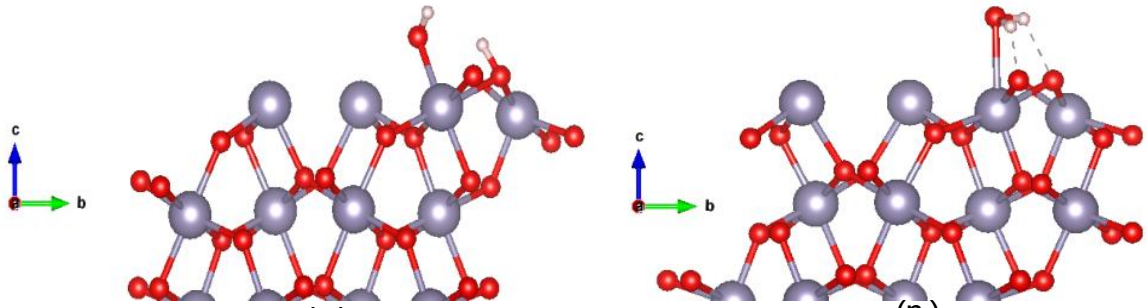
OH խմբի առաջացումը Sn_{5c} կենտրոնում, ML=1 ե) Sn_{5c} կենտրոնում ջրի ադսորբցիան և տարրալուծումը, ML=0.5 զ) Աղքատացած մակերևույթի և ջրի փոխազդեցությունը: ջրածնի, թթվածնի, անագի ատոմներ:

Աղյուսակ 10 Ջրային գոլորշիների ադսորբցիայի արդյունքները աղքատացած (101) մակերևույթի վրա

Ադսորբցիայի կենտրոնները	Ադսորբցիայի էներգ., և ադսորբացվող ատոմները/մոլեկուլները	
	E_{ads}(էՎ)	Ադս. ատոմ կամ մոլեկուլ
O_{3c}	0.78	*H*
Sn_{3c}	1.59	*H*
Sn_{3c}	-0.01	H_2O
Sn_{3c}	1.25	H_2O, տարրալուծված
Sn_{3c} , ML = 1	-0.35	H_2O

Աղյուսակ 11 Ջրային գոլորշիների ադսորբցիայի արդյունքները աղքատացած (101) մակերևույթի (1x2) ռեկոնստրուկցիայի վրա

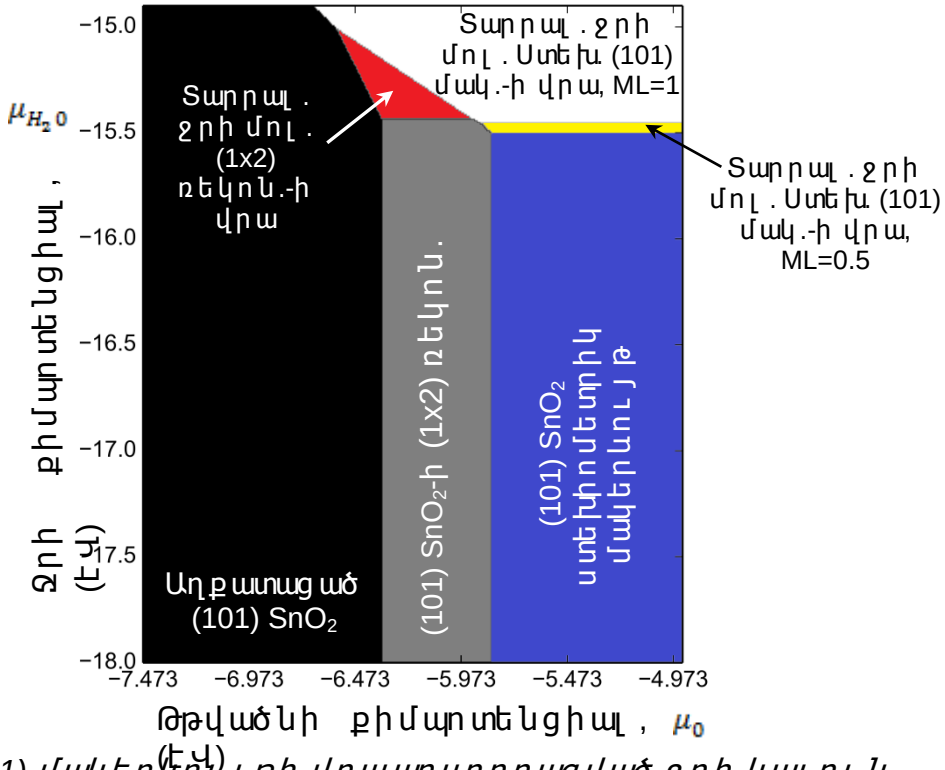
Ադսորբցիայի կենտրոնները	Ադսորբցիայի էներգ., և ադսորբացվող ատոմները/մոլեկուլները	
	E_{ads}(էՎ)	Ադս. ատոմ կամ մոլեկուլ
O_{2c}	-0.49	*2H*
O_{2c}	-0.57	*H*
O_{2c}, ML=1	-1.34	*2H*
O_{3c}	-0.07	*H*
Sn_{3c}	-0.48	H_2O
Sn_{3c}	-0.44	H_2O, տարրալուծված
Sn_{5c}	-0.68	H_2O
Sn_{5c}	-1.20	H_2O, տարրալուծված
Sn_{3c}, Sn_{5c}, ML=1	-1.81	4(H_2O)



(ա) (բ)

Նկ. 40 Ադսորբցիան աղքատացած (1x2) ռեկոնստրուկցիայի վրա (ա) Տարրալուծված ջուր Sn_{5c} կենտրոնի վրա (բ)ամբողջ ջրի մոլեկուլ Sn_{5c} կենտրոնի վրա ադսորբացված: ջրածնի, թթվածնի, անագի ատոմներ:

Ինչպես երևում է աղյուսակից, բոլոր ադսորբցիոն տեղերում հնարավոր է OH խմբերի առաջացում և ամբողջ ջրի մոլեկուլի ադսորբցիա: Չնայած դրան, այս ռեկոնստրուկցիայի դեպքում ևս ջրի տարրալուծման դեպքը էներգիապես ամենաշահավետն է: Կայունության դիագրամը տրված է Նկ. 41-ում:

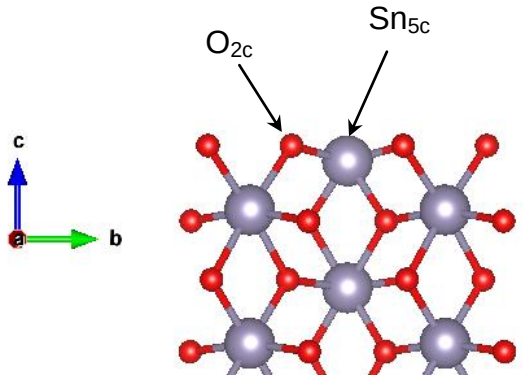


Նկ. 41 (101) մակերևույթի վրա ադսորբացված ջրի կայուն կառուցվածքները թթվածնի և ջրի տարբեր քիմպոտենցիալների դեպքում: Սպիտակով նշված է ստեխիոմետրիկ մակերևույթի վրա տարրալուծված ջրի դեպքը, ML=1: Կապույտով՝ ստեխիոմետրիկ մաքուր (101) մակերևույթի կայունության տիրույթը: Մոխրագույնով նշված է աղքատացած (1x2) ռեկոնստրուկցիայի տիրույթը: Սևով՝ ամբողջովին աղքատացած մակերևույթի տիրույթը: Կարմիրով նշված է աղքատացած (1x2) ռեկոնստրուկցիայի վրա տարրալուծված կառուցվածքի տիրույթը: Դեղինով՝ ստեխիոմետրիկ մակերևույթի վրա տարրալուծված ջրի դեպքը, ML=0.5:

Այստեղ առկա են երեքից ավել կառուցվածքներ, սակայն նրանց մեջ չկան չտարրալուծված մոլեկուլներ, ինչը նշանակում է, որ այս մակերևույթին ադսորբացվելիս ջրի մոլեկուլը $-15.5 < \mu_{H_2O} < -15$ էՎ արտաքին պայմանների դեպքում կձգտի տարրալուծվել:

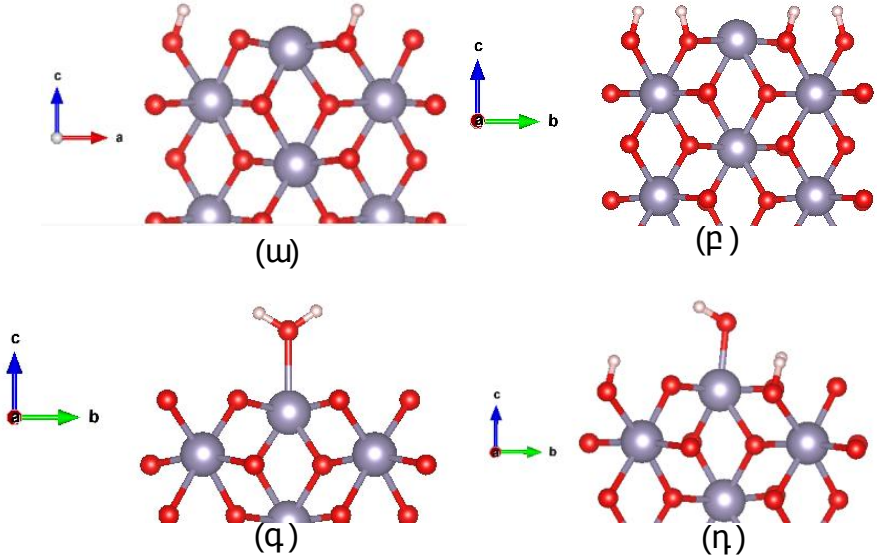
3.6 Ադսորբցիան (001) մակերևույթի վրա

Այս մակերևութային ուղղության համար հայտնի է միայն մեկ ռեկոնստրուկցիա Նկ. 42: Ջրածնի կամ ջրի համար ադսորբցիոն կենտրոն կարող են հանդիսանալ մակերևույթի վրա O_{2c} թթվածինը և անագը Sn_{5c}: Մակերևույթը նկարագրող բջջում կան երկու համարժեք O_{2c} թթվածիններ, հետևաբար, ադսորբցիոն կառուցվածքները հաշվարկելիս հաշվի են առնվել նաև ML=0.5 և ML=1 ծածկույթները:



Նկ. 42 (001) մակերևույթի վրա ադսորբցիայի կենտրոնները՝ O_{2c} և Sn_{5c}: ● թթվածնի, ● անագի ատոմներ:

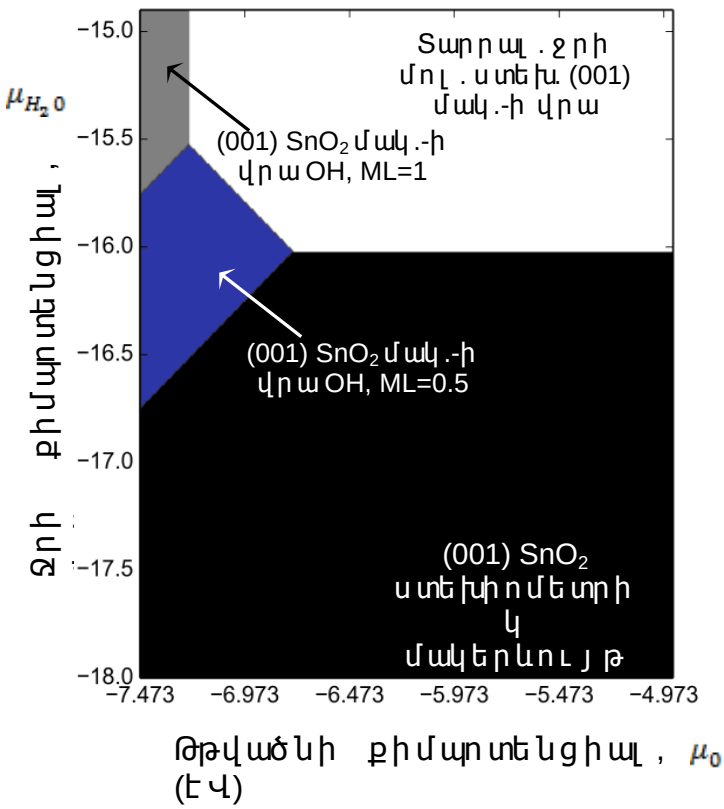
Արդյունքները տրված են Աղյուսակ 12-ում, ըստորի ջրի մոլեկուլը ադսորբացվելիս Sn_{5c} կենտրոնում կտարալուծվի, քանի որ այդ պրոցեսը էներգետիկ ավելի շահավետ է: Ի տարբերություն այլ մակերևույթների, (001) մակերևույթի վրա հնարավոր է առանձին OH խմբերի առաջացում (Նկ. 43): Կայունության դիագրամում (Նկ. 44) կապույտով նշված է այն նեղ տեղամասը, որում հնարավոր է այդ ադսորբցիան: Միջավայրի այլ պայմաններում կամ ջուրը տարրալուծված վիճակում ադսորբացվում է մակերևույթին, կամ մակերևույթից դեսորբացվում է՝ թողնելով նրան առանց որևէ OH մոլեկուլի:



Նկ. 43 ա) (001) ստեխիոմետրի մակերևույթի վրա OH խմբի առաջացումը: բ) երկու OH առաջացում, ML=1 գ) H_2O ադսորբցիան Sn_{5c} կենտրոնում դ) Ջրի տարրալուծումը և OH խմբի առաջացումը Sn_{5c} կենտրոնում: ջրածնի, թթվածնի, անագի ատոմներ:

Աղյուսակ 12 Ջրային գոլորշիների ադսորբցիան (001) մակերևույթի վրա

Ադսորբցիայի կենտրոնները	**Ադսորբցիայի էներգ., և ադսորբացվող ատոմները/մոլեկուլները**	
	E_{ads}(էՎ)	**Ադս. ատոմ կամ մոլեկուլ**
O_{2c}	-1.25	*H*
O_{2c}, ML =1	-2.01	*H*
Sn_{5c}	1.30	*H*
Sn_{5c}	-0.48	*H_2O*
Sn_{5c}	-1.79	*H_2O, տարրալուծված*



Նկ. 44 (001) մակերևույթի վրա ադսորբացված ջրի կայուն կառուցվածքները թթվածնի և ջրի տարբեր քիմպոտենցիալների դեպքում: Սպիտակով նշված է մակերևույթի վրա տարրալուծված ջրի դեպքը: Սևով՝ ստեխիոմետրիկ մաքուր (001) մակերևույթը: Մոխրագույնով նշված է աղքատացած (100) մակերույթին OH խմբերի առաջացման տիրույթը, ML=1, իսկ կապույտով՝ OH ML=0.5:

3.7 Եզրակացություններ

Այս գլխում ուսումնասիրվել է ջրի գոլորշիների մոլեկուլների ադսորբցիան անագի երկօքսիդի մակերևույթներին՝ (110), (100), (101) և (001), միջավայրի տարբեր պայմաններում: Ուսումնասիրության արդյունքները հետևյալներն են՝

1) Ջրի գոլորշիների մոլեկուլների համար էներգիապես ավելի շահավետ է տարրալուծվել ադսորբցիայի ժամանակ, քան ադսորբացվել որպես մեկ ամբողջ մոլեկուլ: Այս պնդումը տեղի ունի բոլոր մակերևույթների համար:
2) Հաշվարկների միջոցով գտնվել է ամենակայուն կառուցվածքը միջավայրի տարբեր պայմանների դեպքում: Ամեն մակերևույթի համար կառուցվել է կայունության դիագրամ:

Այս արդյունքները համընկնում են փորձարարական տվյալների հետ և կարող են օգտակար լինել սենսորներ պատրաստելիս:

ԳԼՈՒԽ IV ԿՈԲԱԼՏՈՎ ԼԵԳԻՐԱՑՎԱԾ ԱՆԱԳԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ

4.1 Ներածություն

Ժամանակակից տեխնոլոգիական աշխարհում, օր օրի աճում է նոր նյութերի պահանջարկը, որոնք ունեն ավելի կատարյալ բնութագրեր: Սակայն, ամբողջովին նոր նյութ հայտնաբերելը շատ ժամանակատար և ծախսատար է: Այդ պատճառով, նյութերի պարամետրերը բարելավելու համար հաճախ նրանց լեգիրացնում են: Գազային սենսորներում օգտագործվող անագի երկօքսիդը նույնպես լեգիրացնում են տարբեր նյութերով [127–129]:

Անագի երկօքսիդը կոբալտով լեգիրացման դեպքում, սենսորների զգայունությունը ազոտի, ջրածնի և ջրածնային պերօքսիդի նկատմամբ աճում է: Սակայն, զգայունության փոփոխությունը կախված է լեգիրացման աստիճանից, օրինակ՝ 2%-4% (ատոմական տոկոսներ) լեգիրացման դեպքում զգայունությունը աճում է, իսկ >4% նվազում է [62,130]: Բարձր լեգիրացման դեպքում՝ նվազում է ոչ միայն սենսորի զգայունությունը, այլ բոլոր պարամետրերը: Այսպիսի երևույթ դիտվում է ոչ միայն կոբալտի լեգիրացման դեպքում, նաև այլ նյութերի լեգիրացման ժամանակ, օրինակ՝ Pt, Sb [131,132]:

Փորձարարական աշխատանքներից հայտնի է, որ կոբալտով լեգիրացման դեպքում, նրա ատոմը զբաղեցնում է անագի ատոմի տեղը: Քանի որ, անագի ատոմը բյուրեղում +4 իոնիզացված է, իսկ կոբալտը՝ +2, ապափորձում սպասվում է SnO_2 թաղանթի դիմադրության բարձրացում: Սակայն, դիմադրությունը եթե նույնիսկ չնչին նվազում է, դա պայմանավորված է թթվածնի վականսիայի առաջացումով:

Այսպիսով, փորձարարական տվյալներից [62,128,133] հայտնի է, որ կոբալտի ատոմը զբաղեցնում է անագի ատոմի տեղը բջջում, և առաջացնում է թթվածնի վականսիա: Անհայտ է մնում, թե ինչ պատճառով է սենսորի բոլոր պարամետրերը վատանում բարձ լեգիրացման ժամանակ, և ինչու ցածր լեգիրացման դեպքում՝ լավանում: Տվյալ խնդիրները լուծելու համար առաջարկվել է հետևալ տարբերակները՝

1) Բարձր լեգիրացման դեպքում, պարամետրերի վատացում հնարավոր է տեղի ունենա զգայուն նյութի, այսինքն անագի երկօքսիդի բյուրեղական կառուցվածքի կարգավորվածության նվազման պատճառով: Այլ կերպ ասած, բյուրեղական կառուղվածքը սկսում է քանդվել կամ փոփոխվել:
2) Ցածր լեգիրացման ժամանակ, սենսորի զգայունության բարձրացումը կապված է զգայուն նյութի մակերևույթի կառուցվածքի փոփոխության հետ: Ենթադրվում է, որ կոբալտի ատոմները ակտիվ տիրույթներ են ստեղծում անագի երկօքսիդի մակերևույթին, այդպիսով և բարձացնելով մակերևույթի ռեակտիվությունը տարբեր գազերի նկատմամբ:

Այս խնդրիները լուծելու համար, մենք կատարել ենք հետազոտություն խտության ֆունկցիոնալ տեսության և էմպիրիկ ուժային դաշտերի միջոցով [134], որի նպատակն է եղել՝

1) Գտնել անագի երկօքսիդի բջջում կոբալդի ատոմի և թթվածնի վականսիայի փոխդասավորվածությունը:
2) Գտնել բյուրեղական ցանցի կարգավորվածության չափը 3.125, 6.25 , 12.5 , 18.75՝ կոբալտի լեգիրացման ատոմային տոկոսների դեպքում:
3) Գտնել մակերևույթի կառուցվածքը թթվածնի քիմիական պոտենցիալի տարբեր արժեքների համար:

4.2 Հաշվարկման մեթոդները

Բյուրեղի կամ մակերևույթի լեգիրացումը, տարբեր ատոմային տոկոսների դեպքում մոդելավորելու համար, պետք է պարզել բջջում անհրաժեշտ կոբալտների թիվը: Այստեղ, ատոմային տոկոս նշանակում է, թե անագի ատոմների քանի տոկոսն է՝ փոխարինված կոբալտի ատոմներով [128,130,133,135]: 3.125 % լեգիրացման համար, անհրաժեշտ է բջիջը կառուցել 32 անագի և 64 թթվածնի ատոմներից, որում մեկ անագի ատոմը պոխարինելով, կստանանք 3.125 % կոբալտով լեգիրացված բջիջ: Համապատասխանաբար 6.25 %՝ 2 ատոմով, 12.5 %՝ 4 ատոմով, 18.75%՝ 6 ատոմով: Քանի որ, ամեն կոբալտ պետք է առաջացնի մեկ թթվածնի վականսիա, հետևաբար, բջջում կոբալտի ատոմների տվյալ քանակության լեգիրացման դեպքում, բջջում կառաջացնենք համապատասխան թթվածնի վականսիա:

Կոբալտի և վանադիումի փոխդասավորվածությունը մեծ ազդեցություն ունի մակերևութային կառուցվածքներում: Սակայն, մակերևութային կառուցվածքների հաշվարկները ավելի երկարատև են, քան ծավալային նյութերում, այդ պատճառով, սկզբից կատարվել է հետազոտություն ծավալային նյութում փոխդասավորվածությունը գտնելու համար, այնուհետև այն օգտագործվել է մակերևութային կառուցվածքները գտնելու հաշվարկներում:

Հաշվարկները կատարվել են և ուժային պոտենցիալների և խտության ֆունկցոնալ տեսության միջոցով: Ինչպես երկրորդ և երրորդ գլխում, ԽՖՏ-ի հաշվարկը կատարվել է VASP ծրագրային փաթեթով: Հաշվարկի հիմնական պարամետրերը հետևյալներն են.

1) Որպես փոխանակա-կոռելացիոն ֆունկցիոնալ՝ օգտագործվել է GGA-PBE:
2) Հարթ ալիքների բազիսի խզման էներգիան ընտրված է 500 էՎ, որի դեպքում համակարգի ընդհանուր էներգիան զուգամիտում է իր վերջնական արժեքին:
3) Կառուցվածքները ռելաքսացվել են Conjugate Gradient մեթոդով, այնքան ժամանակ, քանի դեռ նրանց վրա ազդող ուժը փոքր է եղել 0.01 էՎ/Å:
4) Բրիլյուենի զոնան նկարագրելու համար, օգտագործել ենք Monkhorst-Pack-ի սխեման, որում ցանցը ընտրված էր հետևյալ չափի՝ 3x3x3 [93]:

Կառուցվածքների մեծ բազմազանության դեպքում, ԽՖՏ-ի միջոցով ուսումնասիրությունը շատ երկար և թանկարժեք է: Այդ պատճառով, սկզբից կատարվել է ուժային պոտենցալներով հաշվարկ՝ GULP ծրագրային փաթեթով, այնուհետև, ավելի ճշգրիտ հաշվարկ է կատարվել ԽՖՏ-ով, արդեն նվազագույն էներգիա ունեցող կառուցվածքների համար: Որպես ուժային պոտենցիալ՝ վերցվել է Բուկինգամի պոտենցիալը (43), որի պարամետրերը վերցված են [113,114,136] գրականությունից և տրված են Աղյուսակ 13-ում.

Աղյուսակ 13 Բուկինգամի պոտենցիալի էմպիրիկ պարամետրերը

Փոխազդող ատոմները	A_{ij}, ԿՋ/մոլ	ρ_{ij}, Å	B_{ij}, ԿՋ/մոլ

Sn – Sn	90547100	0.205	608
Sn – O	10364150	0.169	1544
O – O	465467	0.273	4699
Co –O	66082.8	0.3372	0.0

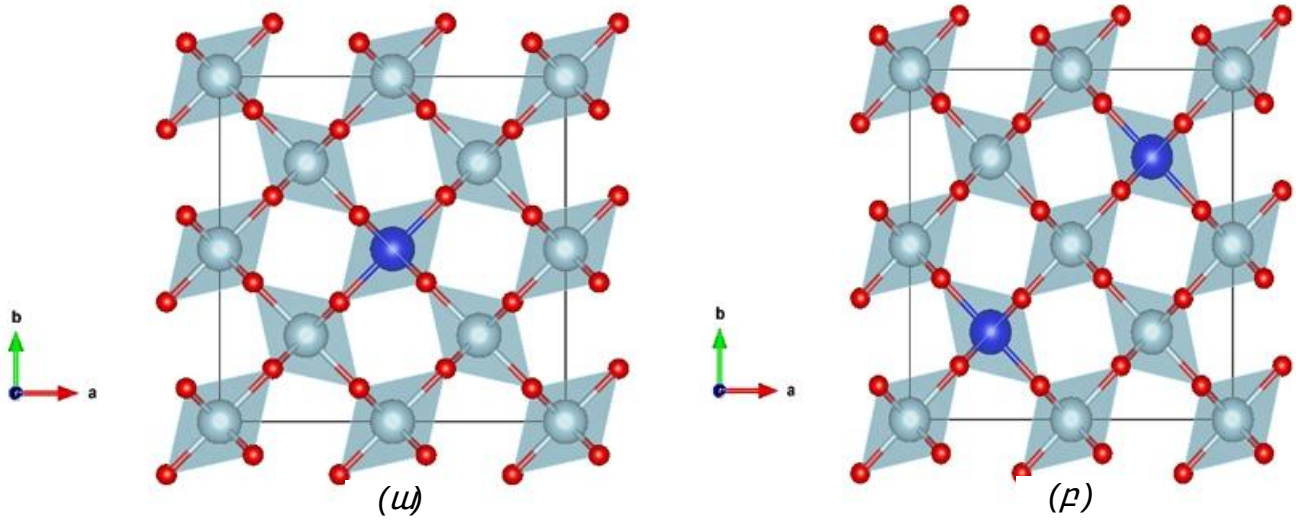
Չնայած, որ GULP-ը շատ ավելի արագագործ է, այնուամենայնիվ կոբալտի լեգիրացման տոկոսի աճի հետ մեկտեղ, հնարավոր կոնֆիգուրացիաների քանակը աճում է ֆակտորյալի կարգով, հետևաբար, կայուն կառուցվածքի փնտրումը արագացնելու համար, մենք կիրառել են կառուցվածքի փնտրման էվոլյուցիոն մեթոդը (USPEX): Այս հաշվարկի ընթացքում, ընտրված էվոլյուցիոն օպերատորները հետևյալն են՝ ժառանգության օպերատորը վեցված է 40%, մուտացիայինը՝ 20%, պատահական գեներացիան՝ 0%, փոխադրման օպերատորինը 40%: Էվոլյուցիայի առաջին սերնդում ներմուծված են եղել սաղմեր, պոտենցիալ հավանական կառուցվածքներով, որոնք նկարագրված են ստորև:

4.3 Լեգիրացված ծավալային անագի երկօքսիդի բջջի կառուցվածքը

Այսպիսով, լեգիրացման տարբեր տոկոսայնության համար, կատարվել է USPEX-ի հաշվարկի (300) մեթոդը, որը հաստատուն է պահում մուտքին տրված ատոմների քանակը և էվոլյուցիոն օպերատորների միջոցով կատարում լավագույն կառուցվածքի փնտրում: Քանի որ, մեր խնդիրն է պարզել վականսիայի և կոբալտի, իսկ 6%-ից մեծ դեպքերում նաև կոբալտների փոխդասավորվածությունը, ապա ատոմների փոխադրման օպերատորը պետք է մեծ լինի (40%), որպեսզի հնարավորինս շատ փոխդասավորվածություն քննարկվի:

Ինչպես հայտնի է, անագի երկօքսիդի բջիջը բաղկացած է օկտաէդրներից, որոնց մեջտեղում գտնվում է անագի ատոմը, իսկ գագաթներում թթվածնի ատոմը: Կոբալտով լեգիրացման 3.125 % -ի դեպքում, բջջում առկա է մեկ կոբալտի ատում, որը և կզբաղեցնի օկտաէդրի կենտրոնը: Թթվածնի վականսիան կարող է գոյանալ ինչպես օկտաէդրի գագաթներից մեկում, այնպես էլ հարևան օկտաէդրից դուրս թթվածինների տեղում, օրինակ՝ կոբալտին օկտաէդրից դուրս առաջին ամենամոտիկ թթվածնում, կամ

երկրորդում (Նկ 45 ա): Լեգիրացման 6.25 %-ի դեպքում, արդեն երկու կոբալտի ատոմներ զբաղեցնում են երկու անագի ատոմների տեղերը և հարց է առաջանում. արդյոք կոբալտներին էներգիապես շահավետ է զբաղեցնել հարևան ատոմները, թե երկրորդ ամենամոտիկ անագի ատոմները (Նկ 45 բ): Լեգիրացման ավելի բարձր տոկոսայնության դեպքում՝ 12.5 և 18.75 %, կոբալտի ատոմների և թթվածնի վականսիաների քանակը մեծանում է և առանց էվոլյուցիոն ալգորիթմի շահավետ կառուցվածքի կանխագուշակումը անհնարին է դառնում:



Նկ. 45 SnO2 բջջի հնարավոր կառուցվածքները ա) մեկ կոբալտով լեգիրացնամ բ) երկու կոբալտով լեգիրացման դեպքերում: ● կոբալտի, ● թթվածնի, ● անագի ատոմներ:

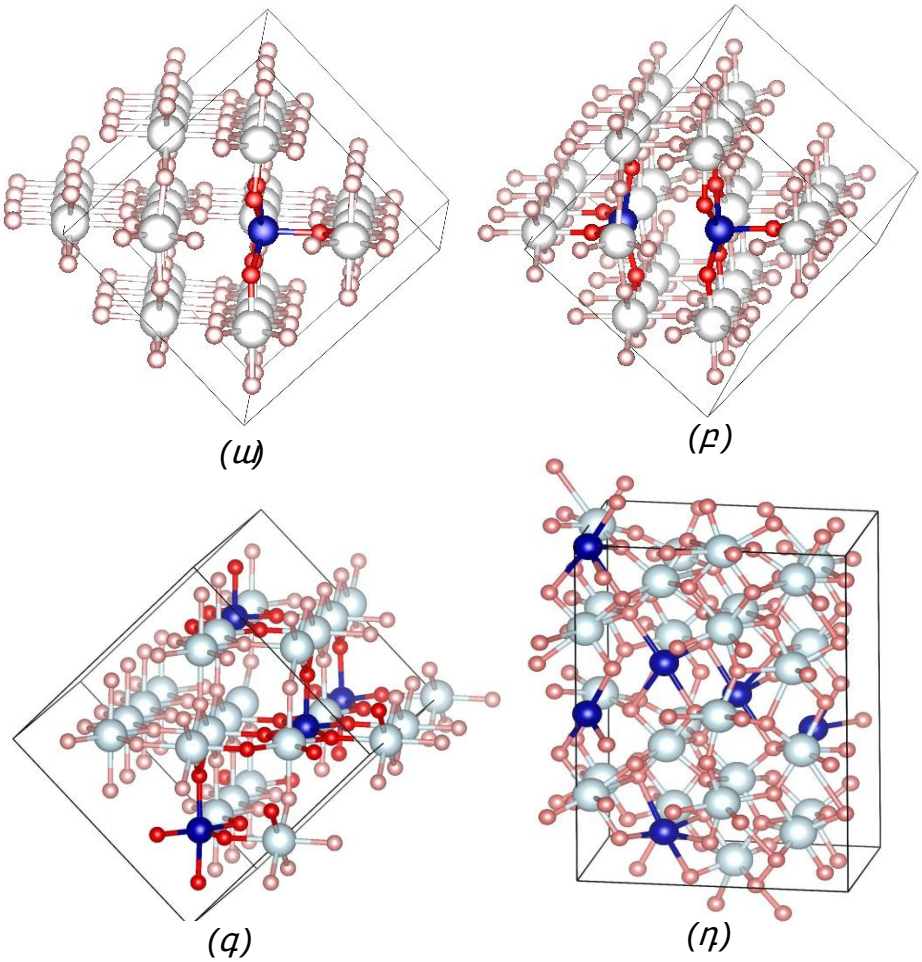
Այսպիսով, կատարվել է 4 USPEX-ի հաշվարկ, որոնք կայուն կառուցվածքը գտնելու համար գեներացրել են 25 ժառանգություն: Լեգիրացման տարբեր ասիճանների համար գտնված կայուն կառուցվածքները բերված են Նկ. 46-ում:

Հաշվարկների արդյունքում պարզվել է, որ 3.125 % լեգիրացման դեպքում թթվածնի վականսիայի էներգիապես շահավետ է առաջանա կոբալտի օկտաէդրի գագաթներից որևէ մեկում Նկ 46 (ա): Լեգիրացման 6.25 %-ի դեպքում, երբ բջջում առկա է կոբալտի երկու ատոմ, նրանք զբաղեցնում են հարևան անագի ատոմների տեղերը Նկ 46 (բ):

Հաշվարկի արդյունքները հաստատելու համար, USPEX-ի ստացված լավագույն կառուցվածքները, ռելաքսացվել են VASP ծրագրի միջոցով: Տվյալները տրված են Աղյուսակ 14-ում , որոնք

համընկնում են GULP-ի ստացված արդյունքների հետ:

Փորձարարական աշխատանքներում, նշվում է, որ 3.125 % լեգիրցման դեպքում, թիթեղի հաղորդականությունը մեծանում է: Նկ 47 ա)-ում բերված կառուցվածքի համար, հաշվել ենք էլեկտրոնների վիճակների խտությունը, ըստորի արգելված գոտին նեղանում է Նկ 47 բ), ինչը և կարող է բերել դիմադրության նվազմանը:

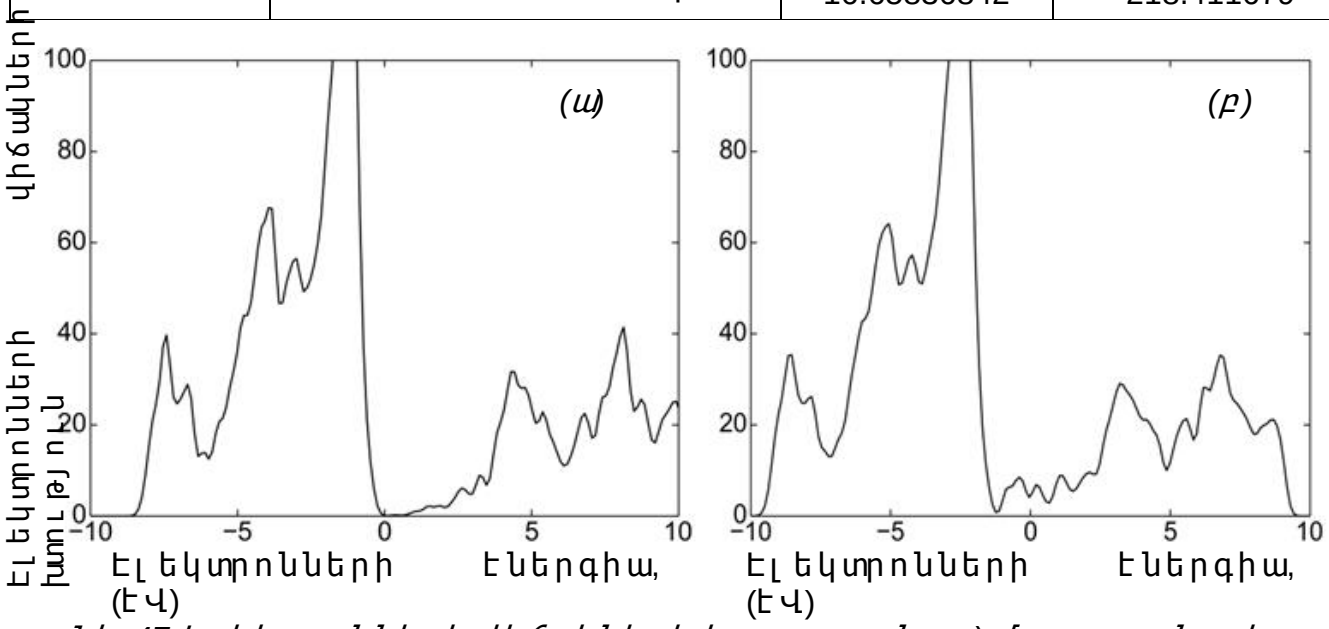


Նկ. 46 USPEX-ի արդյունքներ ա) 1 կոբալտով բ) 2 կոբալտով գ) 4 կոբալտով դ) 6 կոբալտով լեգիրացման դեպքերում: ● կոբալտի, ● թթվածնի, ● անագի ատոմներ:

Աղյուսակ 14 Բջջում կոբալտի ներդրման և թթվածնի վականսիայի առաջացման էներգիաները, VASP և GULP ծրագրերի միջոցով

Կոբալտի ատոմների քանակ	Ատոմների փոխդասավորվ.	VASP (էՎ)	GULP (էՎ)

1	Հարևան O-ում վականսիա	8.18677231	107.5385238
1	Երկրորդ հարևան O-ում վականսիա	8.69273714	113.2208571
2	Հարևան Co ատոմներ	16.17467803	215.2819501
2	Հեռու Co ատոմներ	16.65836842	218.411679



Նկ. 47 Էլեկտրոնների վիճակների խտությունը ա) մաքուր անագի երկօքսիդում բ) 3.125% լեգիրացված կոբալտով

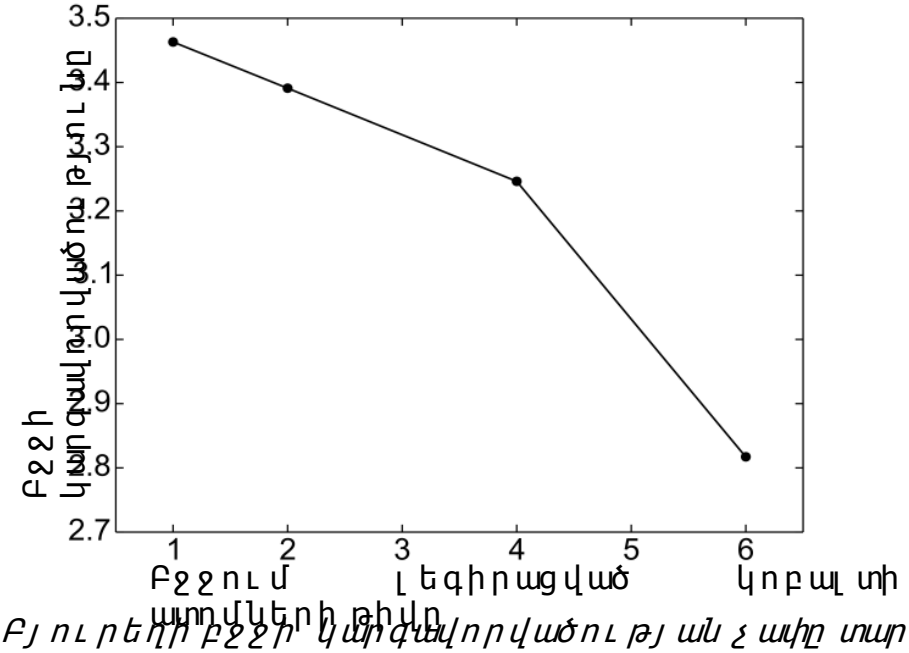
Էվոլյուցիոն ալգորիթմի հաշվարկներից երևում է, որ 12.5 և 18.75 % լեգիրացման դեպքում բջջի կառուցվածքը սկսում է քանդվել, այլ կերպ ասած կարգավորվածությունը նվազում է: Բջջում ատոմների կարգավորվածությունը քանակապես նկարագրելու համար, օգտագործվում է Π մեծությունը՝

$$\Pi = \frac{1}{\lambda}\int_0^{R_{max}} F^2(R)\,dR = \frac{\Delta}{\lambda}|F^2| \qquad (60)$$

Որտեղ՝ F –ը ամեն կառուցվածքի «մատնահետքն» է: Այն սահմանվում է, որպես մի մեծություն, որի միջոցով կարելի է քանակական տարբերել կառուցվածքները միմյանցից [98,137]: Δ-ն մատնահետքի դիսկրետիզացիայի չափն է, λ-ն հաստատուն իսկ R-ը՝ կառուցվածքում ատոմների միջև հեռավորությունն է:

Այս մեծության հաշվարկը ավտոմատ կերպով կատարվում է USPEX ծրագրի հաշվարկի ժամանակ: Նկ 48-ում, բերված է կարգավորվածության չափը ամեն լեգիրացման աստիճանի համար: Պարզ երևում է, որ մեծացնելով կոբալտի ատոմների քանակը կարգավորվածությունը նվազում է, այսինքն բյուրեղական

կառուցվածքը սկսում է քանդվել կամ կորցնել իր սիմետրիան: Սա կարող է հիմնական պատճառներից մեկը լինել, որը բացատրում է լեգիրացման ատոմական տոկոսի բաձրացման դեպքում սենսորի պարամետրերի վատացումը:



Նկ. 48 Բյուրեղի բջջի կարգավորվածության չափը տարբեր քանակությամբ լեգիրացված կոբալտի ատոմների դեպքում

4.4 Մակերևույթի կառուցվածքը լեգիրացված կոբալտով

4.4.1 Հաշվարկման մեթոդները

Կոբալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդի մակերևութային կառուցվածքները գտնելու համար կօգտվենք նախորդ բաժնում ստացված արդյունքներից, ըստ որի՝ 1) ցածր լեգիրացման տոկոսայնության ժամանակ թթվածնի վականսիային շահավետ է հայտնվել կոբալտի օկտաէդրի գագաթում, 2) կոբալտի ատոմները զբաղեցնում են երկու իրար մոտիկ գտնվող անագի ատոմների տեղը և 3) բարձր լեգիրացման դեպքում բյուրեղի կարգավորվածությունը նվազում է: Մակերևույթի կառուցվածքները 12.5 և 18.75 % լեգիրացման դեպքում չենք քննարկի, ելնելով նախորդ գլխի երրորդ արդյունքից:

Հայտնի է, որ մակերևույթը անկայուն միջավայր է համարվում, քանի որ նրա կազմավորման էներգիան միշտ դրական է: Հետևաբար, մակերևութային կառուցվածքներ փնտրելիս, անհրաժեշտ է հաշվի առնել, որ այն կախված է արտաքին պայմաններից: Ինչպես նշվել է

երրորդ գլխում՝ մակերևութային կառուցվածքը կլինի ամենակայունը, երբ նրա ազատ էներգիան կլինի նվազագույնը: Կոբալտով լեգիրացման դեպքում ազատ էներգիայի (46) բանաձև կընդունի հետևյալ տեսքը՝

$$E_{ազատ} = \frac{1}{N}\left[G(T,P,N_i) - N_{Sn}\mu_{Sn}(T,P) - N_O\mu_O(T,P) - N_{Co}\mu_{Co}(T,P)\right] \quad (61)$$

Որտեղ՝ μ_{Co} կոբալտի քիմիական պոտենցիալն է, N_{Co} մակերևույթում առկա կոբալտի ատոմների թիվը: Միջավայրի պայմանները փոփոխելու համար, հարկավոր է այս հավասարումը ներկայացնել միայն թթվածնի քիմպոտենցիալով: Անագի քիմպոտենցիալի կապը տրված է (49) հավասարումով: Ելնելով այդ պայմանից, երրորդ գլխում ցույց է տրվել, որ թթվածնի քիմպոտենցիալ պետք է փոփոխվի $-7.47 < \mu_o < -4.93$ էՎ միջակայքում: Կոբալտի քիմիական պոտենցիալը փոխարինելու համար, պետք է դրվի հետևյալ պայմանը՝

$$\mu_{Co} > \frac{1}{3}\left[g_{Co_3O_4} - 4\mu_O\right] \quad (62)$$

որը, սահմանափակում է մաքուր կոբալտի մետաղի առաջացումը մակերևույթին, այլ կերպ ասած, կոբալտի ատոմին էներգիապես ավելի շահավետ է լինելու կապհաստատել թթվածնի ատոմի հետ, քան այլ կոբալտի ատոմների հետ: Այստեղ, $g_{Co_3O_4}$-ն Co_3O_4 միացության տարրական բջջի էներգիան է՝ -47.37 էՎ, հաշված ԽՖՏ-ի միջոցով: Թթվածնի հետ փոխազդելիս կոբալտը կարող է առաջացնել և CoO և Co_3O_4, սակայն ըստ մեր հաշվարկների և [138], Co_3O_4 –ի ազատ էներգիան ավելի քիչ է, և նրա կառուցվածքը ավելի մոտ է անագի երկօքսիդի կառուցվածքին՝ նրանում առկա են ինչպես օկտաէդրեր, այնպես էլ տետրաէդրեր:

Օգտագործելով (62) և (49) պայմանները, (61) հավասարումը կարող ենք գրել հետևյալ կերպ՝

$$E_{ազատ} = \frac{1}{N}\left[G(T,P,N_i) - \left\{N_{Sn}g_{SnO_2}(T,P) + N_{Co}g_{Co_3O_4}(T,P)/3\right\} + \mu_O(T,P)\left\{2N_{Sn} + \frac{4}{3}N_{Co} - N_O\right\}\right] \quad (63)$$

Օգտագործելով (62) պայմանը, կարող ենք գրել թթվածնի քիմիական պոտենցիալի նվազագույն արժեքը, որի դեպքում կոբալտը և թթվածինը կփոխազդեն՝

$$min(\mu_O) = \frac{1}{4}\left[g_{CoO_2}(T,P) - 3g_{Co}(T,P)\right] \quad (64)$$

Հաշվի առնելով այս և թթվածնի քիմիական պոտենցիալի վերին սահմանը (52), կարող ենք գրել փոփոխության միջակայքը՝

$$min(\mu_O) \leq \mu_O(T,P) \leq max(\mu_O) \quad (65)$$

$$\frac{1}{4}\left[g_{CoO_2}(T,P) - 3g_{Co}(T,P)\right] \leq \mu_O(T,P) \leq \frac{1}{2}E_{O_2} \quad (66)$$

$$\frac{1}{4}\left[\Delta G_f(T,P) + 4\cdot\frac{1}{2}E_{O_2}\right] \leq \mu_O(T,P) \leq \frac{1}{2}E_{O_2} \quad (67)$$

$$\frac{1}{4}\Delta G_f(T,P) \leq \mu_O(T,P) - \frac{1}{2}E_{O_2} \leq 0 \quad (68)$$

Այստեղ՝ $\Delta G_f(T,P)$-ն Co_3O_4-ի ատոմիզացիայի էներգիան է.

$$\Delta G_f(T,P) = g_{Co_3O_4}(T,P) - g_{Co}(T,P) - E_{O_2}$$

Տեղադրելով թվային արժեքները (68) և(57) պայմաններում կստանանք՝

$$-7.47 < \mu_O^{Sn} < -4.93 \quad (69)$$

$$-6.54 < \mu_O^{Co} < -4.93 \quad (70)$$

Այս արժեքներից հետևում է, որ $-7.47 < \mu_O < -6{,}54$ էՎ միջակայքում կոբալտի ատոմները կսկսեն կապ հաստատել միմյանց հետ, առաջացնելով մակերևույթին մետաղ, իսկ անագը դեռ կգտնվի օքսիդացված վիճակում: Այդ պատճառով, որպես թթվածնի քիմպոտենցիալի փոփոխության միջակայք կվերցնենք $-6.54 < \mu_O < -4.93$ էՎ, որտեղ և անագը և կոբալտը օքսիդացված են:

Գտնելով այդ միջակայքում նվազագույն ազատ էներգիայով մակերևույթը, կգտնենք ամենակայուն մակերևութային կառուցվածքը:

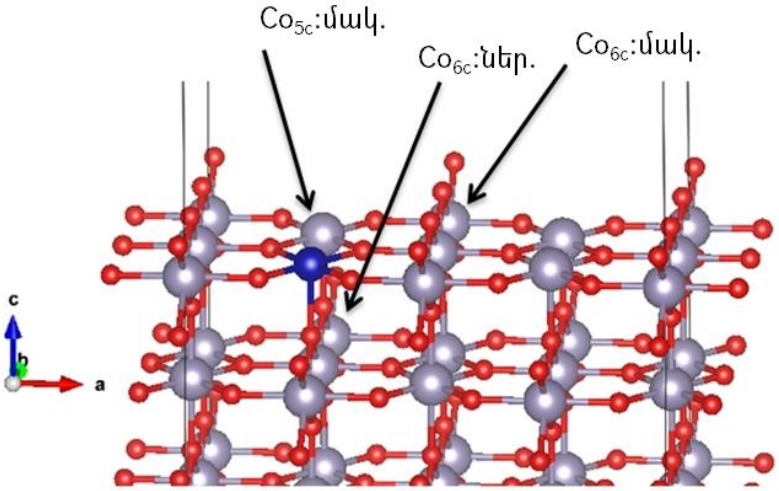
Ազատ էներգիան հաշվելու համար, օգտվել ենք VASP ծրագրից: Այս հաշվարկի պարամետրերը համընկնում են ծավալային նյութի պարամետրերի հետ, միակ տարբերությունը կազմում է k կետերի ցանցի չափը՝ 3x3x1:

4.4.2 Կոբալտով լեգիրացված (110) մակերևույթի կառուցվածքը

Հետազոտության ընթացքում, որպես մակերևույթի ուղղություն ընտրել ենք (110), քանի որ այն ամենակայունն է: Ինչպես ծավալային նյութում, այնպես էլ մակերևույթի բջջում վերցրել ենք անագի 32 ատոմ և թթվածնի 64 ատոմ:Վակուումի չափը կազմում է 20Å:

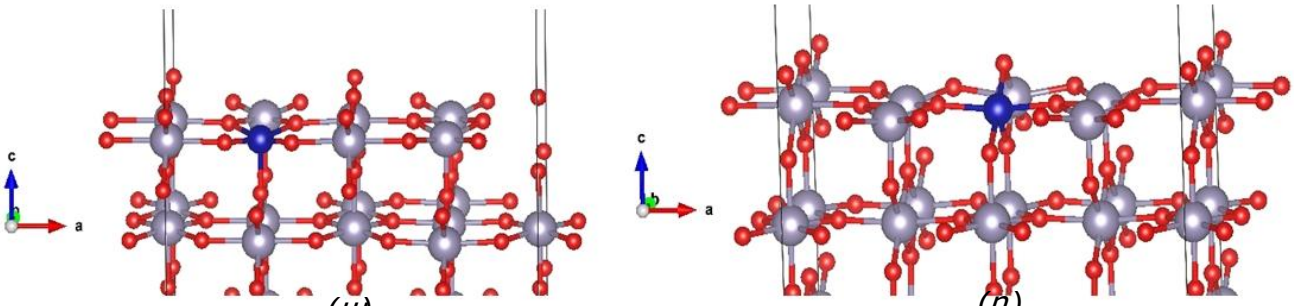
Լեգիրացման ժամանակ, կոբալտի ատոմը կարող է գրավել մակերևույթին կամ բջջի ներսում գտնվող անագի ատոմի տեղը: Մակերևույթին կոբալտը կարող է գրավել երկու տարբեր տեղեր՝

կամրջային դիրքում, որում անագը շրջապատված է 6 թթվածնի ատոմներով, և ենթաշերտային դիրքում, որում անագը շրջապատված է 5 թթվածնի ատոմներով (Նկ. 49): Ելնելով, նախորդ բաժնի արդյունքներից, որպես թթվածնի վականսիա կվերցնենք կոբալտին մոտ գտնվող թթվածինների տեղերից մեկը: Քանի որ, մակերևույթը համարվում է անկայուն ծավալային նյութի համեմատ, ապա մենք կդիտարկենք, որ մեկ կոբալտի շուրջ կարող է առաջանալ 0-ից 2 հատ վականսիա: Ինչպես հայտնի է SnO_2 –ի (110) մակերևույթը ունի երկու ռեկոնստրուկցիա, փոքր քիմիական պոտենցիալների դեպքում՝, այն ընդունում է Նկ. 25(բ) կառուցվածքը: Հետևաբար, անհրաժեշտ է դիտարկել այդ ռեկոնստրուկցիայով կառուցածքներ, որոնցում անագի ատոմները ևս փոխարինվել են կոբալտով:



Նկ. 49 Կոբալտի լեգիրացման հնարավոր տեղերը: ● կոբալտի, ● թթվածնի, ● անագի ատոմներ:

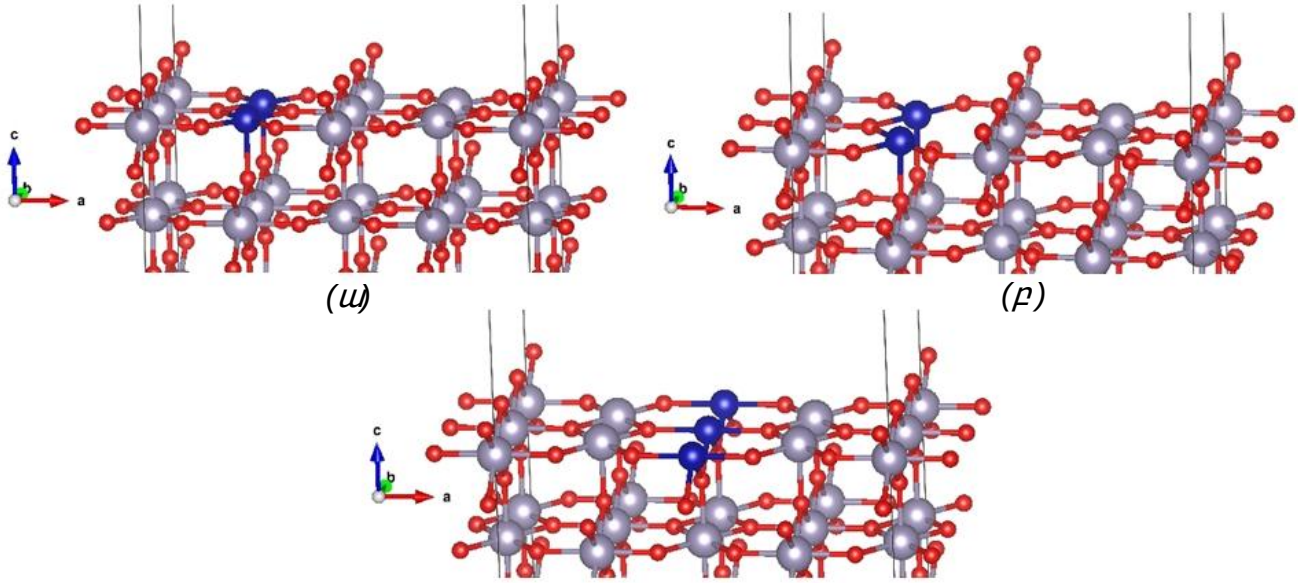
Ընդհանուր առմամբ 3.125 % և 6.25 % կոբալտով լեգիրացման դեպքով, դիտարկվել է 54 կառուցվածք, որոնք ընդհանրացված են հետևյալ նկարում՝



(ա) *(բ)*

Նկ. 50 3.125 % լեգիրացման դեպքում կառուցվածքը ա) առանց թթվածնի

վականսիայի բ) մեկ թթվածնի վականսիայով: ● կոբալտի, ● թթվածնի, ● անագի ատոմներ:



Նկ. 51 6.25 % լեգիրացման դեպքում կառուցվածքը ա) առանց թթվածնի վականսիայի բ) մեկ թթվածնի վականսիայով գ) երկու թթվածնի վականսիայով: ● կոբալտի, ● թթվածնի, ● անագի ատոմներ:

Հաշվարկների արդյունքները տրված են հետևյալ աղյուսակում՝

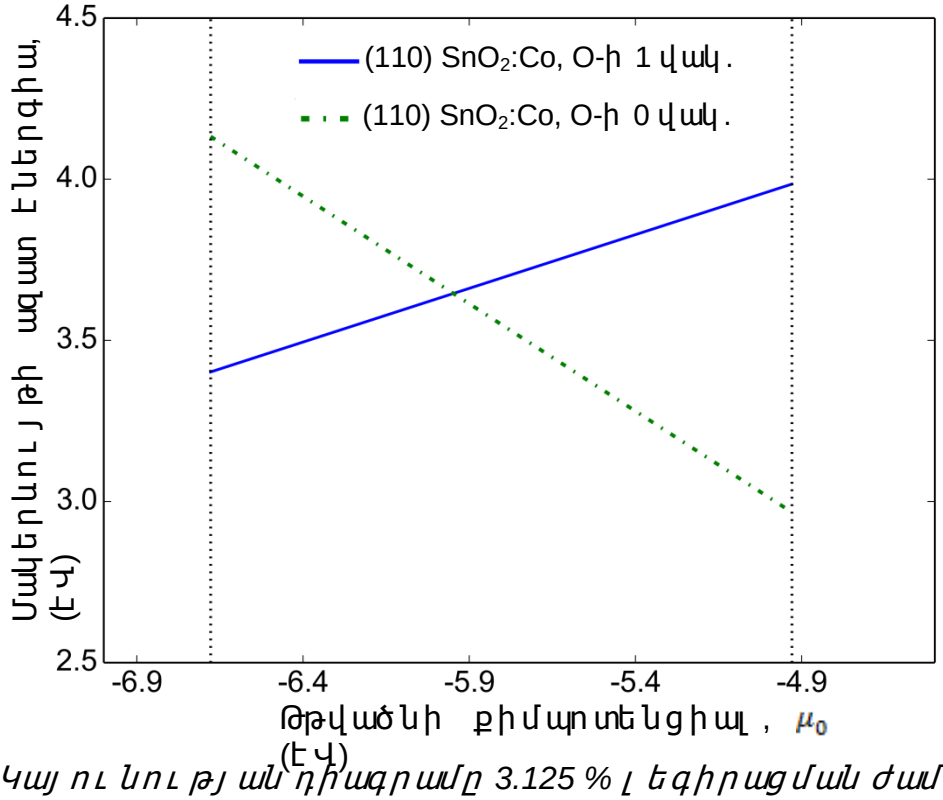
Աղյուսակ 15 3.125 և 6.25 % լեգիրացման դեպքում, տարբեր կառուցվածքների ընդհանուր էներգիան

3.125 % լեգիրացում		6.25 % լեգիրացում	
Բջջի ատոմների քանակը և դիրքը	E, էներգիք էՎ	Բջջի ատոմների քանակը և դիրքը	E, էներգիք էՎ
Sn31,Co1,O64	-611.390812	Sn30,Co2՝ Co_{5c}:մակ., O64	-607.575283
Sn31, Co1՝ Co_{6c}:մակ., O62՝ 2 վակ.	-598.188013	Sn30, Co2՝Co_{5c}:մակ., O62՝ 2 վակ.	-595.02702
Sn31,Co1՝ Co_{6c}:ներ., O64	-611.050631	Sn30, Co2՝, Co_{6c}:մակ., O62՝ 2 վակ. O_{2c}	-597.160283
Sn31, Co1՝ Co_{6c}:մակ., O63՝ 1 վակ.	-605.236083	Sn30, Co2՝ Co_{6c}:մակ., O62՝ 2 վակ. O_{2c} և O_{3c}	-595.096857
Sn31, Co1՝ Co_{5c}:մակ., O63՝ 1 վակ	-604.484237	Sn31, Co1՝ Co_{6c}:մակ., O62՝ 2 վակ. Co_{6c}:մակ.	-598.188013
Sn31, Co1՝ Co_{5c}:մակ., O63՝ 1 վակ. ներսում	-603.355887	Sn30, Co2՝ Co_{5c}:մակ., O62՝ 2 վակ. O_{2c}	-594.802895

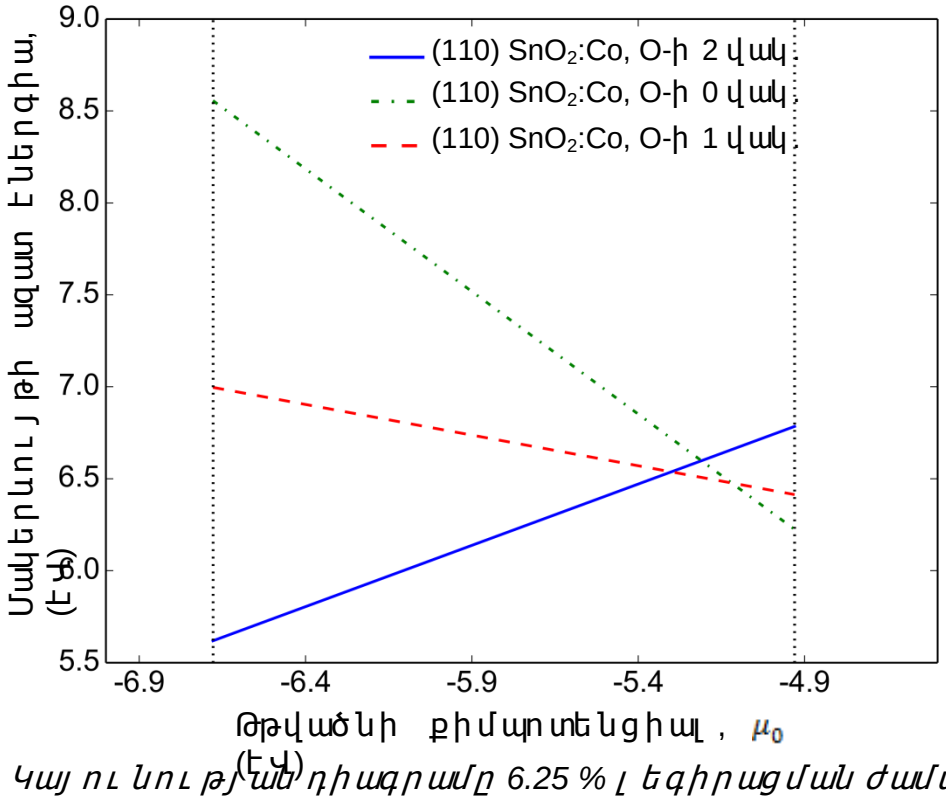
Sn31, Co1` $Co_{5c}$:մակ., O62` 2 վակ.	-596.94299	Sn30, Co2` $Co_{5c}$:մակ., O63` 1 վակ. O_{2c}	-602.3604

Օգտվելով, այս աղյուսակից և (63) հավասարումից, կառուցենք կայունության դիագրամը՝ մակերևույթի ազատ էներգիայի քիմիական պոտենցիալից կախումը (Նկ. 52 և Նկ 53): Լեգիրացման 3.125 %-ի համար կայունության դիագրամում (Նկ. 52), նվազագույն էներգիաներ ունեն երկու կառուցվածքներ: Թթվածնի քիմպոտենցիալի (-6;-4.93) միջակայքում, կայուն է վականսիա չունեցող մակերևույթը, որում կոբալտը գտնվում է ենթաշերտում: Սակայն, համեմատած ծավալային նյութում լեգիրացված կոբալտի հետ, այն նույնպես շրջապատված է 5 թթվածնի ատոմներով: Քիմպոտենցիալի (-6.74;-6) միջակայքի կայուն կառուցվածքում կոբալտը գտնվում է կամրջային դիրքում, իսկ թթվածնի վականսիան վերին ենթաշերտի կամրջային թթվածնի դիրքում: Այսպով, թթվածնի քիմպոտենցիալի տարբեր արժեքների դեպքում, կոբալտով լեգիրացված մակերևույթը ունի տարբեր կառուցվածքեր:

Լեգիրացման 6.25 % դեպքում, կայունության դիագրամում (Նկ. 53) առկա են երեք կայուն կառուցվածքներ: Քիմպոտենցիալի (-5.1;-4.93) միջակայքում, կայուն է առանց թթվածնի վականսիայի (Նկ. 53 ա) կառուցվածքը (-5.3;-5.1) միջակայքում ՝ մեկ թթվածնով կառուցվածքը (Նկ. 53 բ), (-6.74;-5.3) միջակայքում ՝ երկու թթվածնով կառուցվածքը (Նկ. 51 գ):



Նկ. 52 Կայուն նույն դիագրամը 3.125 % լեգիրացման ժամանակ: Թթվածնի քիմպոտենցիալի (-6;-4.93) միջակայքում առանց վականսիաի կառուցվածքն է կայուն (կանաչ, SnO_2:Co, O-ի 0 վակ.), իսկ (-6.74;-6)՝ մեկ վականսիայով կառուցվածքը (կապույտ, SnO_2:Co, O-ի 1 վակ.):



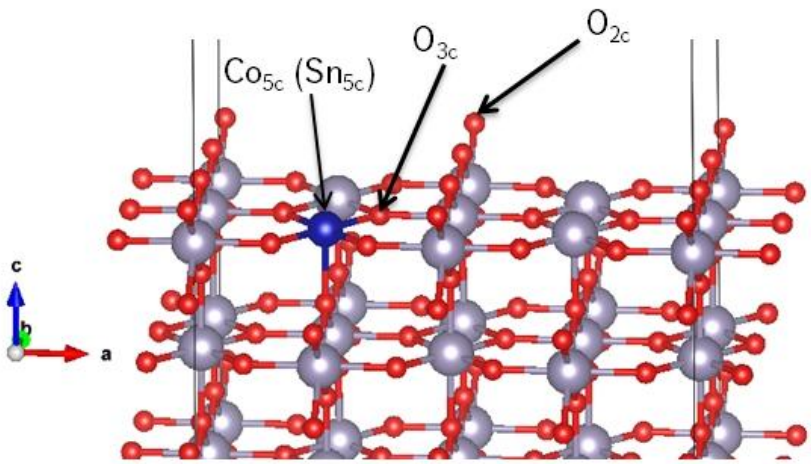
Նկ. 53 Կայուն նույն դիագրամը 6.25 % լեգիրացման ժամանակ: Թթվածնի քիմպոտենցիալի (-5.1;-4.93) միջակայքում առանց վականսիաի կառուցվածքն է կայուն (կանաչ, SnO_2:Co, O-ի 0 վակ.), (-5.3;-5.1)՝ մեկ վականսիայով կառուցվածքը (կարմիր, SnO_2:Co, O-ի 1 վակ.), իսկ (-6.74;-5.3)՝ երկու վականսիայով կառուցվածքը (կապույտ, SnO_2:Co, O-ի 2 վակ.):

4.5 Ջրածնի մոլեկուլի ադսորբցիան կոբալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդի մակերևույթի վրա

Ինչպես արդեն հայտնի է, լեգիրացման ցածր (ատոմական) տոկոսայնության դեպքում SnO_2-ի հիման վրա պատրաստած սենսորի զգայունությունը աճում է որոշ գազերի՝ օզոնի և ջրածնի նկատմամբ [62]: Սակայն անհայտ է մնում զգայունության բարձրացման պատճառը: Այս խնդիրը լուծելու համար անհրաժեշտ է հասկանալ ատոմային չափերում տեղի ունեցող երևույթները:

Օգտագործելով նախորդ բաժնում ստացած կոբալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդի մակերևույթների կառուցվածքները, հնարավոր է դառնում տեսականորեն ուսումնասիրել ջրածնի մոլեկուլների ադսորբցիայի երևույթը և բացահայտել զգայունության բարձրացման պատճառը:

Պարզության համար դիտարկենք չլեգիրացված ստեխիոմետրիկ մակերևույթը և 3.125% լեգիրացված անագի երկօքսիդի մակերևույթը, երբ այն գտնվում է թթվածնի բարձր քիմիական պոտենցիալով արտաքին պայմաններում: Այս մակերևույթների վրա ադսորբցիոն կենտրոնները ցույց են տված Նկ. 54: Երկու դեպքում էլ այդ կենտրոններն նույն են՝ O_{2c},O_{3c} և $Co_{5c}(Sn_{5c})$: Այդ կենտրոնների հետ ջրածնի մոլեկուլը կարող է փոխազդել տարբեր կոնֆիգուրացիաներով՝ հորիզոնական (h) և ուղղահայաց (v): Ուղղահայացի դեպքում ջրածինը մակերևույթի նկատմամբ ուղղահայաց դիրքով է մոտենում, իսկ հորիզոնականի դեպքում՝ հորիզոնական: Ընդհանուր առմամբ հաշվարկվել է 30 հատ ադսորբցիոն կառուցվածք, որոնք ամփոփված են (Աղյուսակ 16):



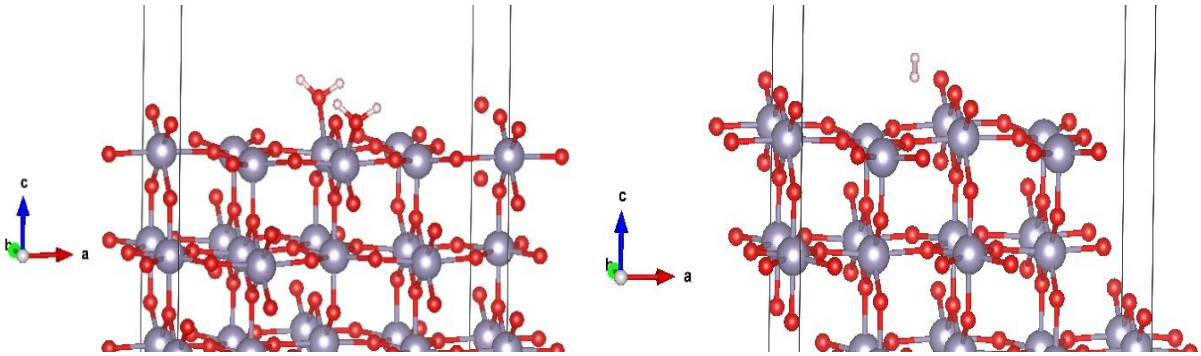
Նկ. 54 Ջրածնի ադսորբցիայի կենտրոնները լեգիրցված անագի երկօքսիդի դեպքում: Այս կենտրոնները համընկնում են չլեգիրացվածի հետ: ● կոբալտի, ● թթվածնի, ● անագի ատոմներ:

Չլեգիրացված մակերևույթի դեպքում, մեր կատարած հաշվարկները համընկնում են գրականության տվյալներին [115], ըստ որի ջրածինը կարող է մակերևույթից պոկել թթվածին առաջացնելով ջրի մոլեկուլ, թողնելով մակերևույթին 1.3 էլեկտրոն: Մնացած ադսորբցիոն կենտրոններում լիցքի փոխանակում գրեթե տեղի չի ունենում (Նկ. 55):

Աղյուսակ 16 Ջրածնի ադսորբցիայի արդյունքները չլեգիրված SnO_2 դեպքում

Ադսորբցիայի կենտրոնները	**Ադսորբցիայի էներգ., հեռավորությունները, Բեյդերի լիցքերը**		
	E_{ads}(eV)	***H_2 հեռ. մակերևույթից (Å)***	***Լիցքի տեղ. մակերևույթ (e)***
O_{2c} (h)	-0.308	2	1.3
O_{2c}(v)	0.029	2.58	0.0
Sn_{5c}(h)	-0.099	3	0.04

Ադսորբցիայի կենտրոնները	Ադսորբցիայի էներգ., հեռավորությունները, Բեյդերի լիցքերը		
	E_{ads}(eV)	H_2 հեռ. մակերևույթից (Å)	Լիցքի տեղ. Մակերևույթ (e)
Sn_{5c} (v)	0.006	2.2	0.0
O_{3c}(v)	0.049	2	0.0
$2O_{2c}$	0.45	1.8	0.0



(ա) (բ)

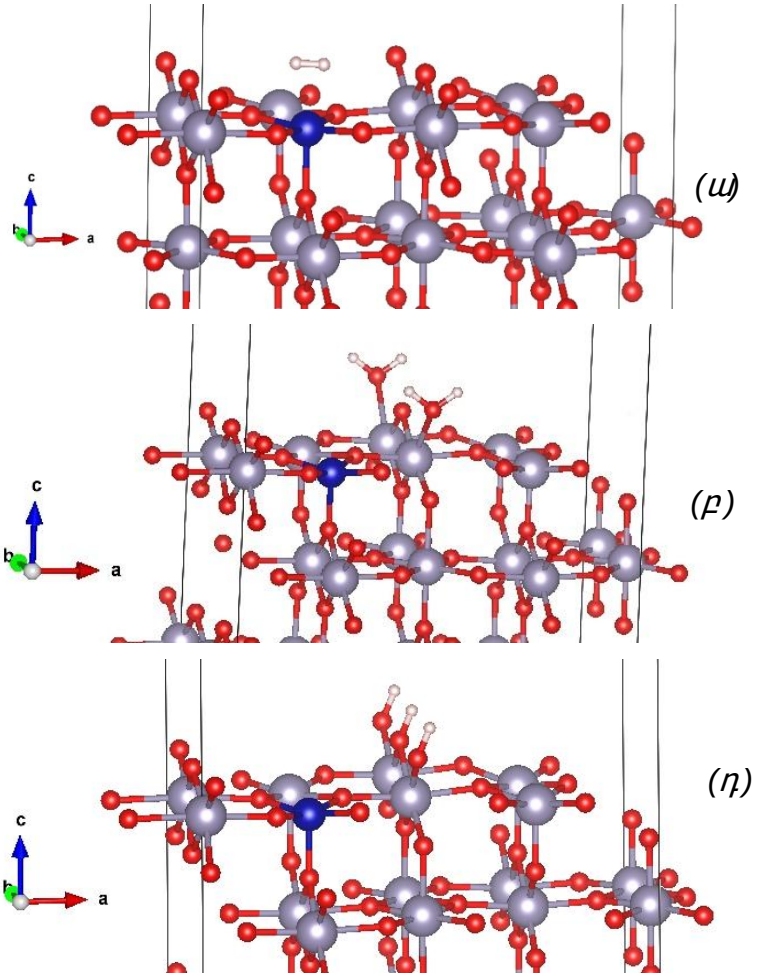
Նկ. 55 Ջրածնի ադսորբցիան SnO_2 մակերևույթին: ա) ջրի առաջացումը O_{2c} (h) կենտրոնում բ) ադսորբցիան Sn_{5c} (h) կենտրոնում և հորիզոնական դիրքով մոտենալուց հետո շրջված ուղղահայաց դիրքը: ջրածնի, թթվածնի, անագի ատոմներ:

Լեգիրացման դեպքում, ջրածնի ատոմը կարող է ոչ միայն առաջացնել ջրի մոլեկուլ փոխազդելով մեկ O_{2c} կենտրոնի հետ, այլ նաև առաջացնել հիդրոքսիլ խմբեր, երբ փոխազդեցության մեջ է մտնում հարևան երկու O_{2c} կենտրոնների հետ ($2O_{2c}$): Ադսորբցիայի արդյունքում կայուն կառուցվածքները տրված են Նկ.56 –ում: Մոլեկուլից դեպքի մակերևույթ լիցքերի քանակը ավելի շատ է քան չլեգիրացված դեպքում (Աղյուսակ 17), ինչը նշանակում է, որ կոբալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդի զգայունությունը կունենա ավելի բարձր զգայունություն, քան չլեգիրացվածինը:

Աղյուսակ 17 Ջրածնի ադսորբցիայի արդյունքները կոբալտով լեգիրված SnO_2 դեպքում

Ադսորբցիայի	Ադսորբցիայի էներգ., հեռավորությունները, Բեյդերի լիցքերը

կենտրոնները	E_{ads}(eV)	H_2 հեռ. մակերևույթից (Å)	Լիցքի տեղ. մակերևույթ (e)
O_{2c} (h)	-2.239	2	1.31
O_{2c}(v)	0.343	2.58	0.0
Co_{5c}(h)	-0.282	1.7	0.09
Co_{5c} (v)	0.095	2.2	0.0
O_{3c}(v)	0.113	2	0.0
$2O_{2c}$	-3.466	0.98	1.2



Նկ. 56 Ջրածնի ադսորբցիան լեգիրացված SnO_2 մակերևույթին: ա) ադսորբցիան Co_{5c}(h) կենտրոնում բ) ջրի առաջացումը O_{2c} կենտրոնում O_{2c} (h) գ) հիդրոքսիլ խմբի առաջացումը $2O_{2c}$: կոբալտի, ջրածնի, թթվածնի, անագի ատոմներ:

4.6 Եզրակացություններ

Այս գլխի նպատակն էր, ուսումնասիրել կոբալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդի կառուցվածքը, որը մեծ ազդեցություն է

թողնում սենսորների զգայունության վրա: Փորձնական աշխատանքներից հայտնի է, որ կոբալտը գրավում է անագի ատոմի տեղը և լրացուցիչ թթվածնի վականսիա է առաջացնում: Սակայն, անհայտ էր մնում, լեգիրացված բյուրեղի բջջի կառուցվածքը: Խտության ֆունկցիանալ տեսության, էմպիրիկ ուժային դաշտերի և էվոլյուցիոն ալգորիթմի օգտագործման շնորհիվ, պարզվել է՝

1. Էներգիապես շահավետ է, որ թթվածնի վականսիան առաջանա կոբալտի մոտ գտնվող թթվածնի տեղում՝ նույն օկտաէդրի գագաթին:
2. 6.25 % (ատոմային տոկոսների) լեգիրացման դեպքում, կոբալտի ատոմների համար շահավետ է զբաղեցնել հարևան անագի ատոմների տեղերը:
3. 12.5 և 18.75 % լեգիրացման դեպքում անագի երկօքսիդի բյուրեղի ատոմների կարգավորվածությունը նվազում է, ինչով պայմանավորված է սենսորի պարամետրերի վատացումը:

Ուսումնասիրվել է նաև (110) մակերևույթի կառուցվածքը 3.125 % և 6.25 % կոբալտով լեգիրացման դեպքերում և պարզվել է՝

1. Արտաքին միջավայրի տարբեր պայմաններում՝ քիմիական պոտենցիալի (-6.74;-4.93) միջակայքում, մակերևույթի կառուցվածքը փոխվում է: Ցածր քիմիական պոտենցիալների դեպքում թթվածնի վականսիաները շատանում են, այսինքն մակերևույթը աղքատանում է թթվածնից:
2. 3.125 % լեգիրացման դեպքում, մակերևույթը ավելի զգայուն է ջրածնի մոլեկուլի նկատմամբ, քան չլեգիրացված մակերևույթը:

ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԵԶՐԱՀԱՆԳՈՒՄՆԵՐ

Ստորև ներկայացված են ատենախոսության արդյունքներից բխող հիմնական եզրակացությունները.

1) (110) և (100) մակերևույթների վրա CO մոլեկուլի ադսորբցիայի հետևանքով առաջանում է ածխածնի երկօքսիդի մոլեկուլ՝ CO_2, ինչը համապատասխանում է Մարս-վան Կռեվելենի մեխանիզմին: Այս պրոցեսը հաստատվում է նաև փորձարարական և տեսական այլ աշխատանքներում և ապացուցում է մեր կատարած հաշվարկների ճշգրտությունը:
2) (101) մակերևույթի վրա ադսորբցիան չի ենթարկվում Մարս-վան Կռեվելենի մեխանիզմին, քանի որ CO մոլեկուլը փոխազդելով մակերևույթի հետ մնում է կապված և չի առաջացնում CO_2 մոլեկուլ:
3) (001) մակերևույթի վրա ադսորբցիան նույնպես չի ենթարկվում Մարս-վան Կռեվելնի մեխանիզմին: ML=0.5 դեպքում CO մնում է կապված և տալիս է մակերևույթին 2 էլեկտրոն: ML=1 դեպքում, միայն մեկ CO գազի մոլեկուլն է կապվում մակերևույթին, իսկ երկրոդը մոլեկուլը չի փոխանակում էլեկտրոն՝ մնալով 2.7Å հեռավորության վրա մակերևույթից:
4) (101) և (001) մակերևույթները կարող են հանդիսանալ ավելի զգայուն նյութ սենսորների համար, քանի որ նրանց ռեակտիվությունը CO գազի նկատմամբ բարձր է, քան (110) և (100) մակերևույթներինը:
5) Ջրի գոլորշիների մոլեկուլների համար ավելի էներգիապես շահավետ է տարրալուծվել ադսորբցիայի ժամանակ, քան ադսորբացվել որպես մեկ ամբողջ մոլեկուլ: Այս պնդումը տեղի ունի բոլոր մակերևույթների համար: Խտության ֆունկցիոնալ տեսության հաշվարկների միջոցով գտնվել է ամենակայուն կառուցվածքը միջավայրի տարբեր պայմանների դեպքում: Ամեն մակերևույթի համար կառուցվել է կայունության դիագրամ:
6) Էներգիապես շահավետ է, որ թթվածնի վականսիան առաջանա կոբալտի մոտ գտնվող թթվածնի տեղում՝ նույն օկտաէդրի գագաթին:
7) 6.25 % լեգիրացման դեպքում, կոբալտի ատոմների համար էներգիապես շահավետ է զբաղեցնել հարևան անագի ատոմների տեղերը:
8) 12.5 և 18.75 ատոմային % լեգիրացման դեպքում անագի

երկօքսիդի բյուրեղի ատոմների կարգավորվածությունը նվազում է, ինչով պայմանավորված է սենսորի պարամետրերի վատացումը:

9) Արտաքին միջավայրի տարբեր պայմաններում, մակերևույթի կառուցվածքը փոխվում է: Ցածր քիմիական պոտենցիալների դեպքում թթվածնի վականսիաները շատանում են, այսինքն մակերևույթը աղքատանում է թթվածնից:
10) 3.125 ատոմային % լեգիրացման դեպքում, մակերևույթը ավելի զգայուն է ջրածնի մոլեկուլի նկատմամբ, քան չլեգիրացված մակերևույթը:

ՇՆՈՐՀԱԿԱԼԱԿԱՆ ԽՈՍՔ

Խորին շնորհակալություն եմ հայտնում իմ գիտական ղեկավարին՝ ՀՀ ԳԱԱ ակադեմիկոս Վլադիմիր Հարությունյանին, ատենախոսության կատարման ընթացքում անգնահատելի օգնության

և աջակցության համար:

Շնորհակալություն եմ հայտնում պրոֆեսոր Արտեմ Օգանովին, Սկոլկովոյի տեխնոլոգիական և գիտահետազոտական ինստիտուտում վերապատրաստման համար, ինչպես նաև Մոսկվայի ֆիզիկատեխնիկական ինստիտուտի սուպերհամակարգչից օգտվելու համար:

Երախտապարտ եմ ՀՀ Գիտությունների ակադեմիայից և ակադեմիկոս Յու.Հ. Շուքուրյանից, ակադեմիայի հաշվողական մեքենաներից օգտվելու թույլտվության համար:

Շնորհակալություն եմ հայտնում ԵՊՀ «Կիսահաղորդիչների ֆիզիկայի և միկրոէլեկտրոնիկայի» ամբիոնի, «Կիսահաղորդչային սարքերի և նանոտեխնոլոգիաների կենտրոնի» ողջ անձնակազմին բազմակողմանի օգնության համար:

Երախտապարտ եմ NATO –ի SfP-984597 գրանտին մասնակցելու և աջակցություն ստանալու համար:

Շնորհակալություն եմ հայտնում գիտաշխատողներ Արտակ Սայունցին, Լիլիթ Երանյանին բազմակողմանի օգնության համար: Ինչպես նաև շնորակալություն եմ հայտնում Սկոլկովայի գիտաշխատող Ալեկսադր Կվաշնինին, ընկերոջս՝ Դավիթ Ղազարյանին: Իմ առանձնակի շնորհակալությունն եմ հայտնում Ալվարդ Սարգսյանին ատենախոսությունը սրբագրելու համար:

ՏՊԱԳՐՎԱԾ ԱՇԽԱՏԱՆՔՆԵՐԻ ՑՈՒՑԱԿ

1) H. Zakaryan, Adsorption of the H and H_2O on SnO_2 Surfaces in an O_2 Environment: Density Functional Theory Study, Armenian Journal of Physics, 9, 4, 283–293, 2016

2) H. Zakaryan, V. Aroutiounian, Ab Initio Investigation of CO Gas Sensing Mechanism on SnO_2 Surfaces. ALLSENSORS 2017 : The Second International Conference on Advances in Sensors, Actuators, Metering and Sensing, 50–55, 2017

3) А.А. Закарян, В.М. Арутюнян. Исследование структуры и дефектов легированного

кобальтом диоксида олова: теория функциональной плотности и эмпирические силовые потенциалы. Известия НАН РА Физика, 52, 3, 312-320 (2017)

4) Hayk Zakaryan, Vladimir Aroutiounian. CO Gas Adsorption on SnO2 Surfaces: Density Functional Theory Study. Sensors and Transducers. 212, 5, 50-56, 2017

5) H.A. Zakaryan, Adsorption of co molecules on SnO_2 (110),(100),(101),(001) surface orientations: density functional theory study, in: Procedeings 11th Int. Conf. Semicond. Micro- Nanoelelctronics, 88–91, Yerevan, 2017

6) V.M. Aroutiounian, H.A. Zakaryan, Adsorption of CO gas molecules on SnO_2 surfaces, Int.Sci. J. of Alternative Energy and Ecology, 13–15, 91-99 (2017)

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

[1] J. Fraden, Handbook of Modern Sensors, Springer International Publishing, 2016. doi:10.1007/978-3-319-19303-8.

[2] F.-G. Banica, Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, 2012.

[3] R. Jaaniso, O.K. Tan, Semiconductor Gas Sensors, 1st ed., Woodhead Publishing, 2013.

[4] V. Aroutiounian, Metal oxide hydrogen, oxygen, and carbon monoxide sensors for hydrogen setups and cells, Int. J. Hydrog. Energy. 32 (2007) 1145–1158. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.01.004.

[5] A.Z. Adamyan, Z.N. Adamyan, V.M. Aroutiounian, Study of sensitivity and response kinetics changes for SnO2 thin-film hydrogen sensors, Int. J. Hydrog. Energy. 34 (2009) 8438–8443. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.08.001.

[6] V. Aroutiounian, Hydrogen Sensors, in: Encycl. Nanosci. Nanotechnol., CRC Press, 2012: pp. 1–10.

[7] A. Adamyan, Z. Adamyan, V. Aroutiounian, A. Arakelyan, K. Touryan, J. Turner, Sol–gel derived thin-film semiconductor hydrogen gas sensor, Int. J. Hydrog. Energy. 32 (2007) 4101–4108. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.03.043.

[8] S. Gong, J. Liu, J. Xia, L. Quan, H. Liu, D. Zhou, Gas sensing characteristics of SnO2 thin films and analyses of sensor response by the gas diffusion theory, Mater. Sci. Eng. B. 164 (2009) 85–90. doi:10.1016/j.mseb.2009.07.008.
[9] V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, G.E. Shahnazaryan, Metal oxide photoelectrodes for hydrogen generation using solar radiation-driven water splitting, Sol. Energy. 78 (2005) 581–592. doi:10.1016/j.solener.2004.02.002.
[10] V.M. Aroutiounian, Physical properties of semiconductors-electrolyte boundary, Phys. Sci. 158 (1989) 255–291.
[11] V. Aroutiounian, Use of Metaloxide, Porous Silicon and Carbon Nanotube Gas Sensors for Safety and Security, in: A. Vaseashta, S. Khudaverdyan (Eds.), Adv. Sens. Saf. Secur., Springer Netherlands, Dordrecht, 2013: pp. 105–124. doi:10.1007/978-94-007-7003-4_9.
[12] M. Batzill, U. Diebold, The surface and materials science of tin oxide, Prog. Surf. Sci. 79 (2005) 47–154. doi:10.1016/j.progsurf.2005.09.002.
[13] J. Hafner, Ab-initio simulations of materials using VASP: density-functional theory and beyond, J. Comput. Chem. 29 (2008) 2044–2078. doi:10.1002/jcc.21057.
[14] P. Kofstad, Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, John Wiley & Sons Inc, New York, 1972.
[15] A.K. Singh, A. Janotti, M. Scheffler, C.G. Van de Walle, Sources of Electrical Conductivity in SnO 2, Phys. Rev. Lett. 101 (2008). doi:10.1103/PhysRevLett.101.055502.
[16] K.G. Godinho, A. Walsh, G.W. Watson, Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO2, J. Phys. Chem. C. 113 (2008) 439–448.
[17] C. Xu, Y. Jiang, D. Yi, S. Sun, Z. Yu, Environment-dependent surface structures and stabilities of SnO2 from the first principles, J. Appl. Phys. 111 (2012) 063504. doi:10.1063/1.3694033.
[18] M. Batzill, A.M. Chaka, U. Diebold, Surface oxygen chemistry of a gas-sensing material: SnO2 (101), Europhys. Lett. EPL. 65 (2004) 61–67. doi:10.1209/epl/i2003-10044-0.
[19] T.G.. Maffeı¨s, G.. Owen, M.. Penny, T.K.. Starke, S.. Clark, H. Ferkel, S.. Wilks, Nano-crystalline SnO2 gas sensor response to O2 and CH4 at elevated temperature investigated by XPS, Surf. Sci. 520 (2002) 29–34. doi:10.1016/S0039-6028(02)02301-4.
[20] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama, Interactions of tin oxide surface with O2, H2O AND H2, Surf. Sci. 86 (1979) 335–344. doi:10.1016/0039-6028(79)90411-4.
[21] G. Shen, R. Casanova, G. Thornton, Interaction of O2 with SnO2(110)1 × 1 and 4 × 1, Vacuum. 43 (1992) 1129–1131. doi:10.1016/0042-207X(92)90350-6.
[22] M.A. Barteau, Organic Reactions at Well-Defined Oxide Surfaces, Chem. Rev. 96 (1996) 1413–1430. doi:10.1021/cr950222t.
[23] N. Sergent, P. Gélin, L. Périer-Camby, H. Praliaud, G. Thomas, FTIR study of low-temperature CO adsorption on high surface area tin oxide: Probing Lewis and Brønsted acidity, Phys Chem Chem Phys. 4 (2002) 4802–4808. doi:10.1039/B206336K.
[24] V. Kovalenko, A. Zhukova, M. Rumyantseva, A. Gaskov, V. Yushchenko, I. Ivanova, T. Pagnier, Surface chemistry of nanocrystalline SnO2: Effect of thermal treatment and additives, Sens. Actuators B Chem. 126 (2007) 52–55. doi:10.1016/j.snb.2006.10.047.
[25] M. Batzill, K. Katsiev, J.M. Burst, U. Diebold, A.M. Chaka, B. Delley, Gas-phase-dependent properties of Sn O 2 (110), (100), and (101) single-crystal surfaces: Structure, composition, and electronic properties, Phys. Rev. B. 72 (2005). doi:10.1103/PhysRevB.72.165414.

[26] D.F. Cox, T.B. Fryberger, S. Semancik, Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO 2 (110)- 1×1 surface, Phys. Rev. B. 38 (1988) 2072–2083. doi:10.1103/PhysRevB.38.2072.
[27] F.H. Jones, R. Dixon, J.S. Foord, R.G. Egdell, J.B. Pethica, The surface structure of SnO2(110)(4 × 1) revealed by scanning tunneling microscopy, Surf. Sci. 376 (1997) 367–373. doi:10.1016/S0039-6028(96)01327-1.
[28] J.-M. Themlin, J.-M. Gilles, R.L. Johnson, Oxygen 2s spectroscopy of tin oxides with synchrotron radiation-induced photoemission, J. Phys. IV. 04 (1994) C9-183-C9-186. doi:10.1051/jp4:1994931.
[29] K. Reimann, M. Steube, Experimental determination of the electronic band structure of SnO2, Solid State Commun. 105 (1998) 649–652. doi:10.1016/S0038-1098(97)10151-X.
[30] I. Manassidis, J. Goniakowski, L.N. Kantorovich, M.J. Gillan, The structure of the stoichiometric and reduced SnO2(110) surface, Surf. Sci. 339 (1995) 258–271. doi:10.1016/0039-6028(95)00677-X.
[31] M.A. Mäki-Jaskari, T.T. Rantala, Theoretical study of oxygen-deficient SnO 2 (110) surfaces, Phys. Rev. B. 65 (2002). doi:10.1103/PhysRevB.65.245428.
[32] D.F. Cox, T.B. Fryberger, J.W. Erickson, S. Semancik, Summary Abstract: Surface properties of clean and gas-dosed SnO2 (110), J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films. 5 (1987) 1170–1171. doi:10.1116/1.574629.
[33] R.G. Egdell, J. Rebane, T.J. Walker, D.S.L. Law, Competition between initial- and final-state effects in valence- and core-level x-ray photoemission of Sb-doped SnO 2, Phys. Rev. B. 59 (1999) 1792–1799. doi:10.1103/PhysRevB.59.1792.
[34] M. Sinner-Hettenbach, M. Göthelid, T. Weiß, N. Barsan, U. Weimar, H. von Schenck, L. Giovanelli, G. Le Lay, Electronic structure of SnO2(1 1 0)-4×1 and sputtered SnO2(1 1 0) revealed by resonant photoemission, Surf. Sci. 499 (2002) 85–93. doi:10.1016/S0039-6028(01)01801-5.
[35] T.T. Rantala, T.S. Rantala, V. Lantto, Electronic structure of SnO2 (110) surface, Mater. Sci. Semicond. Process. 3 (2000) 103–107. doi:10.1016/S1369-8001(00)00021-4.
[36] M. Epifani, J.D. Prades, E. Comini, A. Cirera, P. Siciliano, G. Faglia, J.R. Morante, Chemoresistive sensing of light alkanes with SnO2 nanocrystals: a DFT-based insight, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 3634–3639. doi:10.1039/B820665A.
[37] T.T. Rantala, T.S. Rantala, V. Lantto, Surface relaxation of the (110) face of rutile SnO2, Surf. Sci. 420 (1999) 103–109. doi:10.1016/S0039-6028(98)00833-4.
[38] M.A. Mäki-Jaskari, T.T. Rantala, Band structure and optical parameters of the SnO2 (110) surface, Phys. Rev. B. 64 (2001) 075407. doi:10.1103/PhysRevB.64.075407.
[39] D.F. Cox, T.B. Fryberger, S. Semancik, Surface reconstructions of oxygen deficient SnO2(110), Surf. Sci. 224 (1989) 121–142. doi:10.1016/0039-6028(89)90905-9.
[40] J.M. Themlin, R. Sporken, J. Darville, R. Caudano, J.M. Gilles, R.L. Johnson, Resonant-photoemission study of SnO 2 : Cationic origin of the defect band-gap states, Phys. Rev. B. 42 (1990) 11914–11925. doi:10.1103/PhysRevB.42.11914.
[41] P. Mars, D.W. van Krevelen, Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts, Chem. Eng. Sci. 3 (1954) 41–59. doi:10.1016/S0009-2509(54)80005-4.
[42] I. Langmuir, The mechanism of the catalytic action of platinum in the reactions 2Co + O2= 2Co2 and 2H2+ O2= 2H2O, Trans. Faraday Soc. 17 (1922) 621–654. doi:10.1039/tf9221700621.
[43] C.C. Cheng, S.R. Lucas, H. Gutleben, W.J. Choyke, J.T. Yates, Atomic hydrogen-driven halogen extraction from silicon(100): Eley-Rideal surface kinetics, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 1249–1252. doi:10.1021/ja00030a020.
[44] Jun Tamaki, Masaki Nagaishi, Yasutake Teraoka, Norio Miura, Noboru Yamazoe,

Koji Moriya, Yuji Nakamura, Adsorption behavior of CO and interfering gases on SnO2, Surf. Sci. 221 (1989) 183–196. doi:10.1016/0039-6028(89)90574-8.
[45] M. Melle-Franco, G. Pacchioni, CO adsorption on SnO2(110): cluster and periodic ab initio calculations, Surf. Sci. 461 (2000) 54–66. doi:10.1016/S0039-6028(00)00528-8.
[46] X. Wang, J.S. Tian, Y.H. Zheng, X.L. Xu, W.M. Liu, X.Z. Fang, Tuning Al2O3 Surface with SnO2 to Prepare Improved Supports for Pd for CO Oxidation, ChemCatChem. 6 (2014) 1604–1611. doi:10.1002/cctc.201402052.
[47] V.V. Krivetskiy, M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, Chemical modification of nanocrystalline tin dioxide for selective gas sensors, Russ. Chem. Rev. 82 (2013) 917–941. doi:10.1070/RC2013v082n10ABEH004366.
[48] M. Melle-Franco, G. Pacchioni, A.V. Chadwick, Cluster and periodic ab initio calculations on the adsorption of CO2 on the SnO2(110) surface, Surf. Sci. 478 (2001) 25–34. doi:10.1016/S0039-6028(01)00948-7.
[49] I. Kocemba, J. Rynkowski, The influence of catalytic activity on the response of Pt/SnO2 gas sensors to carbon monoxide and hydrogen, Sens. Actuators B Chem. 155 (2011) 659–666. doi:10.1016/j.snb.2011.01.026.
[50] J.F. Boyle, K.A. Jones, The effects of CO, water vapor and surface temperature on the conductivity of a SnO2 gas sensor, J. Electron. Mater. 6 (1977) 717–733. doi:10.1007/BF02660346.
[51] M. Egashira, M. Nakashima, S. Kawasumi, T. Selyama, Temperature programmed desorption study of water adsorbed on metal oxides. 2. Tin oxide surfaces, J. Phys. Chem. 85 (1981) 4125–4130. doi:10.1021/j150626a034.
[52] G. Korotchenkov, V. Brynzari, S. Dmitriev, Electrical behavior of SnO2 thin films in humid atmosphere, Sens. Actuators B Chem. 54 (1999) 197–201. doi:10.1016/S0925-4005(99)00016-7.
[53] J. Goniakowski, M.J. Gillan, The adsorption of H2O on TiO2 and SnO2(110) studied by first-principles calculations, Surf. Sci. 350 (1996) 145–158. doi:10.1016/0039-6028(95)01252-4.
[54] P.J.D. Lindan, Water chemistry at the SnO2(110) surface: the role of inter-molecular interactions and surface geometry, Chem. Phys. Lett. 328 (2000) 325–329. doi:10.1016/S0009-2614(00)00963-5.
[55] P.J.D. Lindan, N.M. Harrison, M.J. Gillan, Mixed Dissociative and Molecular Adsorption of Water on the Rutile (110) Surface, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 762–765. doi:10.1103/PhysRevLett.80.762.
[56] S.P. Bates, Full-coverage adsorption of water on SnO2(): the stabilisation of the molecular species, Surf. Sci. 512 (2002) 29–36. doi:10.1016/S0039-6028(02)01506-6.
[57] V.A. Gercher, D.F. Cox, Water adsorption on stoichiometric and defective SnO2(110) surfaces, Surf. Sci. 322 (1995) 177–184. doi:10.1016/0039-6028(95)90028-4.
[58] S.C. Abrahams, R.L. Collin, W.N. Lipscomb, The crystal structure of hydrogen peroxide, Acta Crystallogr. 4 (1951) 15–20. doi:10.1107/S0365110X51000039.
[59] C.M. Lousada, A.J. Johansson, T. Brinck, M. Jonsson, Reactivity of metal oxide clusters with hydrogen peroxide and water – a DFT study evaluating the performance of different exchange–correlation functionals, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 5539. doi:10.1039/c3cp44559c.
[60] V. Viswanathan, H.A. Hansen, J.K. Nørskov, Selective Electrochemical Generation of Hydrogen Peroxide from Water Oxidation, J. Phys. Chem. Lett. 6 (2015) 4224–4228. doi:10.1021/acs.jpclett.5b02178.
[61] L. Gonzalez, O. M, M. Y., High-levelab initio versus DFT calculations on (H2O2)2 and H2O2-H2O complexes as prototypes of multiple hydrogen bond systems, J.

Comput. Chem. 18 (1997) 1124–1135. doi:10.1002/(SICI)1096-987X(19970715)18:9.
[62] G. Korotcenkov, I. Boris, V. Brinzari, S.H. Han, B.K. Cho, The role of doping effect on the response of SnO2-based thin film gas sensors: Analysis based on the results obtained for Co-doped SnO2 films deposited by spray pyrolysis, Sens. Actuators B Chem. 182 (2013) 112–124. doi:10.1016/j.snb.2013.02.103.
[63] V. Aroutiounian, V. Arakelyan, M. Aleksanyan, A. Sayunts, G. Shahnazaryan, P. Kacer, P. Picha, J.A. Kovarik, J. Pekarek, B. Joost, Hydrogen Peroxide Vapours Sensors Made From ZnO<La> and SnO2 <Co> Films, in: IARIA, 2017: pp. 36–38.
[64] Z. Adamyan, A. Sayunts, V. Aroutiounian, E. Khachaturyan, A. Adamyan, M. Vrnata, P. Fitl, J. Vlček, Study of Propylene Glycol and Dimethylformamide Vapors Sensors Based on MWCNTs/SnO2 Nanocomposites, in: IARIA, 2017: pp. 44–49.
[65] E. Zampiceni, E. Bontempi, G. Sberveglieri, L.E. Depero, Mo influence on SnO2 thin films properties, Thin Solid Films. 418 (2002) 16–20. doi:10.1016/S0040-6090(02)00580-1.
[66] I.K. Ball, P.G. Harrison, C. Bailey, F.J. Allison, D. Eyre, THE ROLE OF VANADIUM IN VANADIUM-PROMOTED TIN(IV) OXIDE CATALYSTS: AN FTIR, XRD AND EXAFS STUDY, Main Group Met. Chem. 22 (1999). doi:10.1515/MGMC.1999.22.10.617.
[67] Z. Ji, Z. He, Y. Song, K. Liu, Z. Ye, Fabrication and characterization of indium-doped p-type SnO2 thin films, J. Cryst. Growth. 259 (2003) 282–285. doi:10.1016/j.jcrysgro.2003.07.003.
[68] R.S. Niranjan, S.R. Sainkar, K. Vijayamohanan, I.S. Mulla, Ruthenium: tin oxide thin film as a highly selective hydrocarbon sensor, Sens. Actuators B Chem. 82 (2002) 82–88. doi:10.1016/S0925-4005(01)00994-7.
[69] M.-M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi, Electrical, optical and structural properties of Li-doped SnO2 transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis technique: a carrier-type conversion study, Semicond. Sci. Technol. 19 (2004) 764–769. doi:10.1088/0268-1242/19/6/019.
[70] M.C. Esteves, D. Gouvêa, P.T.A. Sumodjo, Effect of fluorine doping on the properties of tin oxide based powders prepared via Pechini's method, Appl. Surf. Sci. 229 (2004) 24–29. doi:10.1016/j.apsusc.2004.02.015.
[71] M.C. Esteves, D. Gouvêa, P.T.A. Sumodjo, Effect of fluorine doping on the properties of tin oxide based powders prepared via Pechini's method, Appl. Surf. Sci. 229 (2004) 24–29. doi:10.1016/j.apsusc.2004.02.015.
[72] R.. Egdell, T.. Walker, G. Beamson, The screening response of a dilute electron gas in core level photoemission from Sb-doped SnO2, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 128 (2003) 59–66. doi:10.1016/S0368-2048(02)00207-4.
[73] S.B. Ogale, R.J. Choudhary, J.P. Buban, S.E. Lofland, S.R. Shinde, S.N. Kale, V.N. Kulkarni, J. Higgins, C. Lanci, J.R. Simpson, N.D. Browning, S. Das Sarma, H.D. Drew, R.L. Greene, T. Venkatesan, High Temperature Ferromagnetism with a Giant Magnetic Moment in Transparent Co-doped S n O 2 − δ, Phys. Rev. Lett. 91 (2003). doi:10.1103/PhysRevLett.91.077205.
[74] M. Batzill, J.M. Burst, U. Diebold, Pure and cobalt-doped SnO2(101) films grown by molecular beam epitaxy on Al2O3, Thin Solid Films. 484 (2005) 132–139. doi:10.1016/j.tsf.2005.02.016.
[75] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides, Nat. Mater. 4 (2005) 173–179. doi:10.1038/nmat1310.
[76] A. Lussier, J. Dvorak, Y.U. Idzerda, S.B. Ogale, S.R. Shinde, R.J. Choudary, T. Venkatesan, Comparative x-ray absorption spectroscopy study of Co-doped SnO2 and TiO2, J. Appl. Phys. 95 (2004) 7190–7191. doi:10.1063/1.1688655.
[77] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. 136 (1964)

B864–B871. doi:10.1103/PhysRev.136.B864.
[78] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. 140 (1965) A1133–A1138. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
[79] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, Harcour College Publishers, 1976.
[80] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, Math. Proc. Camb. Philos. Soc. 23 (1927) 542. doi:10.1017/S0305004100011683.
[81] E. Fermi, Collected papers(Note e memorie), [Chicago], 1962. http://hdl.handle.net/2027/mdp.39015001321200.
[82] R.G. Parr, W. Yang, Desnity Functional Theory of atoms and molecules, Oxford University Press, New York, 1989.
[83] D.C. Langreth, M.J. Mehl, Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties, Phys. Rev. B. 28 (1983) 1809–1834. doi:10.1103/PhysRevB.28.1809.
[84] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Phys. Rev. A. 38 (1988) 3098–3100. doi:10.1103/PhysRevA.38.3098.
[85] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865–3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
[86] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, Phys. Rev. B. 47 (1993) 558–561. doi:10.1103/PhysRevB.47.558.
[87] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium, Phys. Rev. B. 49 (1994) 14251–14269. doi:10.1103/PhysRevB.49.14251.
[88] R. Armiento, A.E. Mattsson, Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory, Phys. Rev. B. 72 (2005). doi:10.1103/PhysRevB.72.085108.
[89] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, J. Phys. Condens. Matter. 21 (2009) 395502. doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502.
[90] X. Gonze, F. Jollet, F. Abreu Araujo, D. Adams, B. Amadon, T. Applencourt, C. Audouze, J.-M. Beuken, J. Bieder, A. Bokhanchuk, E. Bousquet, F. Bruneval, D. Caliste, M. Côté, F. Dahm, F. Da Pieve, M. Delaveau, M. Di Gennaro, B. Dorado, C. Espejo, G. Geneste, L. Genovese, A. Gerossier, M. Giantomassi, Y. Gillet, D.R. Hamann, L. He, G. Jomard, J. Laflamme Janssen, S. Le Roux, A. Levitt, A. Lherbier, F. Liu, I. Lukačević, A. Martin, C. Martins, M.J.T. Oliveira, S. Poncé, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, A.H. Romero, B. Rousseau, O. Rubel, A.A. Shukri, M. Stankovski, M. Torrent, M.J. Van Setten, B. Van Troeye, M.J. Verstraete, D. Waroquiers, J. Wiktor, B. Xu, A. Zhou, J.W. Zwanziger, Recent developments in the ABINIT software package, Comput. Phys. Commun. 205 (2016) 106–131. doi:10.1016/j.cpc.2016.04.003.
[91] K. Lejaeghere, G. Bihlmayer, T. Bjorkman, P. Blaha, S. Blugel, V. Blum, D. Caliste, I.E. Castelli, S.J. Clark, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, T. Deutsch, J.K. Dewhurst, I. Di Marco, C. Draxl, M. Du ak, O. Eriksson, J.A. Flores-Livas, K.F. Garrity, L. Genovese, P. Giannozzi, M. Giantomassi, S. Goedecker, X. Gonze, O. Granas, E.K.U. Gross, A. Gulans, F. Gygi, D.R. Hamann, P.J. Hasnip, N.A.W. Holzwarth, D. Iu an, D.B. Jochym,

F. Jollet, D. Jones, G. Kresse, K. Koepernik, E. Kucukbenli, Y.O. Kvashnin, I.L.M. Locht, S. Lubeck, M. Marsman, N. Marzari, U. Nitzsche, L. Nordstrom, T. Ozaki, L. Paulatto, C.J. Pickard, W. Poelmans, M.I.J. Probert, K. Refson, M. Richter, G.-M. Rignanese, S. Saha, M. Scheffler, M. Schlipf, K. Schwarz, S. Sharma, F. Tavazza, P. Thunstrom, A. Tkatchenko, M. Torrent, D. Vanderbilt, M.J. van Setten, V. Van Speybroeck, J.M. Wills, J.R. Yates, G.-X. Zhang, S. Cottenier, Reproducibility in density functional theory calculations of solids, Science. 351 (2016) aad3000-aad3000. doi:10.1126/science.aad3000.

[92] D.S. SHOLL, J.A. STECKEL, DENSITY FUNCTIONAL THEORY. A Practical Introduction, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.

[93] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B. 13 (1976) 5188–5192. doi:10.1103/PhysRevB.13.5188.

[94] F. Jensen, Introduction to computational chemistry, 2nd ed, John Wiley & Sons, Chichester, England ; Hoboken, NJ, 2007.

[95] A.R. Oganov, C.W. Glass, Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: principles and applications, J. Chem. Phys. 124 (2006) 244704. doi:10.1063/1.2210932.

[96] C.W. Glass, A.R. Oganov, N. Hansen, USPEX—Evolutionary crystal structure prediction, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 713–720. doi:10.1016/j.cpc.2006.07.020.

[97] Q. Zhu, L. Li, A.R. Oganov, P.B. Allen, Evolutionary method for predicting surface reconstructions with variable stoichiometry, Phys. Rev. B. 87 (2013). doi:10.1103/PhysRevB.87.195317.

[98] A.O. Lyakhov, A.R. Oganov, H.T. Stokes, Q. Zhu, New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX, Comput. Phys. Commun. 184 (2013) 1172–1182. doi:10.1016/j.cpc.2012.12.009.

[99] A.R. Oganov, Y. Ma, A.O. Lyakhov, M. Valle, C. Gatti, Evolutionary crystal structure prediction as a method for the discovery of minerals and materials, Rev. Mineral. Geochem. 71 (2010) 271–298. doi:10.2138/rmg.2010.71.13.

[100] X. Wang, H. Qin, Y. Chen, J. Hu, Sensing Mechanism of SnO2 (110) Surface to CO: Density Functional Theory Calculations, J. Phys. Chem. C. 118 (2014) 28548–28561. doi:10.1021/jp501880r.

[101] J.-M. Ducéré, A. Hemeryck, A. Estève, M.D. Rouhani, G. Landa, P. Ménini, C. Tropis, A. Maisonnat, P. Fau, B. Chaudret, A computational chemist approach to gas sensors: Modeling the response of SnO2 to CO, O2, and H2O Gases, J. Comput. Chem. 33 (2012) 247–258. doi:10.1002/jcc.21959.

[102] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, Phys. Rev. B. 54 (1996) 11169–11186. doi:10.1103/PhysRevB.54.11169.

[103] M.A. Saqlain, A. Hussain, M. Siddiq, A.A. Leitão, A DFT+U study of the Mars Van Krevelen mechanism of CO oxidation on Au/TiO2 catalysts, Appl. Catal. Gen. 519 (2016) 27–33. doi:10.1016/j.apcata.2016.03.021.

[104] R.H. Nibbelke, M.A.J. Campman, J.H.B.J. Hoebink, G.B. Marin, Kinetic Study of the CO Oxidation over Pt/γ-Al2O3and Pt/Rh/CeO2/γ-Al2O3in the Presence of H2O and CO2, J. Catal. 171 (1997) 358–373. doi:10.1006/jcat.1997.1785.

[105] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density, Comput. Mater. Sci. 36 (2006) 354–360. doi:10.1016/j.commatsci.2005.04.010.

[106] W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman, A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias, J. Phys. Condens. Matter. 21 (2009) 084204. doi:10.1088/0953-8984/21/8/084204.

[107] E. Sanville, S.D. Kenny, R. Smith, G. Henkelman, Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation, J. Comput. Chem. 28 (2007) 899–908. doi:10.1002/jcc.20575.
[108] H. Zakaryan, V. Aroutiounian, Ab Initio Investigation of CO Gas Sensing Mechanism on SnO2 Surfaces, in: ALLSENSORS 2017, IARIA, 2017: pp. 50–55.
[109] V.M. Aroutiounian, H.A. Zakaryan, Adsorption of CO gas molecules on SnO2 surfaces, Int. Sci. J. Altern. Energy Ecol. 13–15 (2017) 91–99.
[110] H. Zakaryan, V. Aroutiounian, CO Gas Adsorption on SnO2 Surfaces: Density Functional Theory Study, Sens. Transducers. 212 (2017) 50–56.
[111] H.A. Zakaryan, Adsorption of co molecules on SnO2 (110),(100),(101),(001) surface orientations: Density functional theory study, in: Proc. 11th Int. Conf. Semicond. Micro-Nanoelelctronics, 2017: pp. 88–91.
[112] P.J. Lindan, Water chemistry at the SnO 2 (110) surface: the role of inter-molecular interactions and surface geometry, Chem. Phys. Lett. 328 (2000) 325–329.
[113] A.V. Bandura, J.O. Sofo, J.D. Kubicki, Derivation of Force Field Parameters for SnO2−H2O Surface Systems from Plane-Wave Density Functional Theory Calculations, J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 8386–8397. doi:10.1021/jp0523423.
[114] R.A. Evarestov, A.V. Bandura, E.V. Proskurov, Plain DFT and hybrid HF-DFT LCAO calculations of SnO2 (110) and (100) bare and hydroxylated surfaces, Phys. Status Solidi B. 243 (2006) 1823–1834. doi:10.1002/pssb.200541412.
[115] Y. Chen, X. Wang, C. Shi, L. Li, H. Qin, J. Hu, Sensing mechanism of SnO2(110) surface to H2: Density functional theory calculations, Sens. Actuators B Chem. 220 (2015) 279–287. doi:10.1016/j.snb.2015.05.061.
[116] P. Ágoston, K. Albe, Disordered reconstructions of the reduced SnO2-(110) surface, Surf. Sci. 605 (2011) 714–722. doi:10.1016/j.susc.2011.01.007.
[117] J. Oviedo, M.J. Gillan, Reconstructions of strongly reduced SnO2(1 1 0) studied by first-principles methods, Surf. Sci. 513 (2002) 26–36. doi:10.1016/S0039-6028(02)01725-9.
[118] K. Reuter, M. Scheffler, Composition, structure, and stability of RuO2 (110) as a function of oxygen pressure, Phys. Rev. B. 65 (2001). doi:10.1103/PhysRevB.65.035406.
[119] K. Reuter, M. Scheffler, Composition and structure of the RuO2 (110) surface in an O2 and CO environment: Implications for the catalytic formation of CO2, Phys. Rev. B. 68 (2003) 045407.
[120] H. Zakaryan, Adsorption of the H and H2O on SnO2 Surfaces in an O2 Environment: Density Functional Theory Study, Armen. J. Phys. 9 (2017) 283–293.
[121] Q. Sun, K. Reuter, M. Scheffler, Hydrogen adsorption on RuO2 (110): density-functional calculations, Phys. Rev. B. 70 (2004). doi:10.1103/PhysRevB.70.235402.
[122] M. Knapp, D. Crihan, A.P. Seitsonen, E. Lundgren, A. Resta, J.N. Andersen, H. Over, Complex interaction of hydrogen with the RuO2 (110) surface, J. Phys. Chem. C. 111 (2007) 5363–5373. doi:10.1021/jp0667339.
[123] R.K.B. Karlsson, A. Cornell, L.G.M. Pettersson, Structural changes in RuO2 during electrochemical hydrogen evolution, J. Phys. Chem. C. 120 (2016) 7094–7102. doi:10.1021/acs.jpcc.5b11696.
[124] J. Wang, C.Y. Fan, Q. Sun, K. Reuter, K. Jacobi, M. Scheffler, G. Ertl, Surface coordination chemistry: dihydrogen versus hydride complexes on RuO2 (110), Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 2151–2154. doi:10.1002/anie.200250659.
[125] Q. Sun, K. Reuter, M. Scheffler, Effect of a humid environment on the surface structure of RuO2 (110), Phys. Rev. B. 67 (2003) 205424.
[126] NIST, Chemistry WebBook, (n.d.). http://webbook.nist.gov/.
[127] X. Sun, R. Long, X. Cheng, X. Zhao, Y. Dai, B. Huang, Structural, Electronic, and

Optical Properties of N-doped SnO2, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 9861–9864. doi:10.1021/jp710564g.
[128] X.L. Wang, Z.X. Dai, Z. Zeng, Search for ferromagnetism in SnO2 doped with transition metals (V, Mn, Fe, and Co), J. Phys. Condens. Matter. 20 (2008) 045214. doi:10.1088/0953-8984/20/04/045214.
[129] A. Boumeddiene, F. Bouamra, M. Rérat, H. Belkhir, Structural and electronic properties of Sb-doped SnO2 (110) surface: A first principles study, Appl. Surf. Sci. 284 (2013) 581–587. doi:10.1016/j.apsusc.2013.07.137.
[130] X.L. Wang, Z. Zeng, X.H. Zheng, H.Q. Lin, First-principles investigations of Co-and Fe-doped Sn O 2, J. Appl. Phys. 101 (2007) 09H104.
[131] D. Szczuko, J. Werner, S. Oswald, G. Behr, K. Wetzig, XPS investigations of surface segregation of doping elements in SnO2, Appl. Surf. Sci. 179 (2001) 301–306. doi:10.1016/S0169-4332(01)00298-7.
[132] R.. Egdell, T.. Walker, G. Beamson, The screening response of a dilute electron gas in core level photoemission from Sb-doped SnO2, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 128 (2003) 59–66. doi:10.1016/S0368-2048(02)00207-4.
[133] P.D. Borges, L.M. Scolfaro, H.W.L. Alves, E.F. da Silva, L.V. Assali, Study of the oxygen vacancy influence on magnetic properties of Fe-and Co-doped SnO2 diluted alloys, Nanoscale Res. Lett. 7 (2012) 540.
[134] А.А. ЗАКАРЯН, В.М. АРУТЮНЯН, Исследование структуры и дефектов легированного кобальтом диоксида олова: теория функциональной плотности и эмпирические силовые потенциалы., Известия НАН Армении Физика. 52 (2017) 312–320.
[135] A. Lussier, J. Dvorak, Y.U. Idzerda, S.B. Ogale, S.R. Shinde, R.J. Choudary, T. Venkatesan, Comparative x-ray absorption spectroscopy study of Co-doped SnO2 and TiO2, J. Appl. Phys. 95 (2004) 7190–7191. doi:10.1063/1.1688655.
[136] G.V. Lewis, C.R.A. Catlow, Potential models for ionic oxides, J. Phys. C Solid State Phys. 18 (1985) 1149–1161. doi:10.1088/0022-3719/18/6/010.
[137] A.O. Lyakhov, A.R. Oganov, M. Valle, How to predict very large and complex crystal structures, Comput. Phys. Commun. 181 (2010) 1623–1632. doi:10.1016/j.cpc.2010.06.007.
[138] K. Persson, Materials Data on Co3O4 (SG:227) by Materials Project, (2016). https://doi.org/10.17188/1193429 (accessed May 8, 2017).