ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСНОДЕФЕКТНОЇ СТРУКТУРИ НАНОКЛАСТЕРІВ $(\text{ZnO})_n$ ($n = 34, 60$) МЕТОДОМ ТЕОРІЇ ФУНКЦІОНАЛА ГУСТИНИ

Р. В. Бовгира¹, О. В. Бовгира², Д. І. Попович¹, А. С. Середницький¹

¹ Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 36, Львів, 79060, Україна

² Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

(Отримано 28 листопада 2018 р.; в остаточному вигляді — 02 лютого 2019 р.)

У статті наведено результати досліджень “власних” дефектів нанокластерів $(\text{ZnO})_n$ ($n = 34, 60$) методом теорії функціонала густини в наближенні узагальненого градієнта (GGA+U) для низки ізомерів. Для кожного дефекту було проведено оптимізацію (релаксацію) геометрії структури та проаналізовано основні властивості електронної структури кластерів. Одержано значення енергії формування, ширини забороненої зони та густини електронних станів для кожного ізомера та досліджено вплив дефектів на електронні властивості нанокластерів оксиду цинку. Встановлено, що найбільш енергетично вигідними з досліджених дефектів структур нанокластерів є вакансії кисню та цинку.

Ключові слова: дефекти структури, нанокластери оксиду цинку, метод теорії функціонала густини.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.23.2702>

PACS number(s): 73.22.-f, 73.20.At, 61.72.Ww

I. ВСТУП

Оксид цинку — один з найбільш відомих матеріалів, що широко використовуються в оптоелектронних системах у видимій та ультрафіолетових ділянках спектра, світлодіодах, спінтроніці, польових емітерах та інших пристроях нового покоління. Різноманіття цікавих фізичних і хімічних властивостей, таких, як анізотропна кристалічна структура, наявність напівпровідникових властивостей за великої ширини забороненої зони, висока енергія зв'язку екситонів, висока чутливість поверхневої провідності до наявності адсорбатів, амфотерні хімічні властивості тощо роблять цей матеріал справді унікальним [1–4]. Багато дослідницьких груп у світі зосередились на вивченні структури, процесах формування, властивостей та поведінки наночастинок [5–7], нанотрубок [8, 9], нанодротин тощо на основі ZnO [10, 11]. Наноструктури на основі оксиду цинку є кандидатами для виготовлення надтонких дисплеїв, УФ-випромінювачів і перемикачів та газових сенсорів [12–14].

“Власні” дефекти — це недоліки у кристалічній ґратці, які стосуються лише складових елементів структури [15]. Вони включають вакансії (відсутність атома або йона у вузлі кристалічної ґратки), міжвузлові атоми (атом займає проміжне місце між вузлами ґратки) та антивузловий дефект (атоми у вузлах кристалічної ґратки замінюють один одного). Точкові дефекти можуть сильно впливати на електронні та оптичні властивості напівпровідників, допущання домішок, ефективність люмінесценції і безпосередньо беруть участь у дифузійних механізмах, пов'язаних з ростом, обробкою та деградацією пристроїв [16, 17].

Основними методами вивчення електронних властивостей структур є квантовомеханічні методи, такі,

як: обмежений та необмежений методи Гартрі–Фока, метод теорії функціонала густини, методи молекулярної динаміки тощо [18]. Результати моделювання за допомогою теорії функціонала густини власнодефектної структури оксиду цинку подано в низці праць [19–22]. Однак у цих дослідженнях використано наближення в апроксимації локальної густини (LDA) або узагальненого градієнта (GGA), які дають занижені порівняно з експериментальними даними значення ширини забороненої зони та енергії зв'язку. Дефекти структури приводять до створення заповнених станів у забороненій зоні, однак розрахунки їхнього розташування щодо вершини валентної зони можуть бути значно заниженими. Ця неточність впливає на оцінку значень енергії формування, що може призвести до значних помилок, особливо у широкозонних напівпровідниках, таких, як оксид цинку. Для подолання неточностей цих методів ми розглянули низку підходів, серед яких внесення поправок на взаємодію між електронами, апроксимація локальної густини з параметрами Губарта, використання гібридних функціоналів HSE та B3LYP тощо [23–26].

У цій статті подано результати теоретичних досліджень структури та електронних властивостей нанокластерів $(\text{ZnO})_n$ ($n = 34, 60$) з точковими дефектами структури у межах теорії функціонала густини та проведено порівняння з результатами наших попередніх досліджень для нанокластерів без дефектів.

II. МОДЕЛІ ТА МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ

У праці проведено розрахунки з використанням пакета прикладних програм ABINIT із перших принципів у межах теорії функціонала електронної густини.

ни, яку успішно використовували в попередніх дослідженнях [27, 28]. Для структурної моделі проведено оптимізацію (релаксацію) геометрії (знаходження рівноважних координат йонів, за яких повна електронна енергія системи є мінімальною). Оптимізацію здійснювали за ефективним алгоритмом делокалізованих внутрішніх координат [29]. Збіжність релаксаційної процедури вважали досягнутою, коли величини сил, які діють на атоми, ставали меншими за 0.05 eV/Å.

Для опису обмінно-кореляційної енергії електронної підсистеми використано функціонал у наближенні узагальненого градієнта (GGA+U) в параметризації Пердю, Бурке і Ернцера [30]. Електронні функції електронів розкладали в базисі атомних орбіталей, включаючи d -орбіталі. Основні електрони описували ефективним потенціалом з урахуванням релятивістських поправок. Інтегрування в першій зоні Бріллюена проводили в спеціальних точках k -простору, згенерованих за схемою Монкроста-Пака [31].

III. ОПИС ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

У цій статті розглянуто точкові дефекти структури: вакансія цинку (V_{Zn}), вакансія кисню (V_O), антивузловий дефект цинку (Zn_O) та антивузловий дефект кисню (O_{Zn}) у різних типах ізомерів “магічних” нанокластерів $(ZnO)_{34}$ (рис. 1) та $(ZnO)_{60}$ (рис. 2). Для кожного кластера проведено оптимізацію структури та проаналізовано їхню електронну структуру. Енергія формування точкових дефектів визначена за формулою [32]:

$$E^f = E^{def} - E^{bulk} - \sum_i \Delta n_i \mu_i,$$

де E^{def} — повна енергія структури з дефектом, E^{bulk} — повна енергія структури без дефекту, Δn_i — різниця кількості атомів між дефектною та ідеальною структурами, μ_i — хімічний потенціал атомів типу i , відповідно, ($i = Zn, O$ для ZnO).

Рис. 1. Оптимізовані структури нанокластерів $(ZnO)_{34}$ з різними точковими дефектами.

Для прикладу, якщо дефектом є вакансія, то потрібно відняти від повної енергії ідеальної системи

енергію цього атома, щоб створити незаповнений вузол ґратки.

У таблиці 1 наведені значення енергій формування дефектів у нанокластерах $(ZnO)_{34}$ та $(ZnO)_{60}$. Енергія формування розрахована для дефектів у нейтральному стані.

Isomer	E^f			
	V_{Zn}	V_O	Zn_O	O_{Zn}
$(ZnO)_{34-A}$	5.20	5.09	8.75	9.16
$(ZnO)_{34-B}$	5.07	4.93	8.51	8.87
$(ZnO)_{34-C}$	4.91	4.80	8.35	8.74
$(ZnO)_{60-sodalite}$	5.52	4.89	9.33	9.60
$(ZnO)_{60-A}$	5.38	4.78	9.15	9.25
$(ZnO)_{60-B}$	5.31	4.71	8.97	9.08

Таблиця 1. Енергія формування токових дефектів структури нанокластерів $(ZnO)_{34}$ та $(ZnO)_{60}$.

У таблиці 2 наведено значення ширини забороненої зони для нанокластерів із точковими дефектами структури та проведено порівняння з результатами, одержаними в попередніх працях [33]. Зниження значень енергії забороненої зони для нанокластерів з точковими дефектами пов'язане з формуванням додаткових енергетичних рівнів у забороненій зоні.

Isomer	E_g				
	“ideal”	V_{Zn}	V_O	Zn_O	O_{Zn}
$(ZnO)_{34-A}$	3.91	1.86	2.3	1.426	2.184
$(ZnO)_{34-B}$	3.72	1.74	2.13	1.238	1.951
$(ZnO)_{34-C}$	3.58	1.64	1.99	1.084	1.708
$(ZnO)_{60-sodalite}$	3.32	1.63	2.05	1.314	1.882
$(ZnO)_{60-A}$	3.78	1.82	2.26	1.627	2.041
$(ZnO)_{60-B}$	4.15	1.95	2.39	1.967	2.358

Таблиця 2. Енергетичні щілини НОМО-LUMO для нанокластерів $(ZnO)_{34}$ та $(ZnO)_{60}$.

Рис. 2. Оптимізовані структури нанокластерів $(ZnO)_{60}$ з різними точковими дефектами.

Вакансія цинку приводить до створення частково заповнених станів у забороненій зоні поблизу вершини валентної зони. Ці стани пояснюють акцепторну поведінку такого дефекту в структурі. Дефект V_{Zn} створює два акцепторні рівні вище від вершини валентної зони з енергіями 1.2 еВ та 2 еВ відповідно. Зазначимо, що цей дефект має найнижчу енергію формування серед усіх дефектів акцепторного типу. На

рис.3 показано парціальні густини станів нанокластерів “ідеальної” структури та нанокластерів з вакансією цинку. Помітно невелике зміщення всіх станів цинку в бік валентної зони, що підтверджує наш висновок про те, що вакансія цинку є глибоким акцептором. Процес окисації для різних систем, з різними початковими умовами відбувався по-різному.

Рис. 3. (Кольоровий онлайн.) Парціальні густини електронних станів нанокластерів $(\text{ZnO})_{34}$ (I) та $(\text{ZnO})_{60}$ (II) “ідеальної” структури (чорна крива) та з вакансією цинку (червона крива).

Рис. 4. (Кольоровий онлайн.) Парціальні густини станів нанокластерів $(\text{ZnO})_{34}$ (I) та $(\text{ZnO})_{60}$ (II) “ідеальної” структури (чорна крива) та з вакансією кисню (червона крива).

Вакансія кисню має донорний характер з найнижчою енергією формування серед усіх дефектів донорного типу. Цей дефект створює один глибокий одноелектронний стан на 1.5 еВ нижче від дна зони провідності для обох видів нанокластерів. На рис. 4 наведені парціальні густини станів нанокластерів “ідеальної”

структури та нанокластерів з вакансією кисню. Помітно зміщення $2p$ -станів кисню у валентну зону. Це підтверджує наш висновок про те, що вакансія цинку є глибоким донором. Зазначимо що вакансії кисню та цинку можна розглядати як центри люмінесценції у видимій частині спектра.

Рис. 5. (Кольоровий онлайн.) Парціальні густини станів нанокластерів $(\text{ZnO})_{34}$ (I) та $(\text{ZnO})_{60}$ (II) “ідеальної” структури (чорна крива) та з антивузловим дефектом цинку (червона крива).

Рис. 6. (Кольоровий онлайн.) Парціальні густини станів нанокластерів $(\text{ZnO})_{34}$ (I) та $(\text{ZnO})_{60}$ (II) “ідеальної” структури (чорна крива) та з антивузловим дефектом кисню (червона крива).

Антивузловий дефект цинку — це дефект структури, коли йон цинку є у вузлі кисню. Цей дефект створює як глибокі, так і неглибокі донорні рівні в зонній структурі нанокластера, має високу енергію формування і може трактуватися як поєднання кисневої вакансії та міжвузлового цинку. Після проведення оптимізації геометрії структури цей дефект змістився приблизно на $1 \text{ \AA}$ від вузла кисню. У нього глибокий перехідний рівень, що перебуває нижче від середини забороненої зони. У зв'язку з високою енергією формування цей дефект є дуже рідкісним і не повинен мати серйозного впливу на оптичні властивості нанокластерів ZnO . На рис. 5 наведені парціальні густини електронних станів нанокластерів “ідеальної” структури та нанокластерів з антивузловим дефектом цинку.

Останнім з досліджуваних дефектів є антивузловий дефект кисню, тобто атом кисню розташований у вузлі ґратки, де мав би бути атом цинку. O_{Zn} має високу енергію формування та створює два глибокі акцепторні рівні з енергіями 1.5 еВ та 1.9 еВ відповідно. Після релаксації геометрії нанокластера цей де-

фект змістився та створив зв'язок з одним зі своїх сусідів. На рис. 6, наведені парціальні густини станів нанокластерів “ідеальної” структури та нанокластерів з антивузловим дефектом кисню.

IV. ВИСНОВКИ

Досліджено методом теорії функціонала густину структури та електронні властивості нанокластерів $(\text{ZnO})_n$ ($n = 34, 60$) з точковими дефектами структури. Проведено оптимізацію структури для кожного ізомера та аналіз їхніх зонних структур. Одержано значення енергій формування дефектів, ширини забороненої зони та парціальних густин станів для кожного із кластерів та з'ясовано вплив дефектів на електронні властивості нанокластерів оксиду цинку. Встановлено, що серед досліджуваних дефектів найбільш енергетично вигідними є вакансії цинку та кисню.

Робота виконана за рахунок коштів бюджетної програми “Підтримка розвитку пріоритетних напрямів наукових досліджень” (КПКВК 6541230).

- [1] C. Jagadish, S. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing Properties and Applications* (Elsevier, 2006).
- [2] Ü. Özgür *et al.*, Appl. Phys. **98**, 041301 (2005); <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- [3] Ya. V. Bobitski *et al.*, J. Nano-Electron. Phys. **9**(5), 05008 (2017); [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05008](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05008).
- [4] A. Onodera, Ferroelectrics. **267**, 131 (2002); <https://doi.org/10.1080/00150190210997>.
- [5] V. V. Gafychuk, B. K. Ostafychuk, D. I. Popovych, I. D. Popovych, A. S. Serednytski, Appl. Surf. Sci. **257**, 8396 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.084>.
- [6] Y. W. Heo *et al.*, Appl. Phys. Lett. **81**, 3046 (2002); <https://doi.org/10.1063/1.1512829>.
- [7] V. M. Zhyrovetsky *et al.*, Nanoscale Res. Lett. **12**, 132 (2017); <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1891-5>.
- [8] B. Wang, S. Nagase, J. Zhao, G. Wang, Nanotechnology. **18**(34), 345706 (2007); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/34/345706>.
- [9] A. A. Peyghan, M. Noei, Physica B. **432**, 105-110 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.09.051>.
- [10] S. Haffad, G. Cicero, M. Samah, Energy Procedia. **10**, 128 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.10.165>.
- [11] Y. Bobitski, B. Kotlyarchuk, D. Popovych, V. Savchuk, Proc. SPIE **4425**, 342-346 (2001); <https://doi.org/10.1117/12.429748>.
- [12] B. Kovalyuk *et al.*, Phys. Status Solidi C **10**, 1288 (2013); <https://doi.org/10.1002/pssc.201200889>.
- [13] J. G. Lu, P. Chang, Z. Fan, Mater. Sci. Engin. R: Rep. **52**, 49 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.mser.2006.04.002>.
- [14] R. V. Bovhyra, V. M. Zhyrovetsky, D. I. Popovych, S. S. Savka, A. S. Serednytsky, Sci. Innov. **12**, 59 (2016); <https://doi.org/10.15407/scin12.06.059>.
- [15] M. Lannoo, J. Bourgoin, *Point Defects in Semiconductors I: Theoretical Aspects* (Springer, Berlin, 1981).
- [16] M. D. McCluskey, Semicond. Semimet. **91**, 279 (2015); <https://doi.org/10.1016/bs.semsem.2014.11.002>.
- [17] A. A. Peyghan, S. P. Laeen, S. A. Aslanzadeh, M. Moradi, Thin Solid Films **556**, 566 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.01.084>.
- [18] S. S. Savka, D. I. Popovych, A. S. Serednytski, *NANO 2016: Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. Springer Proceedings in Physics*, **195** (Springer, Cham, 2017); https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_11.
- [19] C. G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. **85**, 1012 (2000); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.1012>.
- [20] E-C. Lee, Y-S. Kim, Y-G. Jin, K. J. Chang, Phys. Rev. B **64**, 085120 (2001); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.085120>.
- [21] P. Erhart, K. Albe, Phys. Rev. B **70**, 115207 (2006); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.115207>.
- [22] T. R. Paudel, W. R. L. Lambrecht, Phys. Rev. B **77**, 205202 (2008); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.205202>.
- [23] S. Lany, A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **98**, 045501 (2007); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.045501>.
- [24] M. K. Yaakob *et al.*, Integr. Ferroelectr. **70**, 15 (2014); <https://doi.org/10.1080/10584587.2014.905086>.
- [25] P. Erhart, A. Klein, K. Albe, Phys. Rev. B **72**, 085213 (2005); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085213>.
- [26] Q. Fan, J. Yang, Y. Yu, J. Zhang, J. Cao, Chem. Engin. Transact. **46**, 985 (2015); <https://doi.org/10.3303/CET1546165>.

- [27] O. V. Bovgyra, R. V. Bovgyra, M. V. Kovalenko, D. I. Popovych, A. S. Serednytski, J. Nano-Electron. Phys. **5**, 01027 (2013).
- [28] O. V. Bovgyra, R. V. Bovgyra, D. I. Popovych, A. S. Serednytski, J. Nano-Electron. Phys. **7**(4), 04090 (2015).
- [29] J. Andzelm, D. King-Smith, G. Fitzgerald, Chem. Phys. Lett. **335**, 321 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00030-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00030-6).
- [30] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [31] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [32] F. Oba, M. Choi, A. Togo, I. Tanaka, Sci. Technol. Adv. Mater. **12**, 034302 (2011); <https://doi.org/10.1088/1468-6996/12/3/034302>.
- [33] R. Bovhyra, D. Popovych, O. Bovgyra, A. Serednytski, Nanoscale Res. Lett. **12**, 76 (2017); <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1848-8>.

DFT STUDY OF NATIVE POINT DEFECTS IN $(\text{ZnO})_n$ ($n = 34, 60$) NANOCCLUSERS

R. V. Bovhyra¹, O. V. Bovgyra², D. I. Popovych¹, A. S. Serednytskiy¹

¹*Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics NAS Ukraine,
3-b, Naukova St., Lviv, UA-79060, Ukraine*

²*Faculty of Physics, Ivan Franko National University of Lviv,
8a, Kyrylo and Mefodiy St, Lviv, UA-79005, Ukraine*

Density-functional theory studies within the GGA+U approach of the structural and electronic properties of $(\text{ZnO})_n$ ($n=34, 60$) nanoclusters with native point defects (zinc vacancy (V_{Zn}), oxygen vacancy (V_{O}), zinc antisite (Zn_{O}), and, finally, oxygen antisite (O_{Zn})) were performed. The optimization of the structure geometry, as well as the band structure research, was performed. The values for the formation energy, HOMO–LUMO gap, and the partial density of states for each cluster were investigated to establish the influence of the defects on the electronic properties of the $(\text{ZnO})_n$ nanoclusters.

It was determined that the most favorable defects of the clusters' structure were Zn and O vacancies. A zinc vacancy introduces partially occupied states into the bandgap close to the HOMO state of the cluster. These states explain the acceptor behavior of V_{Zn} in ZnO. It has two deep acceptor levels above HOMO with values 1.2 and 2 eV. This particular defect has the lowest formation energy value among all acceptor-type defects. An oxygen vacancy is a deep donor type of defect with the lowest formation energy values among all donor type defects. In our case of neutral-type defects, V_{O} induces one deep and localized one-electron state into the bandgap. A zinc antisite defect generates both deep and shallow donor levels. It has a very high formation energy and can be treated as a complex of both the oxygen vacancy and zinc interstitial defects. The oxygen antisite is an acceptor-type defect with very high formation energy.