

PACS numbers: 61.43.Bn, 61.48.-c, 62.23.St, 71.15.Dx, 71.15.Mb, 71.20.Nr, 82.75.Fq

Електронна структура нанопоруватих фаз оксиду цинку

М. В. Коваленко¹, О. В. Бовгира¹, В. Є. Дзіковський¹, Р. В. Бовгира²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Університетська, 1,
79000 Львів, Україна

²Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача
НАН України,
вул. Наукова, 3^б,
79000 Львів, Україна

Нанопоруваті фази або поліморфи — це різноманітні структури неорганічних твердих тіл, що мають зазвичай один і той же склад, що й об’ємний кристал, і різні властивості та можливості застосування. Тому синтеза чи то прогнозування нових класів нанопоруватих структур для певної сполуки мають велике значення та набувають значного інтересу. Зважаючи на таке, в межах теорії функціонала густини з Габбардовими поправками на Кулонову взаємодію (метода GGA + U) з використанням підходу «знизу вгору» проведено теоретичне передбачення нанопоруватих фаз низької щільності на основі фуллереноподібних нанокластерів ZnO, зокрема цеолітоподібних структур SOD, LTA та FAU. Встановлено структурні параметри для трьох нових нанопоруватих фаз (CAN, LOS і FRA), які можуть розширити сімейство нанопоруватих фаз ZnO. Всі нові нанофази можна класифікувати як неорганічні матеріали з відкритим каркасом (подібно до алюмосилікатних цеолітів). Встановлено особливості електронного спектру нових нанофаз і показано, що електронні властивості окремих складових частин зберігаються й у складеній нанопоруватій фазі. Дослідження показує, що всі нанопоруваті фази є напівпровідниковими матеріалами з забороненою зоною, ширшою, ніж у об’ємного кристалу ZnO. Порожниста будова складових частин нанопоруватих фаз приводить до їхньої високої пружності та гнучкості в порівнянні з кристалічними аналогами. Нанопоруваті фази, якщо їх синтезувати, надають можливості для легування різного роду домішками з метою керованої зміни їхньої електронної структури. Також синтез таких нанофаз уможливить використовувати їх для гетерогенної каталізи, молекулярного транспорту тощо. Таким чином, висновки, одержані в даній роботі, є корисними для подальшого розширення спектру властивостей і можливостей застосування матеріалів на основі ZnO.

Nanoporous phases or polymorphs are different inorganic solid structures of the same composition with corresponding bulk crystal usually have vary properties and applications. Thereby, synthesizing or predicting new classes of nanophases for an individual compound are of extensive significance and have been attaining appreciable interest. A few assembled nanoporous phases (SOD, LTA and FAU) based on fullerene-like nanoclusters of ZnO with novel structures and properties have been predicted using a ‘bottom–up’ approach within the density functional theory with Hubbard corrections for Coulomb interaction (GGA + U method). Among these structures, three phases are reported for the first time (CAN, LOS and FRA), which could considerably extend the family of nanoporous phases of ZnO. We also show that all these nanoporous phases can be classified analogically to the aluminosilicate-zeolites’ inorganic open-framework compounds. The structural and electronic properties of these nanoporous ZnO phases have been investigated. The hollow cage structures of the appropriate building block are well saved in all of them that leads to their high elasticity and flexibility as well as low-density nanoporosity. Furthermore, the electronic properties of the separate components are also preserved. The band analysis detects that these new nanophases are semi-conductive with large value of band gap comparing to a bulk crystal of ZnO. We suggest that nanoporous character of such structures could be applied as a band-gap engineering method for morphologically and electronically oriented functional materials. Furthermore, due to nanoporosity of these phases, it could be used for gas separation, heterogeneous catalysis, water purification, batteries, *etc.* In addition, such researches provide a basis for further successful building of other nanoporous phases of semiconducting II–VI compounds, where different nanophases might be also observed.

Ключові слова: ZnO, нанопорувата фаза, електронні властивості, теорія функціонала густини, Габбардові поправки, заборонена зона.

Key words: ZnO, nanoporous phase, electronic properties, DFT, Hubbard corrections, band gap.

(Отримано 5 грудня 2019 р.; після доопрацювання — 26 грудня 2019 р.)

1. ВСТУП

Оксид цинку (ZnO) — загальновідомий напівпровідниковий матеріал, який має велику кількість цікавих та унікальних властивостей порівняно з іншими напівпровідниками, що зумовлює значну цікавість до цього матеріалу зі сторони науковців [1]. Однією з причин підвищеного зацікавлення науковців до ZnO є й те, що на його основі можна синтезувати велику кількість наноструктур різної розмірності, включаючи нанострижні, нанотрубки, нанострічки, нанокластери, нанотетраподи тощо [2]. Завдяки своїм властивостям оксид цинку застосовують у різноманітних галузях науки та техніки; відмінні люмінесцентні властивості та широка заборонена зона зумовлюють можливість побудови, наприклад, наногетерострук-

тур; п'єзоелектричні властивості знайшли застосування в наногенераторах, біосумісність — в чутливих газових сенсорах, висока прозорість і феромагнетизм за кімнатної температури — в оптоелектронних і спінтронних пристроях [3]. Сьогодні актуальним залишається прагнення науковців синтезувати та прогнозувати нові класи наноструктур, серед яких нанопоруваті фази мають особливе значення та викликають значний інтерес. Поряд з інтенсивними експериментальними спробами пошуку нових фаз, також повідомляється і про спроби суто теоретичного передбачення структури таких нанофаз з перших принципів [4–8].

З моменту відкриття особливих властивостей і широкого практичного впровадження алюмосилікатних цеолітів у площині обміну йонами, розділенні газів на складові частини, очищенні води та каталізі однією з найбільш досліджуваних стала область неорганічних матеріалів з відкритим каркасом. В цій області особлива увага концентрується на поруватих і нанопоруватих структурах або поліморфах, оскільки саме такі матеріали відіграють важливу роль у багатьох сферах застосування. Передбачення структури таких каркасів є основним завданням у процесі пошуку нових нанопоруватих фаз [9].

Властивості поруватих структур тісно пов'язані з їхньою будовою та визначають придатність для різних застосувань; тому синтеза конкретної архітектури є надзвичайно важливою і для більшості випадків залишається складним завданням. В експериментах найчастіше використовується підхід «зверху вниз», що включає розбирання батьківської «цеолітової» структури для одержання цільової топології [10]. Проте в 2007 році у роботі [4] запропоновано теоретичний підхід для можливої стабілізації нових нанопоруватих фаз на основі оксидних матеріалів через використання менших нанопор як будівельних блоків можливих нових фаз і показано, що немає бар'єру, щоб зупинити такі нанопори від злиття й утворення нанопоруватих фаз низької щільності, зокрема SOD, LTA та FAU (ці аббревіатури відповідають типовим цеолітам за номенклатурою Міжнародної асоціації цеолітів (IZA) [11]). Подальше теоретичне дослідження присвячено пошуку нових нанопоруватих фаз на основі найменшого стабільного нанокластера $(\text{ZnO})_{12}$ [7]. Також група дослідників у роботі [8] передбачає можливість побудови нанофаз на основі $(\text{ZnO})_{12}$ і кубічного нанокластера $(\text{ZnO})_{16}$ та визначає вісім стабільних фаз з чотирма типами взаємодії між $(\text{ZnO})_{12}$, а у випадку $(\text{ZnO})_{16}$ — три стабільних фази, які мають три типи зв'язування між собою. А у роботі [12] з використанням GW-методи та теорії функціоналу густини досліджують, як нанопоруватість фаз впливає на їхню ширину забороненої зони.

В даній роботі ми на основі підходу «знизу вгору» представляємо результати першопринципних розрахунків структурних та електронних властивостей нових нанопоруватих фаз на основі фуллерено-

подібних нанокластерів ZnO. Сподіваємося, що наша робота посприє цілеспрямованому експериментальному виявленню таких нанопоруватих фаз і складе основу для їхньої ідентифікації.

2. МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ

Оптимізацію геометрії структур і зонноенергетичні розрахунки проведено в межах теорії функціоналу густини (DFT), імплементованої в програмний пакет Quantum-Espresso [13]. Для опису обмінно-кореляційної енергії електронної підсистеми використано наближення узагальненого градієнту (GGA) в параметризації Пердью, Бурке, Ернцгергофа (PBE) [14]. Параметри розрахунків: для максимальної кінетичної енергії базисної сфери плоских хвиль використано значення у 500 еВ, інтегрування в першій Бріллюєновій зоні проведено з використанням сітки спеціальних **k**-точок простору, згенерованої за схемою Монхорста–Пака [15], зокрема, 12×12×6 (вюрцитоподібний кристал ZnO), 8×8×8 (кристал ZnO типу цинкової обманки), 14×14×14 (кристал ZnO типу кам'яної солі), 6×6×6 (нанопорувата фаза SOD), 4×4×4 (LTA), 5×5×10 (CAN), 5×5×6 (LOS), 5×5×2 (FRA). Взаємодію між ядрами й електронами змодельовано з використанням ультратрам'яких псевдопотенціалів [16]; при цьому 3*d*- і 4*s*-електрони Zn розглядалися як валентні електрони.

Відомою проблемою першопринципних розрахунків для напівпровідників є завищення енергетичного положення дна зони провідності та *d*-станів йонів Zn, що зумовлює, в свою чергу, заниження значення ширини забороненої зони (E_g). З метою подолання цих проблем у роботі використано наближення GGA з Габбардовими поправками на Кулонову взаємодію — так звану методу GGA + *U* [17]. Ця метода успішно застосовувалася для розрахунку структури й електронного спектру ZnO різної розмірності [18–22]. Із застосуванням двох Габбардових поправок для *p*-орбіталей Оксигену ($U_p = 7,55$ еВ) і *d*-орбіталей Цинку ($U_d = 10,5$ еВ) одержано, наприклад, для вюрцитоподібного кристалу ZnO значення ширини забороненої зони, яке дорівнює 3,44 еВ, що відмінно узгоджується з експериментальними даними [23]. Структурні параметри оптимізувалися за ефективним алгоритмом Бройдена, Флетчера, Голдфарба, Шанно (BFGS) [24–27]. Збіжність оптимізації вважалася досягнутою тоді, коли величини сил, що діють на атоми, ставали меншими, ніж 0,05 еВ/Å, а напруження комірки — 0,1 ГПа.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Гексагональна фаза кристалу ZnO з погляду пошуку стійких і стабільних матеріалів для нанопоруватих структур відповідає всім не-

обхідним вимогам, оскільки вона стабільна за кімнатної температури, складається з потрібно координованих атомів Zn і O, а проведені попередні теоретичні дослідження підтверджують можливість побудови нанопоруватих фаз на основі нанокластера $(\text{ZnO})_{12}$ [7, 8]. Цей нанокластер завдяки своїй високосиметричності та великій ширині забороненої зони є стабільним кластером оксиду цинку найменшого розміру. На базі такого нанокластера побудовано низку нанопоруватих структур ZnO, серед яких найбільш дослідженими є SOD, LTA та FAU [12, 28]. Автори пропонують фази, побудовані за допомогою зв'язків, які формують кільця різної структури між кластерами $(\text{ZnO})_{12}$. Наприклад, у випадку содаліту (SOD) — це структура, відома нам як структура зрізаного октаедра, яка, подібно до нанокластера $(\text{ZnO})_{12}$, складається з вісьмох шестикутників і шістьох чотирикутників, які підпорядковуються правилу ізольованих чотирикутників, і формує структуру через зв'язування 12 спільних чотирикутників (рис. 1, а) [8], тоді як фазу LTA сформовано з содалітових структур, які зв'язуються між собою через чотирикутні грані (рис. 1, б), а FAU — чотирма шестикутними гранями.

Спочатку розглянемо структури та властивості електронного спектру трьох структурних фаз кристалу ZnO: типу вюрциту (wz ZnO), цинкової обманки (zb ZnO) та кам'яної солі (rs ZnO), а також вже попередньо досліджених нанопоруватих фаз, зокрема SOD та LTA з метою встановлення адекватного відтворення результатів попередніх досліджень і для глибшого розуміння застосування підходу «знизу вгору» для моделювання нанопоруватих фаз. Для всіх структур спочатку проведено релаксацію структури, тобто пошук рівноважних

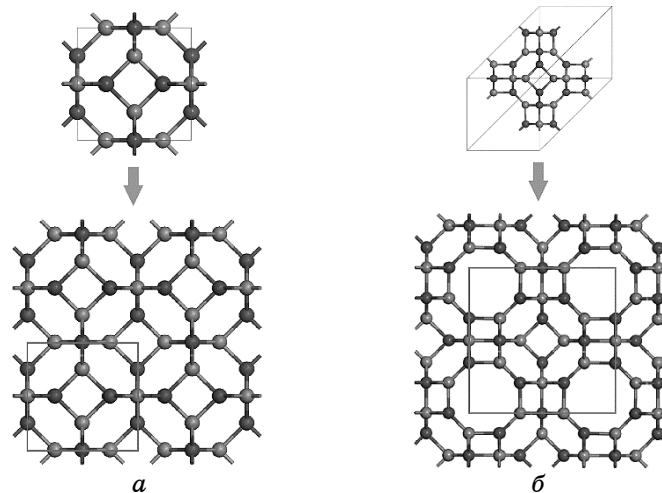


Рис. 1. Рівноважні структури нанопоруватих фаз ZnO: SOD (а) та LTA (б). Світлими кульками зображено атоми Zn, тоді як темними — атоми O.¹

структурних параметрів, за яких повна енергія системи була б мінімальною. В таблиці 1 подано одержані рівноважні параметри досліджуваних структур, а на рис. 1 представлено оптимізовані структури нанопоруватих фаз ZnO SOD і LTA. З рисунку 1 видно, що наші структури відображають нанопоруваті фази, одержані попередніми дослідниками [8, 28].

В таблиці 1 також подано порівняння результатів наших розрахунків з попередніми теоретичними розрахунками, а також з наявними експериментальними даними. Як показують результати розрахунків з використанням методи GGA, одержані дані узгоджуються з попередніми теоретичними даними та призводять до недооцінки значень ширини забороненої зони, а також до переоцінки параметрів ґратниці. Якщо розглянути результати обчислень з використанням

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри ґратниці (a [Å] і c [Å]), значення ширини забороненої зони (E_g [eV]) та об'єм комірки в розрахунку на одну формульну одиницю ZnO (V [Å³]) досліджуваних структур.²

Структура (група симетрії)	Метода	a , Å	c , Å	E_g , eV	V , Å ³
wz ZnO ($P63mc$)	GGA	3,325	5,253	0,76	25,15
	GGA + U	3,274	5,192	3,44	24,13
	PAW (PBE) [8]	3,285	5,262	0,82	24,88
	DFTB [28]	3,249	5,205	3,73	23,8
	Експеримент [31]	3,242	5,188	3,44	
zb ZnO ($F4\bar{3}m$)	GGA	4,651		0,57	25,15
	GGA + U	4,592		3,29	24,21
	PAW (PBE) [32]	4,587		1,22	
	DFTB [28]	4,63		4,16	25,2
	Експеримент [33]	4,58		3,27	
rs ZnO ($Fm\bar{3}m$)	GGA	4,341		0,67	20,44
	GGA + U	4,276		3,57	19,55
	GW [33]	4,25		4,27	
	PAW (PBE) [32]	4,248		0,84	20,45
	Експеримент	4,28		2,45 [34] 3,5 [35]	
SOD ($Pm\bar{3}n$)	GGA	5,6798		1,01	30,54
	GGA + U	5,608		3,53	29,4
	PAW (PBE) [8]	5,638		1,06	30,48
	DFTB [28]	5,732		4,22	31,38
LTA ($Fm\bar{3}c$)	GGA	10,839		1,47	37,51
	GGA + U	10,853		3,98	37,67
	PAW (PBE) [8]	10,725		1,61	36,95
	DFTB [28]	10,89		4,57	37,94

методи GGA + U (табл. 1), то бачимо, що узгодження значень параметрів ґратниці та ширини забороненої зони з даними експерименту поліпшується.

Параметри ґратниці відрізняються від експериментальних даних в межах 1%, а E_g — в межах 2% для кристалу ZnO типу цинкової обманки та кам'яної солі. Все це разом вказує на те, що цю методику можна застосовувати для моделювання параметрів електронного спектру нанофаз. Також слід зазначити, що довжина зв'язку між атомами Цинку та Оксигену в усіх структурах становить від 1,98 до 2,00 Å, що знаходиться в межах експериментальних даних щодо довжини зв'язку в кристалі ZnO [29–30].

Для розуміння електронних властивостей нових нанопоруватих фаз спочатку розраховано електронні спектри для трьох кристалічних фаз ZnO та нанопоруватих фаз SOD і LTA з використанням методи GGA і GGA + U . Результати розрахунків показують, що всі фази оксиду цинку мають напівпровідникові властивості з прямою (wz і zb ZnO) або непрямою (rs ZnO) забороненою зоною, що відповідає наявним експериментальним даним (табл. 1). На рисунку 2 для прикладу представлено зонноенергетичну діаграму, а також розподіл парціальної густини станів для вюрцитоподібного кристалу ZnO. З рисунка бачимо, що вершина валентної зони кристалу ZnO формується в основному внесками від $2p$ -орбіталей Оксигену, тоді як дно зони провідності сформовано в основному внесками від $4s$ -орбіталей Zn і $2p$ -орбіталей O. Орбіталі $3d$ -електронів Zn розташовані в енергетичній області 7,5–8,5 еВ нижче вершини валентної зони, що відповідає експериментальним фотоелектронним спектрам [36–37]. Також варто відзначити ефективність опису електронної структури монокристалів ZnO у різних фазах за допомогою методи GGA + U , яка є менш ресурсозатратною з точки зору використання машинного часу у порівнянні з гібридними методами HSE і B3LYP.

Якщо ж розглядати нанофази SOD і LTA (рис. 3, 4), то бачимо, що вони теж проявляють напівпровідникові властивості, ширина забороненої зони складає 3,53 еВ для SOD та 3,98 еВ для LTA, що узгоджується з даними попередніх теоретичних розрахунків [8, 28]. Слід відмітити, що значення E_g для цих нанопоруватих фаз є більшими, ніж у випадку вюрцитоподібного ZnO та пов'язані з тим фактом, що електронні властивості окремих будівельних блоків зберігаються й у зібраній нанопоруватій фазі.

Детальний розгляд парціальних внесків від атомових орбіталей нанопоруватих фаз SOD і LTA (рис. 3, 4) показує, що основний внесок у формування вершини валентної зони вносять $2p$ -орбіталі O подібно до випадку кристалу ZnO типу вюрциту. Крім того, як для кристалу ZnO, так і для нанопористих фаз, $2p$ -стани O і $3d$ -стани Zn в основному розподіляються в енергетичному вікні на 0,5–9,0 еВ нижче вершини валентної зони та показують електронний резонанс, що перед-

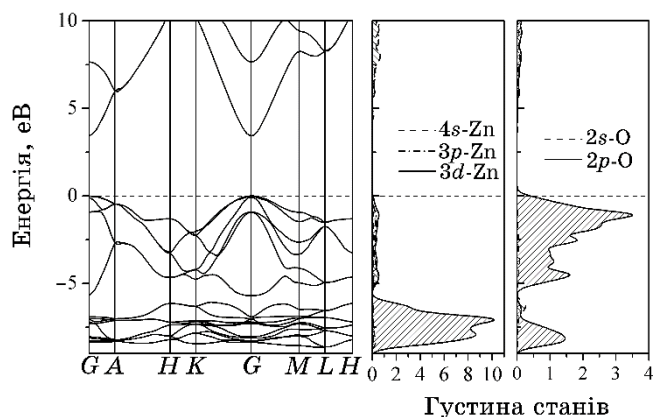


Рис. 2. Зонноенергетична діаграма та розподіл парціальної густини станів кристалу ZnO типу вюрциту. Горизонтальною штриховою лінією відмічено положення рівня Фермі.³

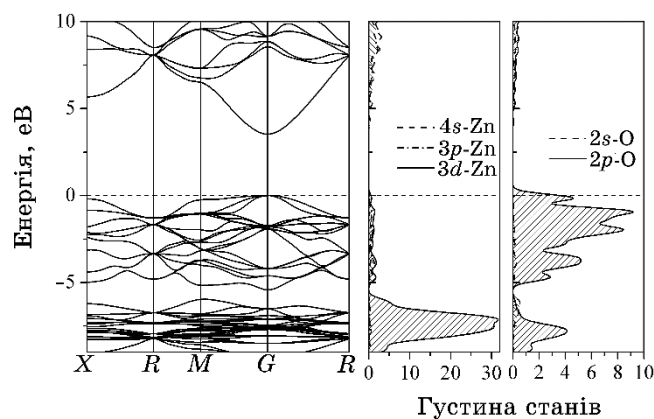


Рис. 3. Зонноенергетична діаграма та розподіл парціальної густини станів нанопоруватої фази SOD. Горизонтальною штриховою лінією відмічено положення рівня Фермі.⁴

бачає сильну гібридизацію між ними.

Таким чином, у нанопоруватих фазах зв'язувальним станам відповідають гібридизовані стани між $2p$ -O і $3d$ -Zn подібно до випадку кристалу ZnO. Переважальна p - d -гібридизація використовує тетракоординатну структуру зв'язку кожного атома в цих зібраних фазах, що робить можливою нанопоруватість каркасів.

На наступному етапі цієї роботи ми, натхненні підходом «знизу вгору» щодо складання нових фаз, провели теоретичне прогнозування структури трьох нових нанопоруватих фаз, які можна класифікувати відповідно до цеолітових структур бази IZA [11] як CAN, LOS і FRA

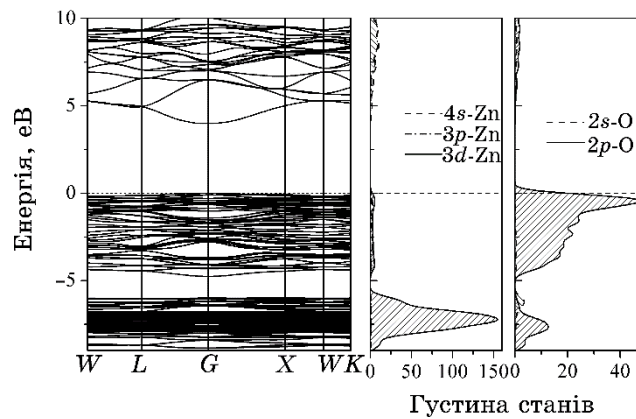


Рис. 4. Зонноенергетична діаграма та розподіл парціальної густини станів нанопоруватої фази LTA. Горизонтальною штриховою лінією відмічено положення рівня Фермі.⁵

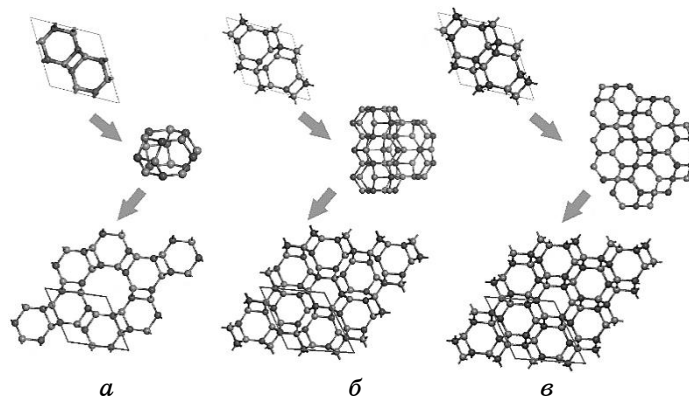


Рис. 5. Рівноважні структури нанопоруватих фаз ZnO: CAN (а), LOS (б) і FRA (в). Світлими кульками зображено атоми Zn, тоді як темними — атоми O.⁶

(рівноважні структури зображено на рис. 5).

Одержані геометричні параметри ґратниці наведено в табл. 2. Вибір цих нанопоруватих фаз не є випадковим, оскільки кожна наступна фаза формується з попередньої. Перша з розглянутих структур, — фаза CAN, — формується з п'ятих шестикутників і шістьох чотирикутників із зигзагоподібним зв'язком, що включає три шестикутники (рис. 5, а). Фаза LOS формується зі структури CAN і структури, яка складається з шістьох чотирикутників і одинадцятих шестикутників (рис. 5, б). Найцікавішою з точки зору побудови є нанопорувата фаза FRA, яка включає в себе дві нанофази SOD і

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри ґратниці (a [Å] і c [Å]), значення ширини забороненої зони (E_g [eV]) та об'єм комірки в розрахунку на одну формульну одиницю ZnO (V [Å³]) нанопоруватих фаз CAN, LOS і FRA.⁷

Структура (група симетрії)	Метода	a , Å	c , Å	E_g , eV	V , Å ³
CAN	GGA	7,88	3,348	0,95	30,01
($P63/m$)	GGA + U	7,739	3,332	3,61	28,81
LOS	GGA	7,940	6,6504	0,95	30,26
($P\bar{6}3c$)	GGA + U	7,796	6,6497	3,59	29,16
FRA	GGA	7,986	16,606	0,96	30,57
($P321$)	GGA + U	7,878	16,409	3,51	29,4

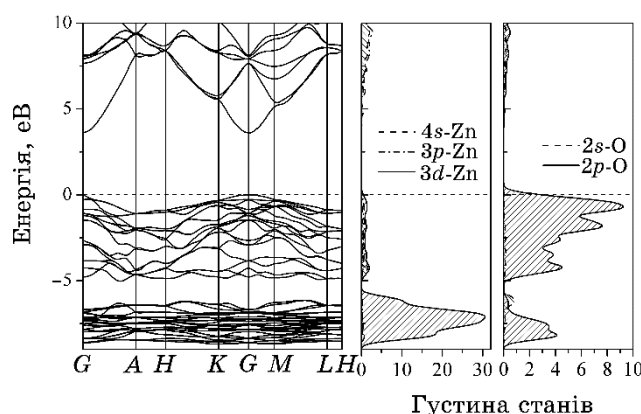


Рис. 6. Зонноенергетична діаграма та розподіл парціальної густини станів нанопоруватої фази CAN. Горизонтальною штриховою лінією відмічено положення рівня Фермі.⁸

LOS, сполучені між собою (рис. 5, *в*). Також слід зазначити, що всі сформовані нанофази відповідають схемі пакування відповідних цеолітових структур [11].

Щоб зрозуміти, чи нанопоруваті фази мають нові властивості, ми провели дослідження електронного спектру цих структур. На рисунках 6–8 зображено зонноенергетичні діаграми нанофаз CAN, LOS і FRA, які показують, що всі одержані структури мають напівпровідникові властивості з шириною забороненої зони від 3,51 до 3,61 eV залежно від фази (табл. 2, E_g). Одержані значення E_g , як і у нанопоруватих фазах SOD і LTA, є більшими, ніж у вюрцитоподібного кристалу ZnO, що підтверджує той факт, що електронні властивості складових частин зберігаються у складеній нанопоруватій фазі.

Для більш глибокого розуміння електронної структури нанопоруватих фаз CAN, LOS і FRA ми також розраховували, окрім зонно-

нергетичних діаграм, розподіли парціальної густини станів, подані на рис. 6–8. Розподіл густини станів для нанопоруватої фази CAN (рис. 6) показує, що вершину валентної зони в основному формують 2*p*-орбіталі O, тоді як дно зони провідності сформовано внесками від 4*s*-орбіталей Zn, подібно до фази SOD та LTA.

Подібна схема розподілу парціальної густини станів спостерігається й у випадку нанофаз LOS і FRA з тією лише різницею, що зі зростанням кількості будівельних блоків у нанопоруватій фазі зростає густина станів відповідних внесків. Також слід відмітити, що, подібно до нанофаз SOD і LTA, у фазах CAN, LOS і FRA 2*p*-стани O і

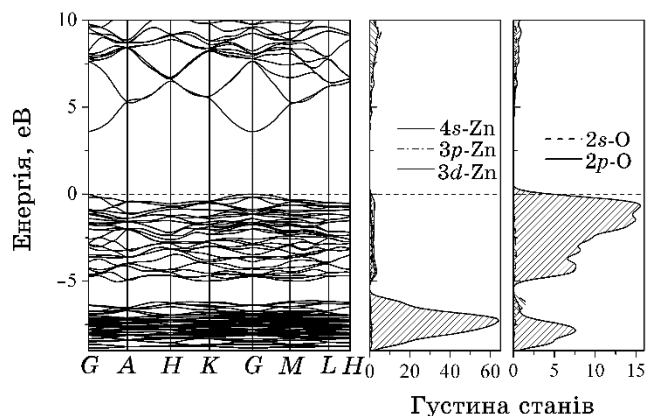


Рис. 7. Зонноенергетична діаграма та розподіл парціальної густини станів нанопоруватої фази LOS. Горизонтальною штриховою лінією відмічено положення рівня Фермі.⁹

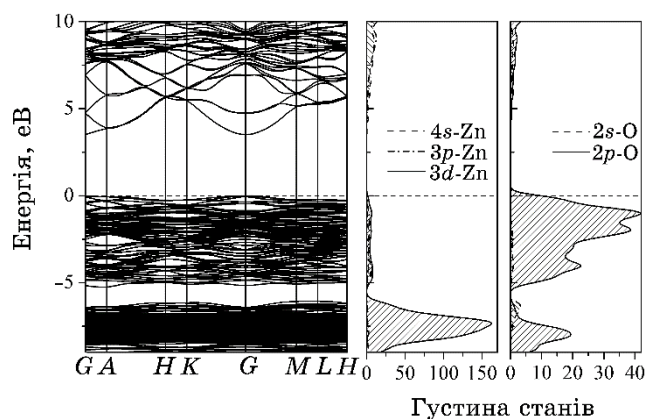


Рис. 8. Зонноенергетична діаграма та розподіл парціальної густини станів нанопоруватої фази FRA. Горизонтальною штриховою лінією відмічено положення рівня Фермі.¹⁰

3d-стани Zn сильно гібридизовані, знаходяться у валентній зоні та відповідають зв'язувальним станам.

Слід відмітити, що значення ширини забороненої зони трьох нових нанофаз ZnO виявилися вищими, ніж для вюрцитоподібного кристалу ZnO, і завдяки структурі з відкритим нанопоруватим каркасом, якщо синтезувати їх, дають можливість легування різного роду домішками як засобу для керованої зміни їхньої електронної структури.

Також для всіх розглянутих в дослідженні об'єктів ми розрахували об'єм, який припадає на одну формульну одиницю ZnO, що наведено в таблицях 1 і 2. Аналіза одержаних результатів показує, що об'єм на одну формульну одиницю у нанофазах більший на 21–56% в залежності від фази в порівнянні з вюрцитоподібним кристалом ZnO. Якщо порівнювати з кристалом ZnO типу кам'яної солі, то об'єм, що припадає на одну формульну одиницю, зростає в залежності від фази на 47–92%. Таке зростання об'єму приводить до більшої гнучкості та пружності нових порожнистих нанофаз. Таким чином, ці нанопористі фази, якщо їх зможуть успішно синтезувати, стануть одними з найбільш перспективних кандидатів на заміну дорогих і механічно крихких матеріалів.

Ще однією перспективною ділянкою застосуванням нанопоруватих фаз на основі ZnO є їхнє використання в якості акумуляторів водню завдяки відкритому нанопоруватому каркасу та значно більшому об'єму, який припадає на одну формульну одиницю, в порівнянні з кристалами ZnO, що уможливорює значно ефективніше розподіляти та зберігати молекули водню в межах пор.

4. ВИСНОВКИ

В межах теорії функціоналу густини проведено теоретичне прогнозування структури нових нанопоруватих фаз ZnO з використанням підходу «знизу вгору». Показано ефективність опису електронної структури ZnO у різних фазах за допомогою методи GGA + U . Встановлено структурні параметри для нанофаз CAN, LOS і FRA та розраховано їхні електронні спектри. Результати розрахунків показують, що всі нові нанофази ZnO є напівпровідниковими матеріалами з шириною забороненої зони, більшою, ніж у вюрцитоподібного кристалу ZnO. Цікаво відмітити, що електронні властивості складових частин нанопоруватої структури зберігаються у зібраній нанофазі. Розрахунки об'єму комірки на одну формульну одиницю ZnO показують, що нанопоруваті фази мають більшу гнучкість і пружність у порівнянні з кристалічними фазами об'ємного кристалу ZnO. Ми сподіваємося, що наша робота сприятиме посиленню експериментальної роботи в цій галузі, оскільки нанопоруватість структур уможливить (за успішної синтези), наприклад, легувати

їх різного роду домішками, що, в свою чергу, забезпечить можливість керованої зміни їхньої електронної структури.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. Willander, *Zinc Oxide Nanostructures: Advances and Applications* (Singapore: Pan Stanford Publisher: 2014).
2. Y. B. Hahn, *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, No. 9: 1797 (2011); <https://doi.org/10.1007/s11814-011-0213-3>.
3. A. Kolodziejczak-Radzimska and M. Jesionowski, *Materials*, **7**: 2833 (2014); <https://doi.org/10.3390/ma7042833>.
4. J. Carrasco, F. Illas, and S. T. Bromley, *Phys. Rev. Lett.*, **99**: 235502 (2007); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.235502>.
5. M. Woodley and R. Catlow, *R. Nat. Mater.*, **7**: 937 (2008); <https://doi.org/10.1038/nmat2321>.
6. S. M. Woodley, M. B. Watkins, A. A. Sokol, S. A. Shevlin, and C. R. A. Catlow, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**: 3176 (2009); <https://doi.org/10.1039/b902600b>.
7. Y. Yong, B. Song, and P. He, *J. Phys. Chem. C*, **115**: 6455 (2011); <https://doi.org/10.1021/jp200780k>.
8. Z. Liu, X. Wang, J. Cai, G. Liu, P. Zhou, K. Wang, and H. Zhu, *J. Phys. Chem. C*, **117**: 17633 (2013); <https://doi.org/10.1021/jp405084r>.
9. P. Guo, J. Shin, A. Greenaway, J. Gi Min, J. Su, H. J. Choi, L. Liu, P. A. Cox, S. B. Hong, P. Wright A, and X. Zou, *Nature*, **524**: 74 (2015); <https://doi.org/10.1038/nature14575>.
10. W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, P. S. Wheatley, V. R. Seymour, S. E. Ashbrook, P. Chlubná, L. Grajciar, M. Položij, A. Zukal, O. Shvets, and J. Čejka, *Nature Chemistry*, **5**: 628 (2013); <https://doi.org/10.1038/nchem.1662>.
11. Ch. Baerlocher and L.B. McCusker, *Database of Zeolite Structures*, <http://www.izastructure.org/databases/>.
12. I. Demiroglu, S. Tosoni, F. Illas, and S. T. Bromley, *Nanoscale*, **6**: 1181 (2014); <https://doi.org/10.1039/C3NR04028C>.
13. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al., *J. Phys. Condens. Matter*, **29**: 465901 (2017); <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>.
14. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
15. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**: 5188 (1971); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
16. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**: 7892 (1990); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
17. M. Cococcioni and S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B*, **71**: 035105 (2005); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035105>.
18. O. V. Bovgyra and M. V. Kovalenko, *2015 International Young Scientists Forum on Applied Physics (YSF) (Dnipropetrovsk, 2015)*, p. 1; <https://doi.org/10.1109/YSF.2015.7333157>.
19. O. V. Bovgyra and M. V. Kovalenko, *J. Nano- Electron. Phys.*, **8**: 2031 (2016); [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(2\).02031](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02031).

20. O. Bovgyra, M. Kovalenko, R. Bovhyra, and V. Dzikovskyi, *J. Phys. Stud.*, **23**: 4301 (2019); <https://doi.org/10.30970/jps.23.4301>.
21. R. Bovhyra, D. Popovych, O. Bovgyra, and A. Serednytsky, *Applied Nanoscience*, **9**, No. 5: (1967); <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0706-z>.
22. O. Bovgyra, M. Kovalenko, V. Dzikovskyi, and M. Moroz, *2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (UKRCON)*, (Lviv, Ukraine, 2019), p. 726; <https://doi.org/10.1109/UKRCON.2019.8879928>.
23. A. Mang, K. Reimann, and St. Rübenacke, *Solid State Commun.*, **94**: 251 (1995); [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(95\)00054-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00054-2).
24. C. G. Broyden, *IMA Journal of Applied Mathematics*, **6**, Iss. 3: 222 (September 1970); <https://doi.org/10.1093/imamat/6.3.222>.
25. R. Fletcher, *Comput. J.*, **13**: 317 (1970); <https://doi.org/10.1093/comjnl/13.3.317>.
26. D. Goldfarb, *Math. Comput.*, **24**: 23 (1970); <https://doi.org/10.1090/S0025-5718-1970-0258249-6>.
27. D. F. Shanno, *Math. Comput.*, **24**: 647 (1970); <https://doi.org/10.1090/S0025-5718-1970-0274029-X>.
28. V. N. Tuoc, T. D. Huan, N. V. Minh, and N. T. Thao, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **726**: 012022 (2016); <https://doi.org/10.1088/1742-6596/726/1/012022>.
29. U. Seetawan, S. Jugsujinda, T. Seetawan, A. Ratchasin, C. Euvananont, C. Junin, C. Thanachayanont, and P. Chainaronk, *Mater. Sci. Appl.*, **2**: 1302 (2011); <https://doi.org/10.4236/msa.2011.29176>.
30. S. D. Birajdar, P. P. Khirade, V. Bhagwat, A. V. Humbe, K. Jadhav, *J. All. Comp.*, **683**: 513 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.043>.
31. W. Göpel, J. Pollmann, I. Ivanov, and B. Reihl, *Phys. Rev. B*, **26**: 3144 (1982); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.3144>.
32. X. Ma, Y. Wu, Y. Lv, and Y. Zhu, *J. Phys. Chem. C*, **117**: 26029 (2013); <https://doi.org/10.1021/jp407281x>.
33. H. Dixit, R. Saniz, D. Lamoén, and B. Partoens, *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**: 125505 (2010); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/12/125505>.
34. J. A. Sans, A. Segura, F. J. Manjón, B. Mari, A. Muñoz, and M. J. Herrera-Cabrera, *Microelectron. J.*, **36**: 928 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2005.05.010>.
35. S. J. Chen, Y. C. Liu, C. L. Shao, C. S. Xu, Y. X. Liu, L. Wang, B. B. Liu, and G. T. Zou, *J. Appl. Phys.*, **98**: 106106 (2005); <https://doi.org/10.1063/1.2177928>.
36. R. A. Powell, W. E. Spicer, and J. C. McMenamin, *Phys. Rev. Lett.*, **27**: 97 (1971); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.27.97>.
37. C. J. Vesely, R. L. Hengehold, and D. W. Langer, *Phys. Rev. B*, **5**: 2296 (1972); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.2296>.

¹Ivan Franko National University of Lviv,
8a, Kyryla ta Mefodiya Str.,
UA-79005 Lviv, Ukraine

²Ya. S. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, N.A.S. Ukraine,
3b, Naukova Str.,
UA-79060 Lviv, Ukraine.

¹ Fig. 1. The relaxed structure of ZnO nanoporous phases: SOD (a) and LTA (b). Light and dark spheres represent Zn and O atoms, respectively.

² **TABLE 1.** Lattice parameters (a [Å], c [Å]), band gap energy (E_g [eV]) and volume per ZnO unit (V [Å³]) for investigated structures.

³ **Fig. 2.** Band structure and partial density of states of wurtzite ZnO phase. The horizontal dash line indicates the Fermi level.

⁴ **Fig. 3.** Band structure and partial density of states of nanoporous phase SOD. The horizontal dash line indicates the Fermi level.

⁵ **Fig. 4.** Band structure and partial density of states of nanoporous phase LTA. The horizontal dash line indicates the Fermi level.

⁶ **Fig. 5.** The relaxed structure of ZnO nanoporous phases: CAN (a), LOS (b), and FRA (c). Light and dark spheres represent Zn and O atoms, respectively.

⁷ **TABLE 2.** Lattice parameters (a [Å], c [Å]), band gap energy (E_g [eV]) and volume per ZnO unit (V [Å³]) of the CAN, LOS and FRA nanoporous phases.

⁸ **Fig. 6.** Band structure and partial density of states of nanoporous phase CAN. The horizontal dash line indicates the Fermi level.

⁹ **Fig. 7.** Band structure and partial density of states of nanoporous phase LOS. The horizontal dash line indicates the Fermi level.

¹⁰ **Fig. 8.** Band structure and partial density of states of nanoporous phase FRA. The horizontal dash line indicates the Fermi level.