ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ԶԱՔԱՐՅԱՆ ՀԱՅԿ ԱՇՈՏԻ

ԱՆԱԳԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՎՐԱ ԳԱԶԵՐԻ ԱԴՍՈՐԲՑԻԱՅԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԽՏՈՒԹՅԱՆ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՏԵՍՈՒԹՅԱՄԲ

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

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ- 2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РА

ЕРЕВАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ЗАКАРЯН АЙК АШОТОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ОЛОВА С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 04.10 – “Физика полупроводников”

ЕРЕВАН – 2017

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Երևանի Պետական Համալսարանում (ԵՊՀ):

Գիտական ղեկավար՝ ֆ.մ.գ.դ. **Վ.Մ. Հարությունյան**

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝ ֆ.մ.գ.դ. **Հ.Ա. Սարգսյան**

ֆ.մ.գ.դ. **Ե.Շ. Մամասախլիսով**

Առաջատար կազմակերպություն՝ ՀՀ ԳԱԱ Ռադիոֆիզիկայի և էլեկտրոնիկայի ինստիտուտ

Ատենախոսության պաշտպանությունը տեղի կունենա 2017թ. հունիսի 27–ին՝ ժամը 12:00 –ին, Երևանի պետական համալսարանի ֆիզիկայի 049 մասնագիտական խորհրդի նիստում: Հասցե՝ 0025, ք. Երևան, Ա. Մանուկյան փ. 1:

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ԵՊՀ գրադարանում: Սեղմագիրն առաքված է 2017թ.-ի մայիսի 25-ին:

049 մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար՝ ֆիզ.մաթ. գիտ. դոկտոր **Կ.Մ. Ղամբարյան**

Тема диссертации утверждена в Ереванском государственном университете (ЕГУ)

Научный руководитель: д.ф.-м. н. **В.М. Арутюнян**
Официальные оппоненты: д.ф.-м. н. **А.А. Саркисян**
д.ф.-м. н. **Е.Ш. Мамасахлисов**

Ведущая организация: Институт радиофизики и электроники НАН РА

Защита диссертации состоится 27-го июня 2017 г. в 12:00 часов на заседании специализированного совета 049 по физике при Ереванском государственном университете по адресу: 0025, г. Ереван, ул. А. Манукяна, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЕГУ
Автореферат разослан 25-го мая 2017 г.

Ученый секретарь специализированного совета, доктор физ. – мат. наук. **К.М. Гамбарян**

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ՆԿԱՐԱԳԻՐԸ

<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: 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 տեսական հաշվարկներ կատարելով 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 կառուցվածքը: 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:

Խտության ֆունկցիոնալ տեսության միջոցով հաշվարկներ կատարելու համար ստեղծվել են բազմաթիվ համակարգչային ծրագրեր: Մեր կատարած հաշվարկները կատարվել են VASP (Vienna ab initio Simulation Package) ծրագրային փաթեթով, որի հիմնական առավելությունը նրա արագագործությունն է: Սակայն միայն ԽՖՏ-ի հաշվարկ կատարելը բավարար չէ, որպեսզի կանխագուշակել մակերևույթների կառուցվածքը, քանի որ հնարավոր կառուցվածքների քանակը հասնում է աստղաբաշխական թվերի՝ նույնիսկ 10 ատոմների դեպքում: Այս մեծ քանակությամբ հնարավոր կառուցվածքներից ամենակայունը արագ գտնելու համար օգտագործվել է USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) ծրագրը, որը աշխատում է էվոլուցիոն ալգորիթմով: Կատարելով է ԽՖՏ-ի և USPEX –ի հաշվարկներ, հնարավոր եղավ լուծել վերը նշված արդիական խնդիրները՝ տեսականորեն ուսումնասիրել ադսորբցիայի պրոցեսը, կանխագուշակել սենսորների զգայուն նյութերի մակերևույթային կառուցվածքները, նրանց ազդեցությունը սենսորների պարամետրերի վրա:

<u>Ատենախոսության 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 ԽՖՏ-ն և էվոլյուցիոնալ գործիքը:
- Ուսումնասիրել կոբալտով տարբեր ատոմային կոնցենտրացիաներով լեգիրացված, անագի երկօքսիդի հիման վրա պատրաստված կիսահաղորդչային գազային սենսորի զգայունության փոփոխությունը տարբեր գազերի (թթվածին, ջրածին) նկատմամբ:

<u>Խնդրի դրվածքը</u>

Սենսորների պարամետրերի կատարելագործման համար անհրաժեշտ է տեսականորեն ուսումնասիրել և մոդելավորել ինչպես ադսորբցիոն պրոցեսները, այնպես էլ մակերևույթային կառուցվածքները: Չնայած նրան, որ անագի երկօքսիդը լայնորեն կիրառվում է սենսորային տեխնոլոգիաներում, մինչև այսօր անհայտ է մնում նրա մակերևույթին գազերի ներկայությամբ 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 մակերևույթային 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 վալանսիայի փոխդասավորվածությունը:
- Պարզել կոբալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդի մակերևույթային 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:

<u>Գիտական նորույթ</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 նշանակությունը</u>

- Ածխածնի մոնոօքսիդի և անագի երկօքսիդի փոխազդեցության տեսական ուսումնասիրության արդյունքները, ըստորոնց (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), (001) մակերևույթների ուղղություններին դեպքում, քան՝ (110) (100):
- 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 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 տեղում:
- SnO_2 –ի (110) մակերևույթի ցածր ատոմային տոկոսներով (< 4%) լեգիրացման ժամանակ, մակերևույթին առաջանում են հավելյալ ադսորբցիոն կենտրոններ, քան չլեգիրցված մակերևույթում, որի արդյունքում ջրածինը ադսորբացվելով կարող է առաջացնել և OH խմբեր, և H_2O մոլեկուլներ:

Աշխատանքի ներկայացումը

Ատենախոսության հիմնական արդյունքները զեկուցվել են The Second International Conference on Advances in Sensors, Actuators, Metering and Sensing, “ALLSENSORS 2017”, Nice, France, 2017 և 11-th International Conference “Semiconductor Micro- and Nanoelectronics”, Yerevan, Armenia, 2017 գիտաժողովներում, ինպես նաև քննարկվել է “Կիսահաղորդիչների ֆիզիկա և միկրոէլեկտրոնիկայի” ամբիոնի և «Կիսահաղորդչային սարքերի և նանոտեխնոլոգիաների կենտրոնի» սեմինարներում:

Տպագրություններ

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

Ատենախոսության կառուցվածքը

Ատենախոսությունը բաղկացած է ներածությունից, 4 գլուխներից և գրականության ցանկից, որն իր մեջ ներառում է 138 հղում: Աշխատանքում առկա են 56 նկար, 17 աղյուսակ, և 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 կատարվել է ատենախոսությունում քննարկված խնդիրներին վերաբերվող գիտական գրականության տվյալների վերլուծություն:

Այս գլխում համառոտ ներկայացվել են կիսահաղորդչային գազային սենսորների աշխատանքային սկզբունքը, տրվել է սենսորների հիմնական պարամետրերի նկարագրությունը, ներկայացվել են անագի երկօքսիդի բնութագրերը, հիմնական կիրառությունները, տարբեր գազերի և անագի երկօքսիդի մակերևույթի փոխազդեցությունը [1]: Համառոտ ներկայացվել է նաև խտության ֆունկցիոնալ տեսությունը [2,3] և հաշվողական մեթոդները: Խտության ֆունկցիոնալ տեսության հաշվարկները կատարվել են VASP ծրագրային փաթեթի միջոցով [4]: Գլխի վերջում տրվել է ատենախոսության խնդրի դրվածքը:

Երկրորդ գլուխը նվիրված է ածխածնային մոնոօքսիդի փոխազդեցությանը անագի երկօքսիդի հետ:

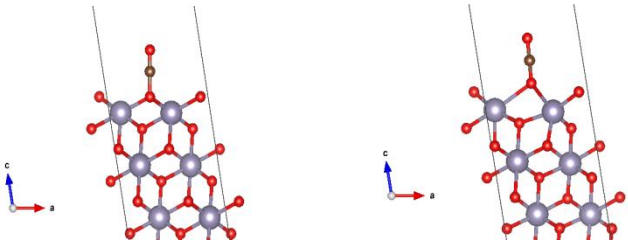
2.1-ում ներկայացվել է ածխածնի մոնոօքսիդի հայտնի ադսորբցիայի պրոցեսը՝ Մարս-վան Կռեվելենի մեխանիզմը, նրա

առավելությունները և թերությունները: Չնայած հայտնի մեխանիզմին, մինչ այժմ ատոմական չափերի պրոցեսները դեռ մնում են անհայտ: Այդպիսի պրոցեսներից են՝ լիցքակիրների փոխանակումը, մակերևույթի կառուցվածքի փոփոխությունը: Նմանատիպ հարցերը հնարավոր է տեսականորեն ուսումնասիրել խտության ֆունկցիոնալ տեսության շնորհիվ [5,6]:

2.2-ում ներկայացվել է հաշվարկային մեթոդները և անագի երկօքսիդի տարբեր մակերևույթային ուղղությունների՝ (110), (100), (101) և (001), կառուցվածքները և նրան վրահնարավոր ադսորբցիոն կենտրոնները:

Ադսորբցիան (110) և (100) մակերևույթների ուղղությունների վրա ուսումնասիրված է 2.3 և 2.4 բաժիններում: Ցույց է տրվել, որ այդ մակերևույթային ուղղությունների վրա ադսորբցիան ենթարկվում է Մարս-վան Կռեվելենի մեխանիզմին, որի արդյունքում առաջանում է ածխածնի երկօքսիդ: Բեյդերի անալիզը ցույց է տալիս, որ ադսորբցիայի արդյունքում մակերևույթին փոխանցվում է լիցք՝ 1.7 էլեկտրոն, և մեծացնում նրա հաղորդականությունը: Այս արդյունքը համընկնում է փորձարարական տվյալների հետ, ինչը և վկայում է մեր կատարած հաշվարկների ճշգրտության մասին:

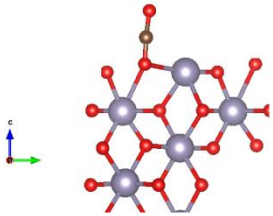
2.3-ում ուսումնարիված է (101) ուղղության մակերևույթի վրա ածխածնի ադսորբցիան: Հաշվարկների արդյունքում ստացվել է որ, (101) մակերևույթների վրա ադսորբցիան չի ենթարկվում Մարս-վան Կռեվելենի, քանի որ CO մոլեկուլը փոխանցելով 1.9 էլեկտրոն մակերևույթին կապ է հաստատում նրա հետև մնում կապված (Նկ. 1):



(ա) *(բ)*

Նկ.1 CO մոլեկուլի ադսորբցիան (101) մակերևույթի O_{2c} կենտրոնում:
(ա) հաշվարկից առաջ և (բ) հետո:
թթվածնի, ածխածնի, անագի ատոմներ:

Անագի երկօքսիդի (001) մակերևույթի վրա ադսորբցիան ուսումնասիրված է 2.4 բաժնում: Այս դեպքում ևս ադսորբցիան չի ենթարկվում Մարս-վան Կռեվելնի մեխանիզմին: ML=0.5 դեպքում CO մնում է կապված և տալիս մակերևույթին 2 էլեկտրոն (Նկ. 2):



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

ML=1 դեպքում, միայն մեկ CO գազի մոլեկուլն է կապվում մակերևույթին՝ փոխանակելով 1.8 էլեկտրոն, իսկ երկրորդը 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:

Երրորդ գլխում քննարկված է ջրային գոլորշիների ադսորբցիան անագի երկօքսիդի տարբեր մակերևույթային ուղղությունների

վրա, տարբեր արտաքին պայմաններում: Ջրային գոլորշիների մոլեկուլները ադսորբացվելով կարող են տարրալուծվել և ադսորբացվել, որպես մեկ ամբողջ մոլեկուլ, կախված արտաքին պայմաններից: 3.1 բաժնում նկարագրված է հաշվման մեթոդները: Մակերևույթի կայունությունը տեսականորեն գնահատելու համար [7], պետք է հաշվել նրա ազատ էներգիան՝

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

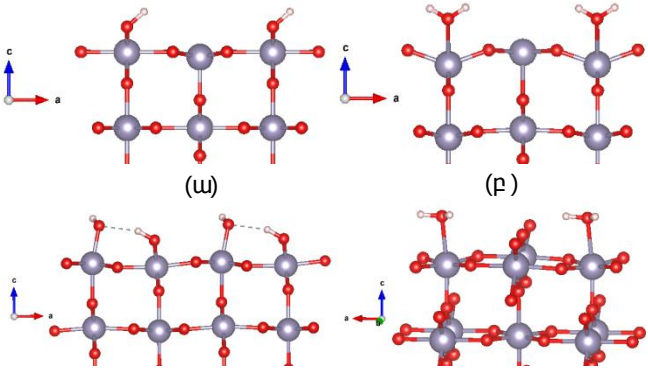
Որտեղ՝ μ_{Sn}, μ_O, μ_H անագի, թթվածնի և ջրածնի քիմիական պոտենցիալներն են, իսկ N_{Sn}, N_O, N_H համապատասխանաբար նրանց ատոմների քանակը՝ մակերևույթին կամ բջջում, $G(T,P,N_i)$-ն խտության ֆունկցիոնալ տեսությամբ հաշված համակարգի էներգիան է: Օգտվելով թերմոդինամիկական հավասարակշռության պայմաններից, (1) հավասարումում կարելի է ազատվել անագի քիմպոտենցիալից (2), ինչի արդյունքում փոփոխելով ջրային գոլորշիների և թթվածնի քիմպոտենցիալները, հնարավոր կլինի կառավարել արտաքին

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

միջավայրի պայմանները:

(2)

Հաշվարկների արդյունքում պարզ է դարձել (3.3–ից 3.6 բաժիններ), որ ջրային մոլեկուլների համար, ադսորբացվելիս էներգիապես շահավետ է տարրալուծվել, առաջացնելով OH խմբեր: Նկ.2 –ում (գ) տարբերակը կլինի ամենակայունը, քանի որ այն ունի մինիմալ ազատ էներգիա: Ջրի գոլորշիների մոլեկուլների համար ավելի շահավետ է տարրալուծվել ադսորբցիայի ժամանակ, քան ադսորբացվել որպես մեկ ամբողջ մոլեկուլ: Այս պնդումը տեղի ունի բոլոր մակերևույթների՝ (110), (100), (101), (001) համար:



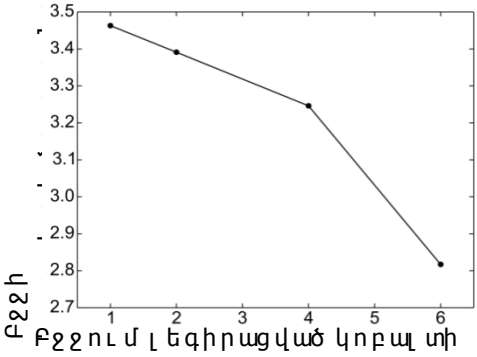
Նկ. 3 (110) ստեխիոմետրիկ մակերևույթի վրա ջրի և ջրածնի ադսորբցիան: ա) Երկու OH առաջացում բ) երկու H_2O ադսորբցիան գ)տարրալուծված ջրի կառուցվածքը դ) Sn_{5c} կենտրոնում ջրի ադսորբցիան: ջրածնի, թթվածնի, անագի ատոմներ:

Ատենախոսության երրորդ գլխի վերջում ներկայացված է տարբեր կառուցվածքների կայունության դիագրամը: Հաշվարկների միջոցով գտնվել է ամենակայուն կառուցվածքը միջավայրի տարբեր պայմանների դեպքում: Ամեն մակերևույթի համար կառուցվել է կայունության դիագրամ:

Չորրորդ գլխում ներկայացվել է կոբալտով լեգիրացված բջջի և մակերևույթի կառուցվածքը և ուսումնասիրվել է ջրածնի ադսորբցիան լեգիրացման և չլեգիրացման դեպքերում: Փորձարարական տվյալներից հայտնի է, որ ցածր ատոմային տոկոսներով լեգիրացված գազային սենսորը ավելի զգայուն է ջրածնի նկատմամբ և կոբալտը ներդրվելով անագի երկօքսիդի մեջ զբաղեցնում է անագի ատոմը փոխարինելով այն և առաջացնելով թթվածնի վականսիա[8]:

4.1-ից 4.2 բաժիններում ներկայացված է հաշվողական մեթոդները: Այս դեպքում բացի խտության ֆունկցիոնալ տեսությունից օգտագործվել է նաև բյուրեղական կառուցվածքի փնտրման էվոլյուցիոն ալգորիթմը՝ USPEX ծրագրային փաթեթի միջոցով [9]: Այս ծրագրի միջոցով

ուսումնասիրվել է բյուրեղի բջջի կառուցվածքը 3.125, 6.25 , 12.5 , 18.75՝ կոբալտի լեգիրացման ատոմային տոկոսների դեպքում (4.3 բաժին): Ըստ հաշվարկների արդյունքների, Էներգիապես շահավետ է, որ թթվածնի վականսիան առաջանա կոբալտի մոտ գտնվող թթվածնի տեղում՝ նույն օկտաէդրի գագաթին: Էվոլյուցիոն ալգորիթմի հաշվարկներից երևում է, որ բարձր ատոմական լեգիրացման դեպքում՝ 12.5 և 18.75 %, բջջի կառուցվածքը սկսում է քանդվել, այլ կերպ ասած, կարգավորվածությունը նվազում է: Այս մեծության հաշվարկը ավտոմատ կերպով կատարվում է USPEX ծրագրի հաշվարկի ժամանակ: Նկ 4-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:



Նկ. 4 Բյուրեղի բջջի կարգավորվածության չափը տարբեր քանակությամբ լեգիրացված կոբալտի ատոմների դեպքում

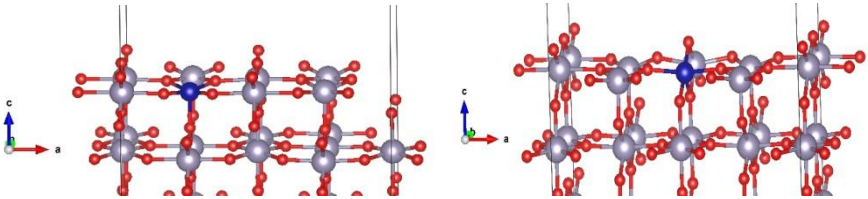
Սա կարող է հիմնական պատճառներից մեկը լինել, որը բացատրում է լեգիրացման ատոմական տոկոսի բարձրացման դեպքում սենսորի պարամետրերի վատացումը:

4.4-ում ներկայացված է կոբալտով լեգիրացված (110) մակերևույթի կառուցվածքի ուսումնասիրությանը թթվածնի

տարբեր քիմիական պոտենցիալների՝ ճնշման և ջերմաստիճանի դեպքում: Այս դեպքում մակերևույթի ազատ էներգիան կընդունի հետևյալ տեսքը՝

$$E_{ազատ} = \frac{1}{N}\left[G(T,P,N_i) - \left\{N_{Sn}g_{SnO_2}(T,P) + N_{Co}g_{Co_2O_4}(T,P)/3\right\} + \mu_O(T,P)\left\{2N_{Sn} + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{4}{3}N_{Co} - N_O\right\}\right] \quad (3)$$

Ընդհանուր առմամբ 3.125 % և 6.25 % կոբալտով լեգիրացման դեպքերում, դիտարկվել է 54 կառուցվածք: Միջավայրի արտաքին 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: Լեգիրացման 3.125 % դեպքը տրված է Նկ. 5-ում.



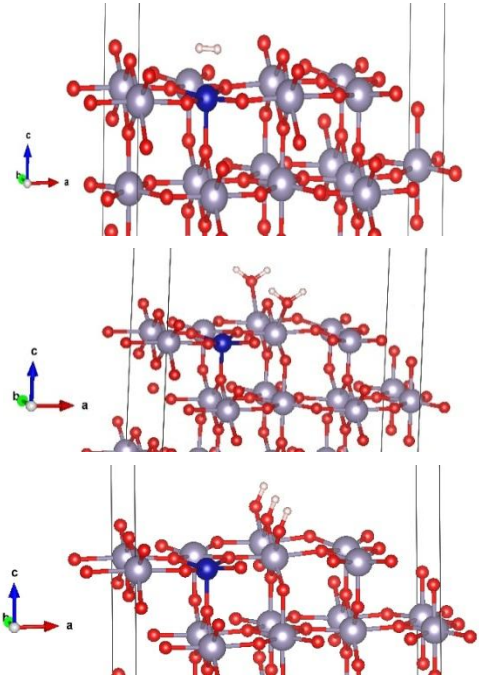
(ա) (բ)

Նկ. 5 3.125 % լեգիրացման դեպքում կառուցվածքը ա) առանց թթվածնի վականսիայի բ) մեկ թթվածնի վականսիայով: ● կոբալտի, ● թթվածնի, ● անագի ատոմներ:

4.5-ում ջրածնի մոլեկուլի ադսորբցիան ուսումնասիրելու համար, դիտարկել ենք այն դեպքերը, երբ թթվածնի քիմիական պոտենցիալը ընդունում է բարձր արժեքներ, այդ դեպքում, որպես լեգիրացված մակերևույթ վերցված է Նկ. 5-ի (ա) տարբերակը: Չլեգիրացված մակերևույթի դեպքում, մեր կատարած հաշվարկները համընկնում են գրականության տվյալներին, ըստ որի ջրածինը կարող է մակերևույթից պոկել թթվածին առաջացնելով ջրի մոլեկուլ [10], թողնելով մակերևույթին 1.3 էլեկտրոն: Մնացած

ադսորբցիոն կենտրոններում լիցքի փոխանակում գրեթե տեղի չի ունենում:

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: Ադսորբցիայի արդյունքում կայուն կառուցվածքները տրված են Նկ.6 –ում:



(ա)

(բ)

(գ)

Նկ. 6 Ջրածնի ադսորբցիան լեգիրացված SnO2 մակերևույթին: ա) ադսորբցիան Co5c(h) կենտրոնում բ) ջրի առաջացումը O2c կենտրոնում գ) հիդրոքսիլ խմբի առաջացումը: ● կոբալտի, ● ջրածնի, ● թթվածնի, ● անագի ատոմներ:

Մոլեկուլից դեպքի մակերևույթ լիցքերի քանակը ավելի շատ է քան չլեգիրացված դեպքում, ինչը նշանակում է, որ կոբալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդի զգայունությունը

կունենա ավելի բարձր զգայունություն, քան չլեգիրացվածինը:

Եզրակացություններում ամփոփված են աշխատանքում ստացված արդյունքների գլխավոր եզրահանգումներն.

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) մակերևույթների 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) մակերևույթների վրա ադսորբցիան նույնպես չի ենթարկվում Մարս-վան Կռեվելենի 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 կիսահաղորդչային 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) 12.5 և 18.75 ատոմային % լեգիրացման դեպքում անագի երկօքսիդի բյուրեղի ատոմների կարգավորվածությունը նվազում է, ինչով պայմանավորված է սենսորի պարամետրերի վատացումը:
8) Արտաքին միջավայրի տարբեր պայմաններում, մակերևույթի կառուցվածքը փոխվում է: Ցածր քիմիական պոտենցիալների դեպքում թթվածնի վականսիաները շատանում են, այսինքն մակերևույթը աղքատանում է թթվածնից:
9) 3.125 ատոմային % լեգիրացման դեպքում, մակերևույթը ավելի զգայուն է ջրածնի մոլեկուլի նկատմամբ, քան չլեգիրացված մակերևույթը:

<u>Օգտագործված գրականության ցանկ</u>

[1] Aroutiounian, V. (2013) 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, Dordrechtpp. 105–124.

[2] Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964) Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*. 136 (3B), B864–B871.

[3] Kohn, W. and Sham, L.J. (1965) Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*. 140 (4A), A1133–A1138.

[4] Kresse, G. and Furthmüller, J. (1996) Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*. 54 (16), 11169–11186.

[5] Lu, Z., Ma, D., Yang, L., Wang, X., Xu, G., and Yang, Z. (2014) Direct CO oxidation by lattice oxygen on the SnO 2(110) surface: a DFT study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (24), 12488–12494.

[6] Wang, X., Qin, H., Chen, Y., and Hu, J. (2014) Sensing Mechanism of SnO2 (110) Surface to CO: Density Functional Theory Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*. 118 (49), 28548–28561.

[7] Batzill, M., Katsiev, K., Burst, J.M., Diebold, U., Chaka, A.M., and Delley, B. (2005) Gas-phase-dependent properties of Sn O 2 (110), (100), and (101)

single-crystal surfaces: Structure, composition, and electronic properties. *Physical Review B*. 72 (16),.
[8] Korotcenkov, G., Boris, I., Brinzari, V., Han, S.H., and Cho, B.K. (2013) 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. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 182 112–124.
[9] Glass, C.W., Oganov, A.R., and Hansen, N. (2006) USPEX—Evolutionary crystal structure prediction. *Computer Physics Communications*. 175 (11–12), 713–720.
[10] Aroutiounian, V. (2012) Hydrogen Sensors. in: Encycl. Nanosci. Nanotechnol., CRC Press, 1-10.

Ատենախոսության հիմնական արդյունքները տպագրված են հետևյալ աշխատանքներում՝

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 SnO_2 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)

Аннотация

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ОЛОВА С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Закарян Айк Ашотович

Ниже приведены основные выводы из результатов исследований.

1) В результате адсорбции молекулы CO на (110) и (100) поверхности полупроводника диоксида олова, образовывается молекула CO_2, что соответствует механизму Марса-ван Кревелена. Этот процесс был проверен экспериментальными и теоретическими работами и доказывает правильность наших расчетов.
2) Адсорбция на (101) поверхности не подчиняется механизму Марса-ван Кревелена, так как молекула CO взоимодействуя с поверхностю связывается с ней и не образует CO_2.
3) Адсорбция на (001) поверхности тоже не подчиняется механизму Марса-ван Кревелена. При ML=0.5 CO остается связанным с поверхностю и передает 2 электрона. При ML=1 только одна молекула CO может связаться с поверхностью, а другая остается на росстоянии 2.7Å от нее.
4) Поверхности (101) и (001) могут быть более чувствительным материалом, так как реактивность к CO выше.
5) Для молекул водяных паров энергетически более выгоднее диссоциироваться, чем адсорбироваться как целая молекула. Это утверждение имеет место для всех поверхностей. Исспользуя теорию функционала плотности, было найдено самая стабильная структура при разных внешних условиях. Для каждой поверхности была расчитана диаграмма стабильности.
6) Для вакансии кислорода энергетически более выгоднее, чтобы она возникла в близи легированного атома кобальта на том же октаэдре.
7) При легировании 12.5 и 18.75 % атомных процентов порядочность атомов в ячейке уменьшается, что и является основной причиной ухудшения параметров сенсоров.

8) При разных внешних условиях структура поверхности полупроводника диоксида олова меняется. В случае низкого химпотенциала количество вакансии на поверхности увеличивается.
9) При легировании 3.125 %, поверхность становится более чувствительной к водороду, чем нелегированная поверхность.

Summary

INVESTIGATION OF GAS ADSORPTION ON THE TIN DIOXIDE SURFACE USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Zakaryan Hayk Ashot

The main results of the dissertation are the following:

1) As the result of the CO adsorption on the (110) and (100) surfaces of tin dioxide, the CO_2 molecule forms, which is in accordance with the Mars-van Krevelen mechanism. This process is also observed in experimental and theoretical works and claims the correctness of our results.
2) The adsorption process on the (101) surface is not following the Mars-van Krevelen mechanism, because of CO molecule binds with surface and does not form the CO_2 molecule.
3) The adsorption process on the (001) surface is not following the Mars-van Krevelen mechanism, too. In the case of ML=0.5, CO molecule stays bound with surface and gives 2 electrons. In the case of ML=1, only one molecule binds with the surface, and the second one does not exchange any electron with the surface, remaining at the 2.7Å distance from it.
4) (101) and (001) can be more sensitive surfaces in the sensor devices, because of their reactivity to CO gas is higher than on the (110) and (100) surfaces.
5) For water molecules in gas phase, it is favorable to dissociate during adsorption than adsorb as the whole molecule. This statement is true for all surface orientations. The most stable adsorption structures were found in the different environmental conditions. Stability diagram was calculated for each surface, orientation.
6) It is energetically favorable for oxygen vacancy to occur at the nearest place to cobalt atom. The vacancy forms on the same octahedral.

7) The structure order of tin dioxide cell is decreased in the case of 12.5 and 18.75% (in atomic percents) cobalt doping.
8) In the different environment conditions, surface structure changes. The number of oxygen vacancies is increased.
9) The surface is more sensitive to hydrogen molecule, in the case of 3.125 % cobalt doping, than in the undoped case.