

Вивчення структурних та електронних властивостей кластерів ZnO методом теорії функціонала густини

О.В. Бовгира¹, Р.В. Бовгира^{2,*}, М.В. Коваленко¹, Д.І. Попович^{2,3}, А.С. Середницький²

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8а, 79005 Львів Україна

² Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 3-б, 79060 Львів Україна

³ Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

(Одержано 27.12.2012, опубліковано online 28.03.2013)

У межах теорії функціоналу густини проведено дослідження структурних та електронних властивостей малих кластерів $(\text{ZnO})_n$ ($n = 2-12$). Для кожного кластеру було проведено оптимізацію структури та визначено основні властивості зонної структури. Встановлено, що із зростанням (n) у малих кластерах $(\text{ZnO})_n$ енергетично вигіднішою стає стабілізація від кільцевих до фулереноподібних структур, які містять тетрагональні і гексагональні грані та усі атоми мають координаційне число рівне трьом. Серед кластерів $(\text{ZnO})_{12}$ із домішками атомів перехідних металів найбільш стабільними є кластери із заміщенням атома Zn атомами Mn, Cu і Co. Ширина забороненої зони у електронному спектрі домішкових кластерів зменшується за рахунок p - d гібридизації орбіталей домішкового атома із орбіталами атома кисню.

Ключові слова: Структура, Електронні властивості, Кластери ZnO, Метод теорії функціонала густини.

PACS numbers: 73.22. – f, 73.20.At, 61.72.Ww

1. ВСТУП

Широкозонні напівпровідники – основа перспективних опто-, електронних систем, ультрафіолетових лазерів, польових емітерів та інших пристроїв нового покоління. Вважається, що не тільки склад, але й характер наноструктур, надають нові властивості матеріалу. Атомні кластери і фулерени є будівельними блоками нових наноструктурних матеріалів, які зараз є об'єктом інтенсивних досліджень з перспективою застосування в оптоелектроніці. Особливий інтерес представляють кластери оксиду цинку, який вирізняється різноманітними фізичними і хімічними властивостями, таких як анізотропна кристалічна структура, наявність напівпровідникових властивостей при великій ширині забороненої зони, амфотерні хімічні властивості, п'єзоелектричні властивості, біосумісність, велика енергія зв'язку екситона, тощо, що роблять цей матеріал справді унікальним [1]. Тонкі плівки і наноструктури на основі ZnO є кандидатами для виготовлення надтонких дисплеїв, УФ випромінювачів і перемикачів [2] та газових сенсорів [3].

Основними методами вивчення електронних властивостей атомних кластерів є квантово-механічні методи, обмежений або необмежений метод Хартрі-Фока, метод функціонала електронної густини, метод молекулярної динаміки та інші.

У даній роботі представлено теоретичні дослідження в межах теорії функціоналу густини структурних та електронних властивостей малих кластерів $(\text{ZnO})_n$ ($n = 2-12$), як чистих, так і легованих 3d домішками металів.

2. МОДЕЛІ І МЕТОДИКИ РОЗРАХУНКІВ

У роботі проведено розрахунки із перших принципів у межах теорії функціоналу електронної густини, яка успішно використовувалась для дослідження властивостей нанорозмірних структур, таких як нанодротики, нанокільця та нанотрубки [4-7].

Для опису обмінно-кореляційної енергії електронної підсистеми використано функціонал у наближенні узагальненого градієнта (GGA) в параметризації Пердю, Бурке і Ернцерахофа [8]. Відомо, що використання даного наближення у розрахунках призводить до кількісної недооцінки величини енергії зв'язку системи. З іншого боку, альтернативний опис обмінно-кореляційної взаємодії у межах апроксимації локальної густини (LDA) призводить до завищених значень енергії зв'язку у порівнянні із експериментальними даними. Використання наближення GGA у даній роботі дає можливість при аналізі результатів розрахунків стверджувати, що якщо модель кластера буде стабільною, то і реальна система також буде стабільною.

Електронні функції електронів розкладались у базисі атомних орбіталей, включаючи d-орбіталі. Основні електрони описувались ефективним потенціалом із урахуванням релятивістських поправок. Інтегрування у першій зоні Брілюена проводилось у спеціальних точках k-простору, згенерованих за схемою Монкроста-Пака [9].

Оптимізація геометрії структури нанокластерів проводилась методом спряжених градієнтів. Жодні симетричні обмеження не застосовувались під час структурної оптимізації. Попередні розрахунки методами псевдопотенціалу [10, 11] показали, що сферодні кластери $(\text{ZnO})_n$ є стабільними для $n \geq 8$ і

*bovhyra@gmail.com

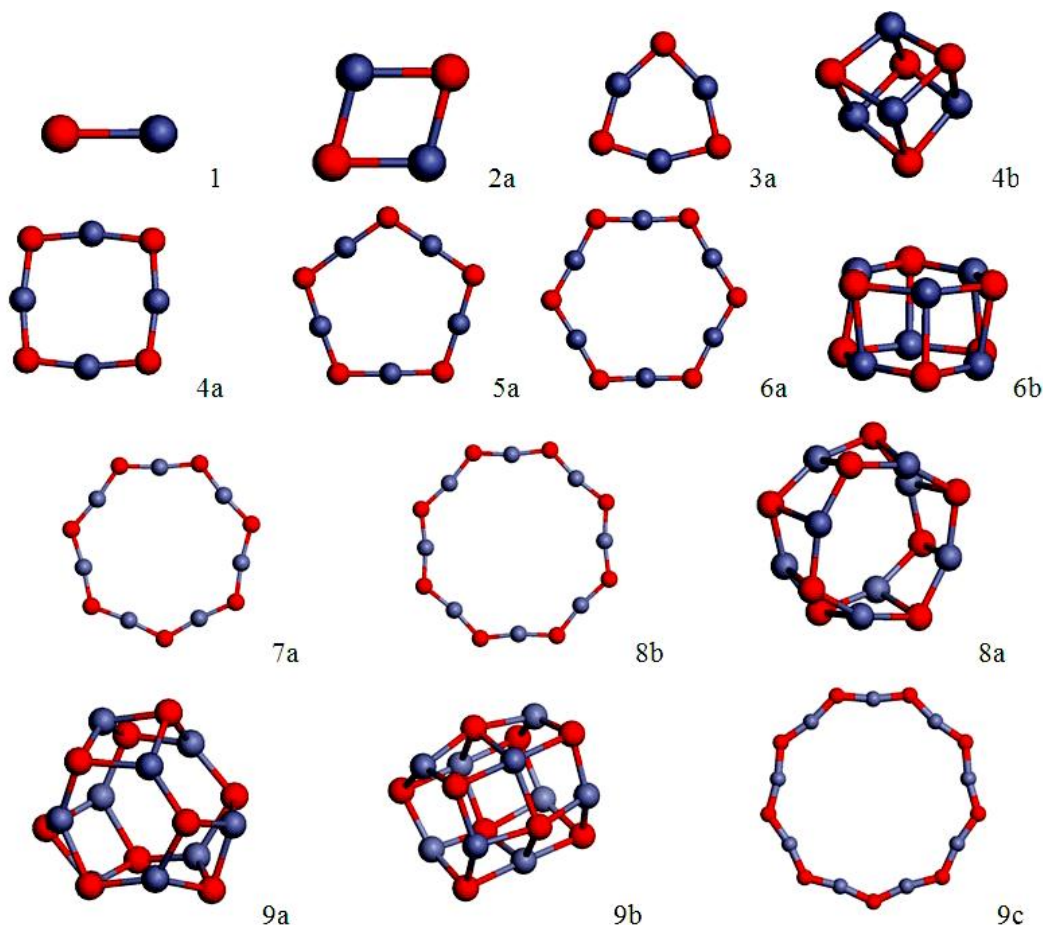


Рис. 1 – Структури кластерів Zn_nO_n. Атоми кисню зображені темними кулями, а цинку – світлими

Таблиця 1 – Структури, енергії зв’язку та енергетичні щільності НОМО-LUMO (eV) кластерів Zn_nO_n.

Ізомер	Структура	Довжина зв’язку Zn-O, Å	E _{зв} (eV)	НОМО-LUMO (eV)
1	Лінійна	1,74	2,19	0,56
2a	Ромбічна	1,915	4,19	1,15
3a	Кільце	1,85	5,44	2,85
4a	Кільце	1,82	5,85	2,96
4b	Ромбоєдрична	2,02	5,35	1,71
5a	Кільце	1,805	5,94	2,92
6a	Кільце	1,795	6,01	3,07
6b	Подвійне кільце	1,92	5,93	2,23
7a	Кільце	1,79	6,08	3,22
7b	Сфероїд	1,90	5,98	2,32
8a	Подвійне кільце	1,88	6,16	2,49
8b	Кільце	1,787	6,02	3,19
9a	Сфероїд	1,91	6,25	2,43
9b	Подвійне кільце	1,94	6,23	2,51
9c	Кільце	1,784	6,01	3,23
12a	Зрізаний октаедр	1,93	6,51	2,62

відносяться до фулереноподібних структур. У випадку малих кластерів із $n \leq 7$ стабільними конфігураціями є кільцеподібні структури. На рис. 1. представлені оптимізовані структури різних ізомерів Zn_nO_n. Ізомери, що позначені літерою “а”, мають найнижчі енергії.

Енергія зв’язку кластера оксиду цинку в розрахунку на одну формульну одиницю обчислювалась за формулою [12]:

$$E_{зв.} = E(\text{Zn}) + E(\text{O}) - 1/n * E_n,$$

де n – кількість молекул ZnO в кластері. Деталі структури і властивості різних ізомерів наведені у таблиці 1.

Моделі традиційних фулеренів містять п’ятикутники й шестикутники. Якщо застосувати такі моделі для кластерів ZnO, то отримаємо в кластері зв’язки

Zn-Zn і/або O-O. Для того, щоб повністю позбутись зв'язків Zn-Zn та O-O ми розглядаємо лише такі, що забезпечують можливість енергетичної вигідності і, послідовно, стабільності та існування таких кластерів на основі інших напівпровідникових сполук

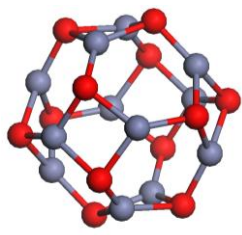


Рис. 2 – Структура кластерів $Zn_{12}O_{12}$

Симетрія кластерів $Zn_{12}O_{12}$ дозволяє побудувати з них шаруваті надгратки типу цеоліта зі структурою цинкової обманки (ЦОЦ- $Zn_{12}O_{12}$). Наявність гетерополярного зв'язку в молекулі $Zn_{12}O_{12}$ може призвести до появи п'єзооптичних констант. Можна очікувати появу унікального поєднання електричних, оптичних і механічних властивостей у таких цеолітах. Тому вивчення кластерів $Zn_{12}O_{12}$ і ґраток є перспективним напрямком фізики поверхні твердого тіла.

3. ОПИС ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

В результаті проведення розрахунків в межах теорії функціонала густини, встановлено, що із зростанням (n) у малих кластерах $(ZnO)_n$ енергетично вигіднішою стає стабілізація від кільцевих до фулереноподібних структур, які містять тетрагональні і гексагональні грані та усі атоми мають координаційне число рівне трьом. Розмір кластерів залежить від кількості молекул (n): кільцеві структури ($n = 2-7$) мають діаметр $< 0,8$ нм, фулереноподібні – менше 1,2 нм. Із зростанням (n) довжина зв'язку Zn-O зменшується від 1.892 до 1.742 Å, а енергія зв'язку кластера (рис. 3) і величина енергетичної щільності між найвищою заповненою (НОМО) і найнижчою незаповненою (LUMO) молекулярними орбіталями зростають (табл. 1).

Розрахунки показують, що коли $n \geq 11$ кільцеві кластери не можуть існувати. Причини можуть бути такі: 1) із зростанням n енергія кластера вже не може ефективно зменшуватись; 2) атоми Zn і O проявляють тенденцію до утворення координаційних сфер вищих порядків.

Для кожного кластеру було проведено оптимізацію структури та визначено основні властивості зонної структури. У кластерах Zn_nO_n відбувається перерозподіл електронів від Zn^+ до O^- , що підтверджується розподілом деформаційної електронної густини (рис. 4). Виникає гетерополярний зв'язок між іонами $Zn^+ \cdot O^-$ (зв'язуючі орбіталі) і відштовхування іонів $Zn^+ \cdot Zn^+$ і $O^- \cdot O^-$ (розрихлюючі орбіталі).

В результаті оптимізації кластера $Zn_{12}O_{12}$ встановлено, що його структура відхиляється від правильної геометричної конфігурації зрізаного октаедра (рис. 5). У кластері $Zn_{12}O_{12}$ відбувається перенесення заряду та поява іонної складової міжатомного зв'язку, яка призводить до гофрування граней молекули і зміни довжин зв'язку. Іони O^- – зміщуються назовні, а іони Zn^+ – в середину, утворюючи відповідну електронну структуру.

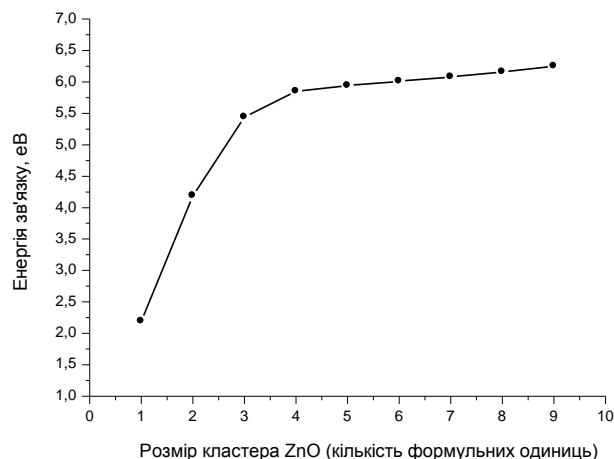


Рис. 3 – Енергії зв'язку для найбільш стабільних кластерів Zn_nO_n в залежності від їх розмірів



Рис. 4 – Розподіли деформаційної електронної густини у малих кластерах $(ZnO)_n$

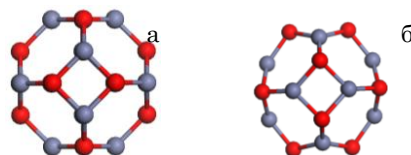


Рис. 5 – Зрізаний октаедр (а) і оптимізована структура (б) кластера $Zn_{12}O_{12}$

Заряди іонів є більшими одиниці, форма хмар сферична, а велика частина електронів локалізована на іонах, тому зв'язок між ними іонно-ковалентний з великою (приблизно на 50 %) частиною іонної складової. Результати розрахунку електронної структури $Zn_{12}O_{12}$ представлені у таблиці 2.

Проведено також вивчення електронних та оптичних властивостей кластерів оксиду цинку із домішками 3d перехідних елементів (Mn, Co, Cu). Для дослідження ми вибрали найбільш стабільний малий кластер $(ZnO)_{12}$.

У випадку допування кластера оксиду цинку домішковим атомом розглянуто три атомні конфігурації: а) атом домішки заміщує один з атомів Zn; б) ендоедральне допування атомом 3d-елемента посередині кластера $(ZnO)_{12}$; в) ендоедральне допування атомом 3d-елемента у кластері $(ZnO)_{12}$ збоку від його центру. Конфігурації оптимізованих структур представлені на Рис.6.

Очевидно, атоми марганцю індують електронні стани у забороненій зоні кластера, в результаті чого енергетичні щільності отриманих легованих кластерів є меншими ніж у чистого кластера $(ZnO)_{12}$ (табл. 3). Отримані значення енергії зв'язку кластерів вказують на те, що заміщення атому цинку атомом марганцю є більш енергетично вигідним, ніж ендоедральне допування. Аналогічні обчислення проведені й у

Таблиця 2 – Розраховані характеристики кластера $Zn_{12}O_{12}$.

Параметр	$Zn_{12}O_{12}$
Довжина зв'язку $Zn-O$ між квадратом і гексагоном, Å	1,98
Довжина зв'язку $Zn-O$ між гексагоном і гексагоном, Å	1,89
Кути між зв'язками в квадраті, °	91,2 (Zn)
Кути між зв'язками в гексагоні, °	129,2 (Zn) 108,6 (O)
Заряд іонів	1,18 (Zn) - 1,18 (O)
Δ (НОМО- LUMO), eV	2,62
Енергія зв'язку на атом, eV	- 3,252

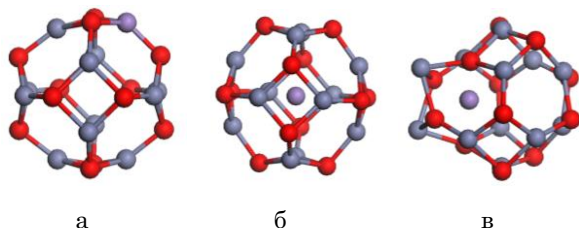


Рис. 6 – Структури кластерів $Zn_{12}O_{12}$ з домішковим атомом

випадку домішкових атомів Cu та Co, та встановлено, що, як і у випадку із марганцем, допування кластерів змінює довжини зв'язків між атомами цинку і кисню: в цілому вони зменшуються приблизно на 0.1 Å. Енергії зв'язку кластерів із домішками, порівняно з чистими кластерами $Zn_{12}O_{12}$, зростають, що вказує на вищу стабільність таких молекулярних сполук. Енергетичні щілини між НОМО і LUMO орбіталями зменшуються за рахунок $p-d$ гібридизації орбіталей домішкового атома із орбіталями атому кисня (рис. 7).

Для дослідження оптичних властивостей домішкових кластерів $Zn_{12}O_{12}$ розраховано уявну частину діелектричної проникності, на основі якої обчислено спектральну залежність коефіцієнта поглинання за співвідношенням Крамерса-Кроніга (рис. 8). Піки у

Таблиця 3 – Структури, енергії зв'язку на один атом, та енергетичні щілини НОМО-LUMO (eV) кластерів $Zn_{12}O_{12}$ із домішками 3d перехідних металів.

Ізомер	Симетрія структури	$E_{зв}$ (eV)	НОМО-LUMO (eV)
$Zn_{11}O_{12}Mn$ (а)	Cs	6,654	1,315
$Zn_{12}O_{12}:Mn$ (б)	Th	6,057	1,301
$Zn_{12}O_{12}:Mn$ (в)	Cs	6,054	1,298
$Zn_{11}O_{12}Cu$ (а)	Cs	6,605	1,743
$Zn_{12}O_{12}:Cu$ (б)	Th	6,184	1,742
$Zn_{12}O_{12}:Cu$ (в)	Cs	6,184	1,744
$Zn_{11}O_{12}Co$ (а)	Cs	6,885	1,197
$Zn_{12}O_{12}:Co$ (б)	Th	6,128	1,195
$Zn_{12}O_{12}:Co$ (в)	Cs	6,128	1,193

4. ВИСНОВКИ

Проведено теоретичні дослідження параметрів енергетичного спектра малих кластерів $(ZnO)_n$ ($n = 2-12$) у межах теорії функціонала електронної густини та встановлено, що із зростанням (n) у малих кластерах $(ZnO)_n$ енергетично вигіднішою стає

видимій області спектра пов'язуються з міжзонними переходами між 3d зонами атомів перехідних металів і 4s-станами атома Zn у зоні провідності.

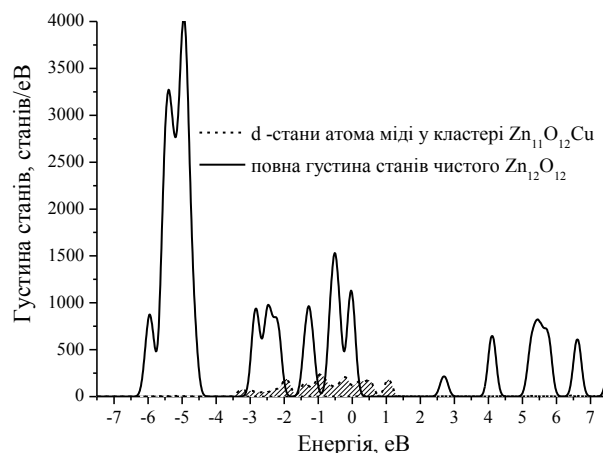


Рис. 7 – Розподіл густини станів у кластері $Zn_{12}O_{12}$ з домішкою Cu

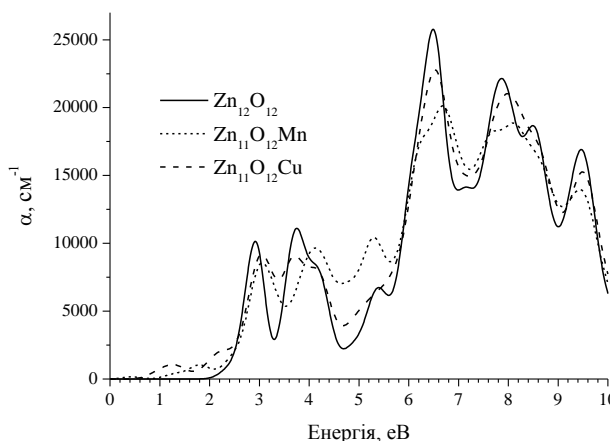


Рис. 8 – Теоретичні спектри поглинання домішкових кластерів $Zn_{12}O_{12}$

стабілізація від кільцевих до фулереноподібних структур, які містять тетрагональні і гексагональні грані та усі атоми мають координаційне число рівне трьом. Розмір кластерів залежить від числа молекул (n): кільцеві структури ($n = 2-7$) мають діаметр < 0.8 нм, фулереноподібні мають діаметр < 1.2 нм. Із зростанням n довжина зв'язку Zn-O зменшується від

1.892 до 1.742 Å, а енергія зв'язку кластера і величина енергетичної щільності між найвищою заповненою і нижньою незаповненою молекулярними орбіталями зростають.

Встановлено, що серед кластерів (ZnO)₁₂ із домішками атомів перехідних металів найбільш стабільними є кластери із заміщенням атома Zn атомами

Mn, Cu і Co. Ширина забороненої зони в електронному спектрі домішкових кластерів зменшується за рахунок *p-d* гібридизації орбіталей домішкового атома із орбіталями атома кисню. Отримані результати добре узгоджуються з відповідними теоретичними та експериментальними дослідженнями [10-11, 15].

Изучение структурных та электронных свойств кластеров ZnO методом теории функционала плотности

О.В. Бовгира¹, Р.В. Бовгира², М.В. Коваленко¹, Д.И. Попович^{2,3}, А.С. Середницький²

¹ Львовский национальный университет имени Ивана Франка,
ул. Кирилла и Мефодия, 8а, 79005 Львов, Украина

² Институт прикладных проблем механики и математики им. Я.С. Подстригача НАН Украины,
ул. Научная, 3-б, 79060 Львов, Украина

³ Национальный университет «Львовская политехника», ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина

В пределах теории функционала плотности проведены исследования структурных и электронных свойств малых кластеров. Для каждого кластера была проведена оптимизация структуры, определены основные свойства зонной структуры. Установлено, что с ростом (*n*) в малых кластерах энергетически выгодна стабилизация от кольцевых до фуллереноподобных структур, которые содержат тетрагональные и гексагональные грани, и все атомы имеют координационное число равное трем. Среди кластеров с примесями атомов переходных металлов наиболее стабильными получаются кластеры с замещением атома Zn атомами Mn, Cu и Co. Ширина запрещенной зоны в электронном спектре примесных кластеров уменьшается вследствие *p-d* гибридизации орбиталей примесного атома с орбиталями атома кислорода.

Ключевые слова: Структура, Электронные свойства, Кластеры ZnO, Метод теории функционала плотности.

The Density Functional Theory Study of Structural and Electronical Properties of ZnO Clusters

O.V. Bovgyra¹, R.V. Bovgyra², M.V. Kovalenko¹, D.I. Popovych^{2,3}, A.S. Serednytski²

¹ Ivan Franko National University of Lviv, 8a, Kyrylo and Mefodiy str., 79005 Lviv, Ukraine

² Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics NAS Ukraine,
3-b, Naukova str., 79060 Lviv, Ukraine

³ Lviv Polytechnic National University, 12, S. Bandery str., 79013 Lviv, Ukraine

Density functional theory studies of structural and electronic properties of small clusters were performed. For each cluster an optimization of structure and the basic properties of the band structure were conducted. It was determined that with increasing (*n*) energetically more efficient in the small clusters is stabilization from the ring to fulleren-like structures containing tetragonal and hexagonal faces and all atoms have coordination number equal three. Among the clusters (ZnO)₁₂ with doped atoms most stable are clusters where Zn was replaced by Mn, Cu and Co atoms. Band gap in the electronic spectrum of doped clusters decreases due to *p-d* hybridization orbitals of the impurity atom with the orbitals of the oxygen atom.

Keywords: Structure, Electronic properties, ZnO clusters, Density functional theory.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
2. C. Jagadish, S. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing Properties and Applications*. (Elsevier: 2006).
3. B.K. Kotlyarchuk, D.I. Popovych, A.S. Serednytski, *Phys. Chem. Solid State* **3**, 490 (2006).
4. Jia Grace Lu, Paichun Chang, Zhiyong Fan, *Mater. Sci. Engin. R* **52**, 49 (2006).
5. M.-W. Ahn, K.S. Park, J.-H. Heo, D.-W. Kim, K.J. Choi, J.-G. Park, *Sensor. Actuat. B: Chem.* **138**, 168 (2009).
6. J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J.P. Lu, *Nanotechnology* **13**, 195 (2002).
7. M.V. Kovalenko, O.V. Bovgyra, A.V. Franiv, R.V. Bovgyra, *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics* No 29, 47 (2011).
8. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
9. H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1971).

10. J.M. Matxain, J.M. Mercero, J.E. Fowler, J.M. Ugalde *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9494 (2003).
11. A. Jain, *Comput. Mater. Sci.* **36**, 258 (2006).
12. S. Davydov, A. Lebedev, N. Smirnova, *Phys. Solid State* **51**, 481 (2009).
13. A.C. Reber, S.N. Khanna, J.S. Hunjan, M.R. Beltran, *Chem. Phys. Lett.* **428**, 376 (2006).
14. Abdullah A. Al-Sunaidi, Alexey A. Sokol, C. Richard A. Catlow, Scott M. Woodley, *Phys. Chem. C* **112**, 18860 (2008).
15. J. H. Zheng, J. L. Song, Q. Jiang and J. S. Lian, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **23**, 1521 (2012).