МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

Коваленко Марія Василівна

УДК 538.915, 538.958, 544.225, 544.227

ЕЛЕКТРОННА ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА, ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ ТА СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ZnO

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики твердого тіла фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент
Бовгира Олег Вікторович,
доцент кафедри твердого тіла Львівського національного університет імені Івана Франка.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Пелещак Роман Михайлович,
завідувач кафедри загальної фізики Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка;

доктор фізико-математичних наук, професор
Грабар Олександр Олексійович,
професор кафедри фізики напівпровідників ДВНЗ «Ужгородський національний університет».

Захист відбудеться “ 30 ” червня 2017 р. о 15 год. 00 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 при Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005 Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, фізичний факультет, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий “29 ” травня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09,
доктор фіз.-мат. наук, доцент А.А. Ровенчак

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. Оксид цинку є одним з найважливіших широкозонних напівпровідникових матеріалів, який володіє численними важливими характеристиками, такими як п'єзоелектричні властивості, хімічна стабільність, біосумісність, велика енергія зв'язку екситона і каталітична активність. Підвищена увага дослідників до широкозонних напівпровідників пояснюється тим фактом, що оптоелектронні прилади на їхній основі можуть працювати у видимій та ультрафіолетовій областях спектра. Тонкі плівки і наноструктури на основі ZnO – кандидати для виготовлення надтонких дисплеїв, УФ випромінювачів і перемикачів, газових, хімічних і біологічних сенсорів. Тому наноматеріали на основі ZnO інтенсивно синтезуються у різноманітних формах, таких як нанотрубки, наностержні, нанострічки, нанокільця та нанотетраподи, а дослідження квантових розмірних ефектів у них є перспективними і з фундаментальної, і з практичної точок зору.

Оскільки будь-яке технічне застосування повинне супроводжуватись детальними теоретичними розрахунками, тому важливим є проведення теоретичних досліджень електронних і структурних властивостей наноструктур, утворення в них дефектів і функціоналізації їхніх поверхонь. Методи теоретичного моделювання, що ґрунтуються на першопринципних підходах обчислювальної квантової теорії, успішно застосовуються для вивчення та прогнозування властивостей нових матеріалів поряд із експериментальними дослідженнями.

У цій роботі подані результати першопринципних досліджень в межах теорії функціоналу електронної густини структурних, електронних, оптичних, сенсорних і магнітних властивостей репрезентативного ряду синтезованих, а також гіпотетичних нуль-вимірних, одновимірних та двовимірних наноструктур на основі ZnO. Обговорюються знайдені кореляції параметрів електронної структури із оптико-спектральними характеристиками досліджуваних матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізики твердого тіла Львівського національного університету імені Івана Франка у рамках держбюджетних тем "Оптоелектронні параметри фероїків з ізотропною точкою та об'ємних і нанорозмірних кристалів" (№ держреєстрації 0108U004136, 2008–2009 рр.), "Нове покоління наноструктурованих матеріалів на основі оксиду цинку: синтез, енергетична структура і найважливіші фізичні властивості" (№ держреєстрації 0111U005538, 2011–2012 рр.), Нт-31П "Інженерія багатофункціональних композитних наноструктурованих матеріалів для електроніки і лазерної техніки" (№ держреєстрації 0116U001540, 2016 р.). Здобувач брала участь у проведенні зазначених НДР як виконавець наукових досліджень.

Метою дисертаційної роботи є систематичне першопринципне дослідження структурних, електронних, оптичних, сенсорних і магнітних властивостей тонких плівок та наноструктур на основі ZnO (нанокластерів, нанотрубок, нанодротиків, нанострічок).

Відповідно до поставленої мети було вирішено такі **завдання**:

– апробація методики розрахунків електронної енергетичної структури на

об'ємних кристалах групи A^3B^7 та A^2B^6 і вуглецевих наноструктурах;

– теоретичне моделювання для встановлення атомної структури та параметрів енергетичного спектру наноструктур ZnO;
– встановлення особливостей впливу явищ адсорбції газів на електронну структуру та властивості тонких плівок, нанотрубок і нанодротиків ZnO;
– аналіз теоретичних розрахунків впливу легування на електронну структуру та властивості нанотрубок і нанострічок ZnO;
– теоретичне прогнозування стабільності нанокластерів ZnO.

Об'єкт досліджень – низькорозмірні системи (тонкоплівкові матеріали, наноструктури) на основі оксиду цинку.

Предмет досліджень – електронна структура, структурні, оптичні, сенсорні та магнітні властивості 0D, 1D і 2D наноструктур на основі ZnO.

Методи досліджень. Для розрахунку електронної структури об'єктів досліджень використано метод псевдопотенціалу в межах теорії функціоналу електронної густини. Йонний потенціал задавався у схемі псевдопотенціалів Бачелета–Хаманна–Шлютера та ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербільта у базисі плоских хвиль. Для обмінно-кореляційної енергії застосовувалась апроксимація локальної густини, узагальнених градієнтів, а також наближення з використанням поправки Хабарда. Для оптимізації структурних моделей досліджуваних об'єктів обрано градієнтні методи пошуку мінімумів на поверхні потенціальної енергії. Розрахунок оптичних функцій проводився за співвідношеннями Крамерса–Кроніга. Практична реалізація обчислювальних експериментів здійснена за допомогою програмних пакетів ABINIT, PWscf (Quantum Espresso), QuantumWise Atomistix Toolkit (ATK), а також програм, розроблених на кафедрах експериментальної фізики та фізики твердого тіла Львівського національного університету імені Івана Франка.

Наукова новизна отриманих результатів.

Проведені в роботі дослідження дали змогу встановити параметри енергетичного спектру, структурні, оптико-спектральні, магнітні та сенсорні властивості тонких плівок та наноструктур на основі ZnO і отримати такі нові результати:

1. Вперше проведено системні розрахунки зонної структури об'ємних кристалів A^3B^7 і наноструктур на основі ZnO у межах теорії функціоналу густини та наближення GGA+*U* для обмінно-кореляційного потенціалу.

2. Вперше реалізований системний підхід до вивчення впливу адсорбатів на структуру тонких плівок на основі найбільш активних неполярної та полярної поверхонь ZnO і встановлено структурні параметри та зміни енергетичного спектру при адсорбції молекул низки газів, актуальних із фундаментальної та практичної точок зору.

3. Вперше встановлено структурні та електронні властивості нанотрубок ZnO – і чистих, і з точковими дефектами. Встановлено енергетичні параметри взаємодії молекул різних газів, зокрема ацетону з поверхнями нанотрубок.

4. Вперше проведено розрахунки структурних і електронних властивостей нанострічок ZnO (чистих і пасивованих атомами гідрогену та фтору) з границями

різної хіральності та встановлено генезис валентних зон цих нанострічок. Встановлено конфігураційну залежність впливу легування атомами 3*d* перехідних металів (Mn, Fe, Co) на електронні властивості нанострічок з границями різної хіральності від позиції розміщення домішкових атомів.

5. Вперше отримано зонні діаграми нанодротиків ZnO різного розміру, а також розраховано на їхній основі спектри поглинання та уявної частини діелектричної функції з використанням наближення GGA+*U*.

6. Вперше проведено прогнозування стабільності, атомної структури та параметрів енергетичного спектра електронів у малих кластерах ZnO. Встановлено найбільш енергетично вигідну структуру "магічних" кластерів $(ZnO)_{34}$ та $(ZnO)_{60}$.

Практичне значення отриманих результатів. Розвинуті мікроскопічні моделі електронної будови, енергетичних умов стабільності низькорозмірних систем на основі оксиду цинку створюють основу для розуміння закономірностей формування основних фізико-хімічних властивостей досліджуваних об'єктів. Отримані нові параметри енергетичної структури наноструктур ZnO можна використати для інтерпретації їхніх спектроскопічних, електрофізичних і сенсорних властивостей. Встановлені закономірності зміни електронної структури та властивостей цих наноструктур в результаті їхнього легування можуть служити основою для планування експериментів із напрямленого синтезу нових матеріалів.

Особистий внесок. Наведені в роботі дослідження виконані дисертантом особисто або за її безпосередньої участі. Автор самостійно здійснила пошук і аналіз літературних джерел; освоїла та апробувала ефективні методики розрахунків параметрів електронної енергетичної структури об'ємних кристалів та низькорозмірних систем; провела низку обчислювальних експериментів для запропонованих моделей досліджуваних структур та обробку результатів. Постановку задач досліджень і узагальнення отриманих результатів проведено спільно з проф. Капустяником В. Б. і доц. Бовгирою О. В. Усі висновки та положення, що складають суть дисертації, сформульовані дисертанткою особисто.

Отримані результати представлені та опубліковані у співавторстві [1–9]. Дисертантом у роботах [2, 3, 5, 6, 8] особисто проведено усі комп'ютерні розрахунки зонної структури, густини станів досліджуваних об'єктів. У роботах [1, 4, 7, 9] автором проведено постановку задач і аналіз отриманих теоретичних результатів досліджуваних об'єктів. Підготовка матеріалів до опублікування проводилась разом зі співавторами наукових публікацій. Основні наукові результати доповідалися особисто автором на наукових конференціях та семінарах.

Апробація результатів дисертації. Основні результати та положення роботи представлено на міжнародних семінарах і конференціях: Modern Trends in Theoretical and Applied Biophysics, Physics and Chemistry. BPPC (Sevastopol, Ukraine, 2010); Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА" (Львів, Україна, 2010, 2011, 2012, 2015); 1st International Conference for Young Scientists "Low temperature physics" (Kharkov, Ukraine, 2010); XVI-th international seminar on physics and chemistry of solids (ISPCS'10) (Lviv,

Ukraine, 2010); III Міжнародна наукова конференція “Фізичні методи в екології, біології та медицині” (Львів-Шацьк, Україна, 2010); XIII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наноструктур (Івано-Франківськ, Україна, 2011); Міжнародна конференція молодих вчених та аспірантів “ІЕФ” (Ужгород, Україна, 2011, 2013); IV науково-практична конференція “Електроніка та інформаційні технології” (Чинадієво, Україна, 2012); Всеукраїнська з міжнародною участю конференція молодих вчених “Хімія, фізика та технологія поверхні” (Київ, Україна, 2012); . International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO)” (Bukovel, Ukraine, 2013, Lviv, Ukraine, 2014, 2015, 2016); VI Міжнародна наукова конференція “Фізика невпорядкованих систем” (Львів, Україна, 2013); International young scientists forum on applied physics (YSF-2015) (Dnipropetrovsk, Ukraine, 2015).

Публікації. Результати дисертації відображені у 27 публікаціях: 7 статей у фахових наукових журналах, 2 статті в матеріалах конференцій, 18 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, висновків та переліку літературних джерел. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 198 сторінок, включаючи 135 рисунків, 18 таблиць та 194 бібліографічні посилання.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено об’єкт, предмет та методи дослідження, сформульовано мету і завдання роботи, представлено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів. Відзначено особистий внесок здобувача, апробацію наукових результатів, публікацій, структуру та обсяг дисертації.

У **першому розділі** дисертації проведено літературний огляд основних властивостей монокристалів оксиду цинку, а також методи вирощування та практичне застосування об’ємних кристалів ZnO та наноструктур на його основі. Описано параметри зонної структури та оптичні властивості кристалів ZnO. Розглянуто структуру та властивості наноструктур на основі ZnO: тонких плівок, нанодротиків, наностержнів, нанотрубок, нанострічок, нанокластерів.

Другий розділ дисертації присвячений методиці першопринципних розрахунків в межах теорії функціонала електронної густини (DFT). Проведено опис методу псевдопотенціалу для самоузгоджених розрахунків зонно-енергетичної структури кристалів. Описано іонний потенціал у схемі нормозберігаючих псевдопотенціалів Бачелета–Хаманна–Шлютера та ультрам’яких псевдопотенціалів Вандербільта. Розглянуто обмінно-кореляційну енергію в апроксимації локальної густини (LDA), апроксимації узагальнених градієнтів (GGA) та з використанням поправки Хабарда (GGA + *U*). Описано ітераційну процедуру самоузгодження, обчислення повної енергії, розрахунку інтегрального напруження кристала та сил

Гелл–Манна–Фейнмана, які діють на атоми. Описано методику оптимізації структурних параметрів модельних об'єктів градієнтними методами. Описано процедуру розрахунку розподілів електронної густини та густини станів. Викладено процедуру розрахунків оптичних функцій на основі результатів зонних обчислень. Проведено огляд програмних пакетів, використаних для розрахунків.

У **третьому розділі** обговорюємо результати апробації методики розрахунків електронної енергетичної структури на прикладі об'ємних кристалів напівпровідників родини A^3B^7 (InCl, InI, TlI) та A^2B^6 (ZnO), так як кристал ZnO є базовою структурою для всіх комп'ютерних моделей, представлених у наступних розділах.

Добре теоретико-експериментальне узгодження результатів розрахунків зонної структури напівпровідникових кристалів і скорочення часу обчислень показало доцільність використання ультрам'яких псевдопотенціалів. Розрахунки зонної структури кристалів ZnO показали, що використання стандартних наближень для опису обмінно-кореляційної взаємодії (LDA, GGA у параметризації PBE) суттєво занижує ширину забороненої зони E_g та завищує енергетичне положення 3*d*-зон Zn у валентному комплексі. Для подолання цих проблем використано поправки Хабарда на кулонівську взаємодію (LDA+*U*, GGA+*U*). Встановлено, що для отримання збігу розрахованого енергетичного спектру з даними експерименту потрібно вибрати поправки U_d = 10 еВ для 3*d*-орбіталей Zn та U_p = 7 еВ для 2*p*-орбіталей O. Для наближення GGA+*U* отримано значення E_g = 3,38 еВ, тоді як для LDA+*U* отримано E_g = 3,26 еВ (рис. 1).

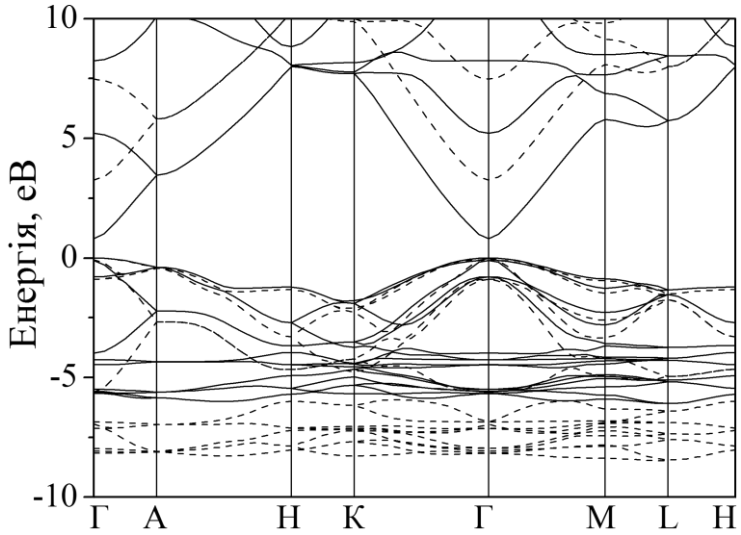


Рис. 1. Зонно-енергетична діаграма монокристалів ZnO з використанням різних методів опису обмінно-кореляційного потенціалу: GGA – суцільні лінії, LDA+*U* – пунктирні лінії.

З метою встановлення рівноважних структурних параметрів проведено оптимізацію моделі структури до досягнення умов мінімуму повної електронної енергії. При розрахунках параметрів ґратки на прикладі кристалів InCl у різних структурних типах, збіжність релаксаційної процедури вважали досягнутою, якщо сили, які діють на атоми, ставали меншими 0,05 еВ/Å, а об'ємне напруження – менше за 0,1 ГПа.

Згідно з апробованою на кристалах групи A^3B^7 методикою проведено дослідження структурних властивостей кристалів ZnO у структурі в'юрциту. Розраховані значення параметрів ґратки ZnO відрізняються від експериментальних параметрів у межах 0,5%, а позиції іонів – не більше ніж на 1 %.

Для встановлення достовірності методики розрахунку для наноструктур ZnO, зокрема, нанотрубок, проведено апробацію методу на вуглецевих нанотрубках.

Встановлено, що для дослідження електронних властивостей нанотрубок *ab initio* методом можна обмежитись розглядом кількох структурних кілець, не знижуючи точності результатів моделювання. Для вивчення зміни властивостей під впливом дефектів проведено розрахунки електронної структури ідеальної вуглецевої нанотрубки (14,0) і нанотрубки з низкою дефектів, які показали, що вибрані методи дозволяють кількісно описати експериментальну густину станів [1].

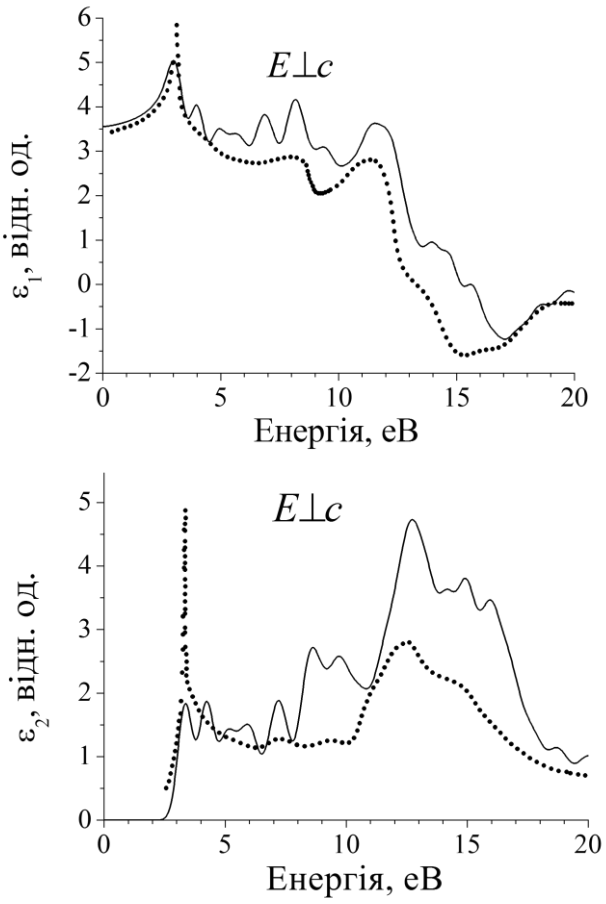


Рис. 2. Уявна ε_2 та дійсна ε_1 частина діелектричної проникності для поляризації світла $E \perp c$: суцільна лінія – розрахований спектр; точки – експериментальні дані [2].

Для аналізу зв'язку міжзонних переходів з оптичним відгуком проведено порівняння експериментальних та теоретичних спектрів уявної частини діелектричної проникності ε_2 кристалів ZnO для двох поляризацій світла. Всі основні піки, які спостерігаються в експериментальних спектрах, задовільно відтворюються у спектрах, обчислених за результатами зонних розрахунків. Спектри оптичних констант кристалів ZnO можна розділити на три головні групи піків: 3,1–3,4 еВ, 7–10 еВ, 10–15 еВ. Піки при 3,37 еВ для поляризації $E \perp c$ у спектрі ε_2 (рис. 2) пов'язуємо із переходами в області краю фундаментального поглинання. Енергетична різниця між цими двома піками співпадає із енергетичними відстанями між структурами які формують вершину валентної зони кристалів ZnO (рис. 1).

В **четвертому розділі** представлено розрахунки зонно-енергетичної структури, а також оптичних і адсорбційних властивостей найтиповіших 2D наноструктур оксиду цинку – тонких плівок і моношарів.

Модель тонкої плівки з активною неполярною поверхнею $(10\bar{1}0)$ – це 4 шари Zn–O, у якій два верхні шари відображали поверхню, а два нижні – шари об'ємного кристала. В результаті релаксації атоми цинку опускаються всередину поверхні на 0,4 Å. Після перебудови поверхні повна енергія системи зменшується, частка електронної густини $\Delta q = 0{,}034e$ (e – елементарний заряд) переходить з поверхні в об'єм кристала, що приводить до зростання E_g у порівнянні з об'ємним кристалом до значення 1,02 еВ (GGA).

Розглянуто також модель тонкої плівки ZnO з активною полярною поверхнею (0001). Для запобігання перенесенню зарядів між верхнім та нижнім шарами поверхні ми наситили порушені зв'язки в нижньому шарі оксигену атомами гідрогену.

Ширина забороненої зони поверхні (0001) менша за відповідне значення для об'ємного кристала і становить 0,31 еВ (GGA). Формування поверхневих станів в зоні провідності призводить до зсуву рівня Фермі вгору по енергетичній шкалі та зумовлює зростання у плівці провідності *n*-типу. Це можна пояснити тим, що поверхневий атом Zn забезпечує більшу кількість електронів і виступає в якості донора.

Для дослідження адсорбційних властивостей тонких плівок ZnO розглянуто взаємодію молекул H_2O, CO, NH_3, H_2O, O_2, H_2, етанолу (C_2H_5OH), метанолу (CH_3OH) і, вперше, ацетону (C_3H_6O) з поверхнями $(10\bar{1}0)$ і (0001). Усі розрахунки проводились для повністю оптимізованих систем молекула–поверхня. Для кожного адсорбату розглянуто різні положення молекул на поверхні (над атомами Zn і O, над зв'язком Zn–O) та різні типи адсорбції, такі як фізична адсорбція, хемосорбція і молекулярна хемосорбція. Отримані значення енергій зв'язку для системи ZnO–молекула узгоджуються з іншими теоретичними дослідженнями і даними експерименту. Обґрунтовано два механізми сенсорної сприйнятливості поверхонь: адсорбційно-індукована реконструкція поверхні; перенесення заряду, яке приводить до зміни електронної структури поверхні ZnO. У таблиці 1 наведено отримані значення енергії адсорбції E_{ad} (еВ), перенесення заряду Δq (e) від молекули до поверхні ZnO, довжини зв'язку між атомом молекули та атомом поверхні d (Å) у найбільш стабільних конфігураціях системи молекула–поверхня ZnO.

Таблиця 1.

Параметри взаємодії молекулярних адсорбатів із поверхнями $(10\bar{1}0)$ та (0001) ZnO.

	E_{ad}, еВ		Δq (e)		d (Å)	
Поверхня	$(10\bar{1}0)$	(0001)	$(10\bar{1}0)$	(0001)	$(10\bar{1}0)$	(0001)
H_2O	−1,14	−0,69	0,109	−0,127	2,13	2,20
CO	−0,50	−0,94	0,142	−0,255	2,21	2,07
етанол	−1,29	−0,54	0,103	0,150	2,10	2,21
метанол	−1,25	−0,50	0,096	0,142	2,11	2,19
NH_3	−1,41	−0,88	0,184	−0,003	2,10	2,13
H_2	−0,16	−0,10	0,084	−0,063	2,23	3,07
O_2	−0,61	−3,88	−0,252	−0,926	2,21	2,05
ацетон	−2,71	−2,30	0,113	−0,365	2,16	2,09

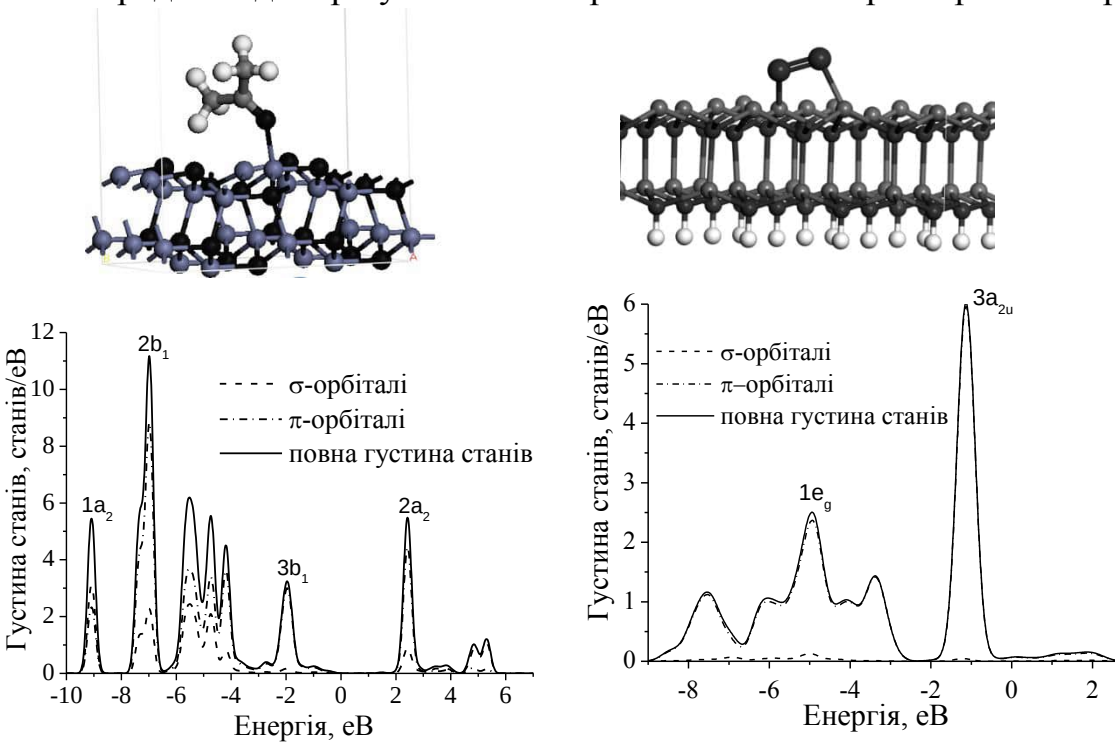
При взаємодії адсорбатів з неполярною поверхнею, молекули CO та H_2 приводять до збільшення E_g, тоді як інші донорні молекули приводять до її зменшення, найбільший влив серед яких має молекула води. Також вищі значення (за модулем) енергії адсорбції у порівнянні з полярною поверхнею вказують на стабільніші конфігурації поверхня–адсорбат.

Зокрема, у випадку адсорбції молекули ацетону на неполярній поверхні атом O молекули формує зв'язок з атомом Zn поверхні (рис. 3а). Варто відзначити найбільше значення енергії адсорбції серед досліджуваних молекул, отримане при хемосорбції молекул ацетону (E_{ad} = −2,71 еВ). Аналіз заселеностей за Маллікеном

показує внутрішній перерозподіл заряду у молекулі та частковий перехід зарядової густини від молекули до поверхні $(10\bar{1}0)$ ($\Delta q = 0{,}113e$).

При адсорбції молекули $CH_3(CO)CH_3$ на полярній поверхні розрахунки показують незначне зменшення E_{ad} та значне у порівнянні з іншими молекулами перенесення заряду від поверхні до молекули ацетону ($\Delta q = -0{,}365e_0$).

Взаємодія молекулярного кисню із неполярною поверхнею ZnO описується процесом фізичної адсорбції, в результаті якої у зоні провідності з'являється акцепторний рівень. При адсорбції молекули O_2 відбувається перенесення заряду від поверхні на молекулу, в результаті чого утворюється негативно заряджена поверхня та позитивно заряджені донори у межах поверхневої області просторового заряду.



а) б)

Рис. 3. Оптимізовані конфігурації та розподіл густини станів молекули ацетону на поверхні $(10\bar{1}0)$ (а) та молекули O_2 на поверхні (0001) (б) оксиду цинку.

У випадку адсорбції молекули O_2 на поверхні (0001) ZnO, обидва атоми O формують зв'язки з атомами Zn поверхні (рис. 3б), що приводить до слабшої взаємодії між атомами O в молекулі. Перенесення заряду відбувається від поверхні до молекули як і у випадку неполярної поверхні, проте його значення більше приблизно в 4 рази, що вказує на більшу чутливість полярної поверхні до молекули O_2. Стабільність такої конфігурації також підтверджується вищим значенням енергії адсорбції ($E_{ad} = -3{,}88$ еВ) при взаємодії на поверхні (0001) у порівнянні з неполярною поверхнею ($E_{ad} = -0{,}61$ еВ).

З метою встановлення впливу сильного легування на електронні та оптичні властивості ZnO проведено розрахунки зміни зонно-енергетичної структури плівок оксиду цинку із домішками атомів In, Ga та Al (концентрація 3% і 6%.). Встановлено, що фундаментальна ширина забороненої зони зменшується (за концентрації

домішок 6% у ZnO:In – на 0,63 еВ, ZnO:Ga – на 0,59 еВ, ZnO:Al – на 0,40 еВ) у порівнянні з чистим ZnO, проте рівень Фермі зміщується у зону провідності, що приводить до зростання оптичної енергетичної щілини (енергетичної відстані від вершини валентної зони до рівня Фермі), значення якої становить: ZnO:In – 4,81 еВ, ZnO:Ga – 4,72 еВ, ZnO:Al – 5,10 еВ. Зростання E_g при зміні концентрації носіїв у зоні провідності можна пояснити на основі ефекту Бурштейна–Мосса. Додатково в зоні провідності виникають невеликі енергетичні щілини, розташовані у точках поблизу краю зони Бріллюена, внаслідок появи локалізованих антизв'язувальних станів домішкових атомів.

Для пояснення експериментального факту зменшення ширини оптичної забороненої зони, зокрема у випадку ZnO:In, розглянуто вплив дефектів кристалічної ґратки, зокрема вакансій цинку та оксигену. Присутність кисневих вакансій приводить до появи глибокого донорного рівня у забороненій зоні, який не дає впливу на оптичну щілину. Варто відзначити зменшення дисперсії електронної зони поблизу рівня Фермі у порівнянні з ідеальною надґраткою ZnO:In, що відповідає зростанню ефективної маси носіїв заряду і, відповідно, зменшення їх рухливості. Присутність у структурі вакансій Zn приводить до появи на зонній діаграмі незайнятих 2*p*-станів іонів O, розташованих поблизу дефектів. Ці акцепторні стани захоплюють електрони з донорних домішкових станів In, що приводить до опускання рівня Фермі до вершини валентної зони; E_g у цьому випадку також зменшується.

Також у розділі подано результати розрахунків електронної структури моношару оксиду цинку – 2D структури, з якої можна отримати, наприклад, нанотрубки ZnO. Модель моношару – це надкомірка, вирізана з кристалу ZnO вздовж поверхні (0001) (рис. 4а). Після оптимізації атоми Zn опускаються вниз, в результаті чого структура стає планарною, подібною до шару графену (рис. 4б). Така структура є більш енергетично вигідною ніж структура в'юрциту. Довжина зв'язків Zn–O в моношарі ZnO – менша, ніж в об'ємному кристалі, оскільки sp^2-зв'язування в моношарі сильніше, ніж тетраедричне sp^3-зв'язування в кристалі.

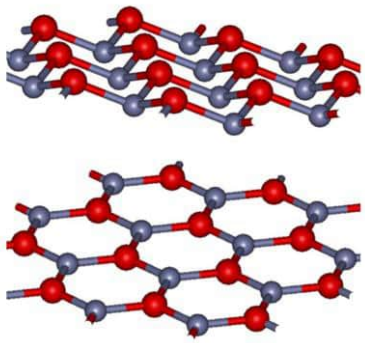


Рис. 4. а) Моношар кристалу ZnO у структурі в'юрциту; б) оптимізована структура моношару із планарною гексагональною ґраткою.

Розрахунки зонної структури показали, що двовимірний ZnO – напівпровідник із прямою забороненою зоною в точці Г, яка складає 1,69 еВ, що добре узгоджується з попередніми розрахунками [3]. Планарна структура моношару ZnO, досягається за рахунок зв'язування *p*-станів Zn і O.

У **п'ятому розділі** приведено результати DFT досліджень наноструктур ZnO: нанотрубок (НТ), нанострічок (НС), нанодротиків (НД) та нанокластерів (НК).

Моделі нанотрубок розглянуті у вигляді згортки планарного моношару ZnO. Для вивчення електронної структури проведені розрахунки цілого ряду НТ різної хіральності: (4,4), (5,5), (8,0), (8,2), (12,0) з діаметрами 7,6, 9,15, 8,5, 9,52 та 12,45Å, відповідно. Отримано, що незалежно від хіральності НТ зберігають напів-

провідникові властивості. Спостерігається зростання E_g із збільшенням діаметра НТ: для (8,2) E_g = 2,08 еВ, для (12,0) – E_g = 2,11 еВ. На основі даних зонних розрахунків розраховано спектри поглинання НТ ZnO (4,4) та (8,0), інтерпретацію яких проведено на основі симетрійного аналізу дозволених переходів.

Для дослідження впливу дефектів на електронну структуру були розглянуті НТ ZnO з вакансіями оксигену, аналіз зонної структури яких показує, що НТ залишаються напівпровідниками, проте у забороненій зоні поблизу вершини валентної зони і дна зони провідності виникають дефектні рівні, та поблизу дна зони провідності з'являється невелика енергетична щілина. Зі зростанням концентрації вакансій, рівень Фермі системи понижується і найменша енергетична щілина переміщується із точки Г зони Бріллюена у точку Z (0, 0, 0,5).

Проведено дослідження адсорбції молекул різних газів на поверхні чистих та дефектних НТ ZnO. Адсорбція молекул спричиняє зменшення E_g нанотрубок. Найрізкіше зменшення спостерігалося для молекул O_2, а серед донорних молекул найбільший вплив здійснюють молекули NH_3, метанолу та ацетону. Встановлено, що молекули H_2O, CO, NH_3, CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_6O збільшують концентрацію основних носіїв у сенсорній системі, тоді як молекули O_2 знижують їх концентрацію.

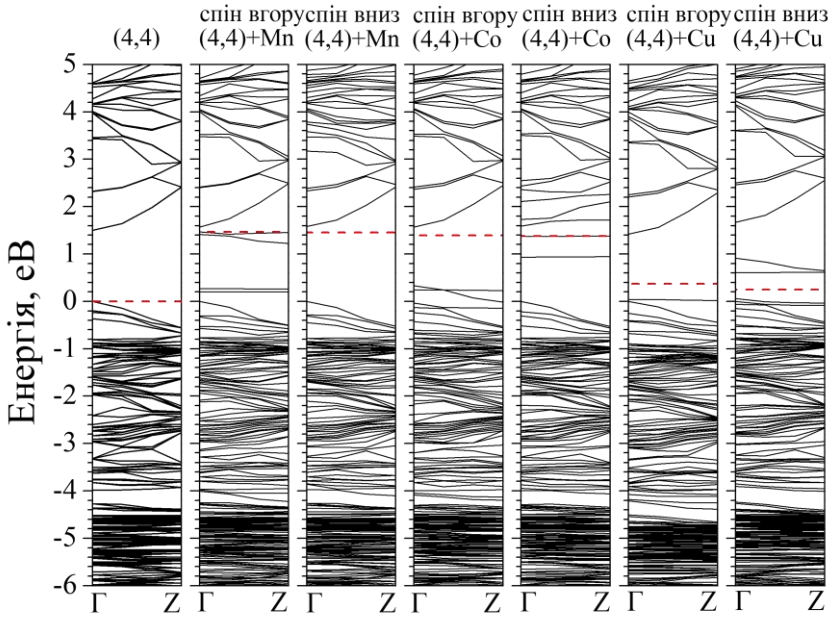


Рис. 5. Зонні діаграми чистої та легованої атомами перехідних металів нанотрубки (4,4) (штриховою лінією позначене положення рівня Фермі).

Проведено розрахунки впливу легування атомами 3*d* перехідних металів (ПМ) (Mn, Co, Cu) на структурні властивості та електронну структуру НТ ZnO. На рис. 5 наведено фрагменти зонних діаграм чистої та легованої атомами ПМ нанотрубок ZnO (4,4). З розрахунків випливає, що домішкові рівні в забороненій зоні ZnO виникають при розміщенні атома ПМ на позиції Zn і формуються з 3*d*-станів атома домішки, які спін-поляризуються. Присутність вільних електронних станів з визначеною проекцією спіну є передумовою до виникнення феромагнітних властивостей макроскопічного матеріалу. Причиною цього є сильна *p-d* гібридизація між рівнями атома ПМ і найближчими атомами O, що підтверджують криві парціальних густин станів. Аналіз отриманих результатів показує, що всі леговані атомами Mn, Co та Cu нанотрубки ZnO проявляють напівметалічні та магнітні властивості зі 100% поляризацією спіну, тому ці матеріали перспективні як розчинені магнітні напівпровідники для застосу-

вань у спінтроніці.

Проведено розрахунки електронних та магнітних властивостей чистих та легованих наностріччок ZnO з краями різної структури: крісельного (armchair – 10-aZnOHC та 8-aZnOHC) та зигзагоподібного (zigzag – 6-zZnOHC) типів, вирізаних з моношару ZnO. Пасивацію НС, тобто насичення розірваних зв'язків Zn–O на границях, проведено атомами гідрогену (H) та фтору (F).

В результаті оптимізації структура aZnOHC відхиляється від правильної геометричної конфігурації, зокрема, прикрайові атоми Zn зміщуються всередину на 0,3 Å. Таких структурних деформацій не спостерігається при пасивації країв aZnOHC. Значення E_g для 8-aZnOHC становить 1,98 еВ і є більшим ніж для моношару ZnO. Аналіз генетичного походження окремих зон електронного спектру показує, що найвища валентна зона належить граничним атомам O, третя зверху зона валентного комплексу також пов'язується із граничними станами. Нижня зона провідності пов'язується із атомами всієї НС, стани другої зони провідності походять переважно від граничних атомів. Пасивація атомів Zn та O на границях приводить до зміни властивостей електронного спектра. E_g для пасивованої атомами F і H 8-aZnOHC зростають до 2,12 еВ та 2,5 еВ, відповідно.

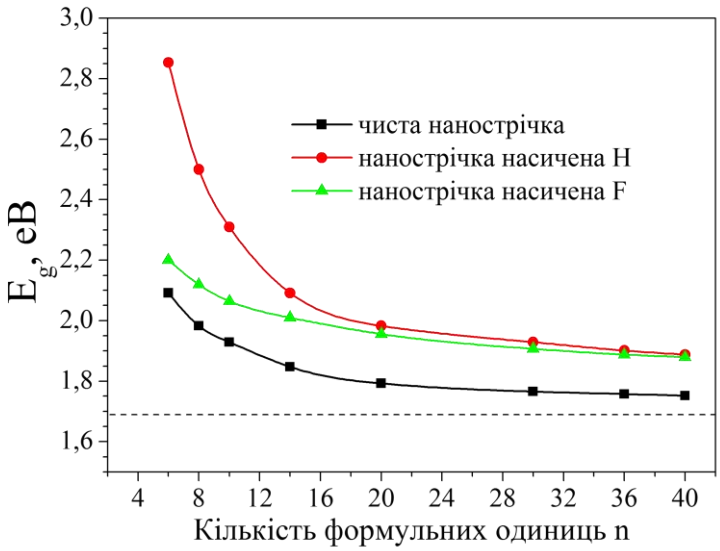


Рис. 6. Залежність ширини забороненої зони E_g від ширини наностріччок ZnO з крісельними границями. Штрихова лінія відповідає величині E_g = 1,69 еВ в моношарі ZnO.

Зміну E_g для чистих і пасивованих атомами F та H наностріччок крісельного типу, як функцію ширини НС представлено на рис. 6. Значення E_g є великим для малих значень ширини НС, що є результатом впливу квантово-розмірного ефекту, також ефект від пасивації країв вузьких НС є сильнішим, ніж широких. Для всіх чистих та пасивованих НС E_g монотонно спадає зі зростанням їх ширини. Така поведінка є відмінною від тієї, що спостерігали для графенових НС, в яких E_g зазнає осциляцій при зміні ширини НС [4]. Зміна E_g із шириною НС може бути використана при побудові оптоелектронних пристроїв.

На відміну від НС крісельного типу, зигзагоподібні стрічки зберігають свою первісну гексагональну форму без видимої різниці між чистими та гідрогенізованими системами (рис. 7а–б). Ширина 6-zZnOHC після структурної релаксації складає 1,8 нм. Також усі НС zZnO демонструють металічні властивості ($E_g \to 0$) незалежно від їхньої ширини і проявляють магнітні властивості завдяки присутності граничних станів.

Результати спін-поляризованих розрахунків зонної структури для 6-zZnOHC представлені на рис. 7в. Зокрема, зони спін-вгору та спін-вниз розщеплюються на рівні Фермі, що призводить до спонтанного магнетизму, локалізованого основним чином на краях НС: *p*-стани граничних атомів O показують сильну спін-поляризацію, тоді як *d*-стани граничних атомів Zn є слабко спін-поляризовані (рис. 7г). Магнітні властивості цих нанострічок залежать також від того чи насичені їх границі. Після гідрогенізації границь НС, результуюча структура далі проявляє металічні властивості, проте стає немагнітною. Дві зони розташовані одразу нижче рівня Фермі, локалізовані на граничних атомах Zn, а найнижча зона провідності локалізована на граничних атомах O.

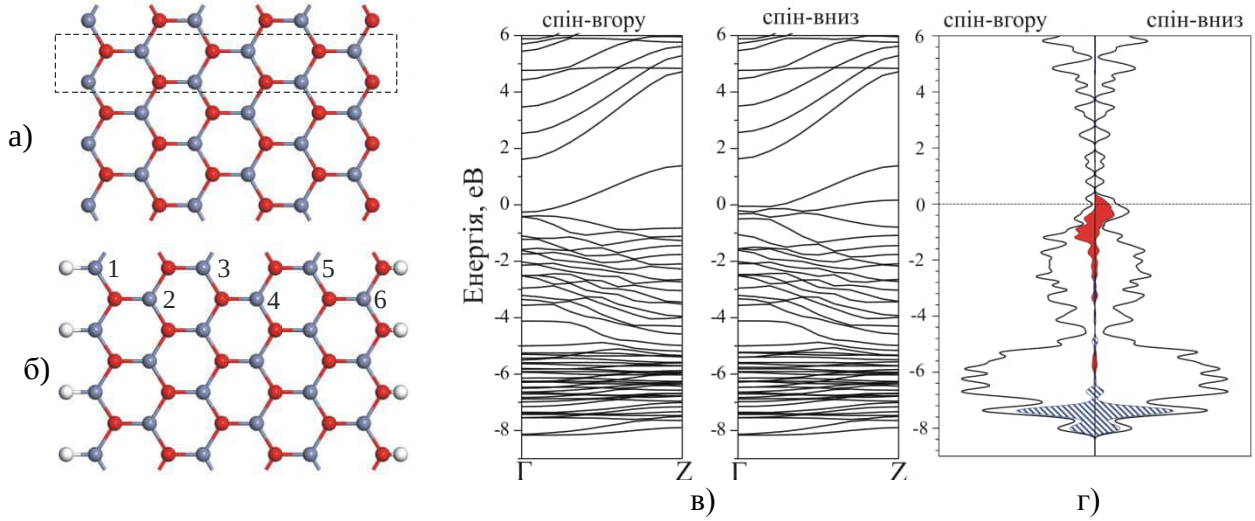


Рис. 7. а) Оптимізована структура чистої 6-zZnOHC (елементарна комірка позначена пунктирною лінією); б) оптимізована структура пасивованої гідрогеном 6-zZnOHC–H та позиції заміщення атомів Zn атомами 3*d*-ПМ; в) зонні діаграми нанострічки 6-zZnO; г) спін-поляризована повна густина станів (суцільні лінії), парціальні густини станів граничних атомів O (область суцільної заливки) та граничних атомів Zn (заштрихована область) чистої нанострічки.

У НС ZnO з границями різної хіральності, легованих атомами 3*d* ПМ (Mn, Fe та Co) виявлено конфігураційну залежність (рис. 7б) енергії формування та магнітних моментів. Результати розрахунків дають уявлення на атомному рівні про електронні та магнітні властивості легованих 3*d* ПМ нанострічок ZnO.

Досліджено структурні, електронні, оптичні та сенсорні властивості нанодротиків ZnO. Моделі НД ZnO (рис. 8) формувались із монокристалу ZnO у структурі в'юрциту вздовж полярної осі (0001). Релаксація поверхневих атомів в НД ZnO має той самий механізм змін, що й на поверхні ZnO $(10\bar{1}0)$. Встановлено, що зі зменшенням розміру НД енергія зв'язку зменшується, а E_g зростає за рахунок руху в енергетичній області делокалізованих станів дна зони провідності. Найбільша із досліджуваних структур за своїми властивостями наближається до кристала ZnO. Дисперсія електронних зон у валентній області практично не змінюється зі зміною діаметра НД. Розраховані спектри поглинання (рис. 8) показали, що край фундаментального поглинання зазнає значного зсуву у високоенергетичну область зі зменшенням розміру НД.

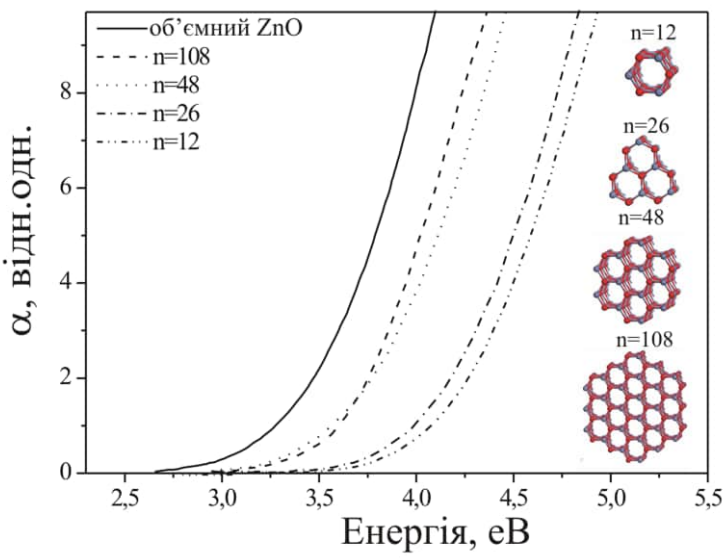


Рис. 8. Розраховані спектри поглинання нанодротиків оксиду цинку.

Проведено також дослідження адсорбції молекул різних газів (O_2, CO, NH_3) на поверхні НД ZnO. В загальному сенсорні властивості НД є дуже близькими до властивостей нанотрубок.

В розділі представлено результати розрахунків параметрів енергетичного спектра малих кластерів $(ZnO)_n$ (n = 2–12), які показали, що зі зростанням n енергетично вигіднішою стає стабілізація від кільцевих до фулереноподібних структур. Досліджено структурні властивості "магічних" кластерів $(ZnO)_{34}$ та $(ZnO)_{60}$. Встановлено, що у випадку $(ZnO)_{34}$ найбільш стабільними є фулереноподібні порожнисті структури, тоді як для $(ZnO)_{60}$ – структур типу цеолітової ґратки, складеної із восьми кластерів $(ZnO)_{12}$, які мають спільні чотирикутні грані.

На рис. 9 зображено розраховані спектри поглинання розглянутих ізомерів НК $(ZnO)_{60}$. Усі кластери – прозорі у видимій області спектру, зі значними відмінностями між різними ізомерами поблизу краю поглинання. Лише для структури вкладки $(ZnO)_{12}$@$(ZnO)_{48}$ край фундаментального поглинання лежить в області нижче 4 еВ. В області між 4 та 4,2 еВ тільки НК зі структурою ґратки в'юрциту має оптично активні переходи. Фулереноподібні структури починають поглинати при достатньо високих енергіях. В інтервалі 4,2–4,4 еВ дві структури (квазіцеолітова та порожниста) починають адсорбувати. Хоча смуги поглинання цих двох структур віддалені один від одного на 0,1 еВ, та їх можна розділити на прогнозованому експериментальному спектрі за різною кількістю та інтенсивністю піків.

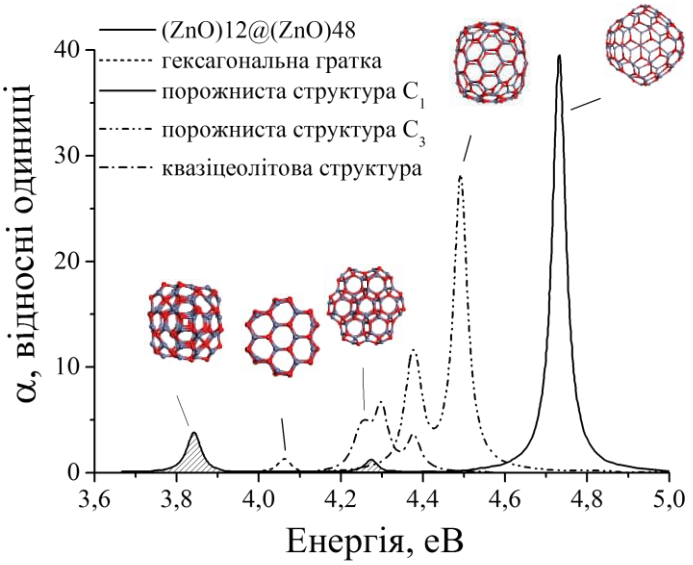


Рис. 9. Оптичний спектр поглинання для НК $(ZnO)_{60}$ у різних структурних модифікаціях.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Проведено систематичні першопринципні дослідження параметрів енергетичного спектру, структурних, оптико-спектральних, сенсорних та магнітних властивостей тонких плівок і наноструктур (нанотрубок, нанострічок, нанодротиків, нанокластерів) на основі оксиду цинку. На основі проведених розрахунків можна зробити такі висновки:

1. Вперше в межах теорії функціоналу густини з використанням методу псевдопотенціалу та наближення GGA+*U* для обмінно-кореляційного потенціалу, проведено розрахунки зонно-енергетичної структури об'ємних кристалів A^3B^7, ZnO і наноструктур ZnO. Встановлено оптимальні методи наближень і параметри розрахунків (складність моделі, затрати часу машинних обчислень), які забезпечують точність моделювання електронного енергетичного спектру наноструктур ZnO і задовільне узгодження результатів обчислень з експериментальними даними.

2. Встановлено структурні параметри і властивості енергетичного спектру тонких плівок ZnO із найбільш активними неполярною $(10\bar{1}0)$ та полярною (0001) поверхнями та їхні зміни при адсорбції молекул низки газів (CO, NH_3, H_2O, H_2, O_2, C_2H_5OH, CH_3OH та C_3H_6O). Встановлено, що більш енергетично вигідною для застосування в сенсорах газів для донорних молекул є неполярна поверхня, а для акцепторних – полярна поверхня ZnO. Показано, що для опису зміни оптичної ширини забороненої зони ZnO внаслідок сильного легування атомами In, Ga та Al потрібно враховувати ефект Бурштейна–Мосса, вплив структурної деформації внаслідок легування, гібридизацію електронних орбіталей домішки та іонів цинку, а також вплив точкових дефектів.

3. Вперше проведено розрахунки структурних і електронних властивостей нанотрубок ZnO різної хіральності (чистих і з точковими дефектами) та встановлено енергетичні параметри їхньої взаємодії з молекулами різних газів, зокрема ацетону. Встановлено, що нанотрубки ZnO проявляють напівпровідникові властивості, незалежно від хіральності. Всі нанотрубки з оксигеновими вакансіями зберігають напівпровідникові властивості, як і їхні чисті аналоги. Аналіз впливу легування домішками атомів 3*d* перехідних металів на електронні властивості нанотрубок ZnO показав, що такі нанотрубки є напівметалами з магнітними властивостями, які не залежать від хіральності нанотрубок і, отже, мають перспективу використання як напівмагнітні напівпровідники у приладах спінтроніки.

4. Встановлено, що нанострічки ZnO з крісельними границями (чисті та з краями, пасивованими атомами H та F) є напівпровідниками. Чисті нанострічки ZnO зі зигзагоподібними границями проявляють металічні та магнітні властивості, а після гідрогенізації країв результуюча структура далі проявляє металічні властивості, проте стає немагнітною. Встановлено конфігураційну залежність електронних і магнітних властивостей нанострічок ZnO з краями різної хіральності від позиції входження домішки атомів 3*d* перехідних металів, що прокладає шлях до майбутніх застосувань таких нанострічок в наноелектронних та спінтронних пристроях.

5. Вперше отримано зонно-енергетичні спектри нанодротиків ZnO різного діаметру з використанням наближення GGA+*U* і розраховано їхні спектри поглинання.

Встановлено параметри модифікації електронного спектру нанодротиків ZnO внаслідок адсорбції молекул газів на їхній поверхні.

6. Теоретичні розрахунки повної енергій малих кластерів $(ZnO)_n$ ($n = 2–12$) показали, що зі зростанням n енергетично вигіднішою стає стабілізація від кільцевих до фулереноподібних структур, які містять тетрагональні та гексагональні грані та всі атоми яких мають координаційне число рівне три. Серед кластерів $(ZnO)_{12}$ з домішками атомів перехідних металів найбільш стабільними є кластери зі заміщенням атома Zn атомами домішки.

7. Встановлено найбільш енергетично вигідну структуру "магічних" кластерів $(ZnO)_{34}$ і $(ZnO)_{60}$. Для нанокластерів $(ZnO)_{34}$ найбільш стабільними є фулереноподібні порожнисті структури, які задовольняють правило ізольованих чотирикутників, тоді як для нанокластерів $(ZnO)_{60}$ найбільш енергетично вигідною виявлено структуру типу цеолітової ґратки, складеної із восьми кластерів $(ZnO)_{12}$, які мають спільні чотирикутні грані. Розраховані спектри поглинання ізомерів кластерів $(ZnO)_{60}$ сприяють ідентифікації цих кластерів в експериментальному спектрі за різною кількістю та інтенсивністю піків.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes / J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, [et al.] // Nature. – 1998. – Vol. 391. – P. 59–62.
2. Adachi S. Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Numerical Data and Graphical Information / S. Adachi. – Kluwer Academic, Boston. – 1999. – P. 420-430.
3. A first-principles study of zinc oxide honeycomb structures / M. Topsakal, S. Cahangirov, E. Bekaroglu, S. Ciraci // Phys. Rev. B – 2009. – Vol. 80. – P. 23.
4. Barone V. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons / V. Barone, O. Hod, G. E. Scuseria // Nano Lett. – 2006. – Vol. 6. – P. 2748–2754.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Дослідження з перших принципів сенсорних властивостей нанотрубок оксиду цинку / М. В. Коваленко, О. В. Бовгира, А. В. Франів, Р. В. Бовгира / Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2011. – Вип. 29. – С. 47–53.
2. Бовгира О. Електронна структура легованих нанотрубок ZnO / О. Бовгира, М. Коваленко, Р. Бовгира Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2014. – № 35. – С. 123–130.
3. Бовгира О.В. Електронно-адсорбційні властивості неполярної поверхні ZnO / О.В. Бовгира, М.В. Коваленко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Т.15, №1. – С. 39–47.
4. Бовгира О. В. Електронна структура, оптичні та сенсорні властивості нанодротиків ZnO / О. В. Бовгира, М. В. Коваленко // Журнал нано- та електронної фізики. – 2016. – Т. 8, № 2. – С. 2031.

5. Вивчення структурних та електронних властивостей кластерів ZnO методом теорії функціонала густини / О. В. Бовгира, Р. В. Бовгира, М. В. Коваленко, Д. І. Попович, А. С. Середницький // Журнал нано- та електронної фізики. – 2013. – Т. 5, № 1 (2). – С. 01027.
6. Бовгира О. В. Вплив тиску на електронний спектр галогенідів індію і талію / О. В. Бовгира, М. В. Охримчук (М. В. Коваленко), А. В. Франів // Український фізичний журнал. – 2010. – Т. 55, №9. – С. 1013–1019.
7. Бовгира О.В. Зонно-енергетичний спектр кристала InCl у різних структурних типах / О. В. Бовгира, М. В. Охримчук (М. В. Коваленко), А. В. Франів // Вісн. Львів. ун-ту. Серія фізична. – 2010.– Вип. 45. – С.3–15.
8. Bovgyra O. V. DFT Study of Electronic and Magnetic Properties of Bare and Substitutionally Doped ZnO Nanoribbons / O. V. Bovgyra, M. V. Kovalenko // International young scientists forum on applied physics (YSF-2015), September 29–October 2, 2015. IEEE Conference Publications. – Mode of access: IEEE Xplore (http://ieeexplore.ieee.org). Digital Object Identifier 10.1109/YSF.2015.7333157.
9. Бовгира О.В. Сенсорні властивості тонких плівок оксиду цинку / О.В. Бовгира, М.В. Охримчук (М. В. Коваленко), А.В. Франів // Матеріали III Міжнародної наукової конференції «Фізичні методи в екології, біології та медицині», 9–12 вересня 2010 р. – Львів–Шацьк, Україна, 2010. – С.52–54.
10. Okhrymchuk M. V. (Kovalenko M.V.) Zinc Oxide Gas-Sensing of CO, Ethanol and Methanol: a DFT Study / M.V. Okhrymchuk, O. V. Bovgyra, V.B. Kapustianyk // Modern Trends in Theoretical and Applied Biophysics, Physics and Chemistry. BPPC–2010, 26–30 of April 2010. – Sevastopol, Ukraine, 2010. – P. 123–124.
11. Охримчук М. В. (Коваленко М. В.) Розподіл електронних станів в одностінкових нанотрубках оксиду цинку / М. В. Охримчук (М.В. Коваленко), О. В. Бовгира // Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2010: Тези доповідей, 19–21 травня 2010 р. – Львів, Україна, 2010. – С. G11.
12. Okhrymchuk M. V. (Kovalenko M. V.) An ab Initio Study of Gas Adsorption on ZnO Surfaces / M. V. Okhrymchuk, O. V. Bovgyra, V. B. Kapustianyk // XVI-th international seminar on physics and chemistry of solids (ISPCS’10): Book of abstracts, June 6–9, 2010. – Lviv, Ukraine 2010. – P. P–8.
13. Okhrymchuk M. V. (Kovalenko M. V.) Electronic Band Structure Of Single-Wall Zinc Oxide Nanotubes From First–Principles Study / M. V. Okhrymchuk, O. V. Bovgyra, V. B. Kapustianyk, M.V. Okhrymchuk // 1st International Conference for Young Scientists “Low temperature physics–2010”, 7–11 June. – Kharkov, Ukraine, 2010. – P. 161.
14. Kovalenko M. V. Ab Initio Study of Gas Adsorption on ZnO Nanotubes / M. V. Kovalenko, O. V. Bovgyra, V. B. Kapustianyk // XIII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наноструктур (МКФТТПН-XIII), 16–21 травня 2011р. – Івано-Франківськ, Україна, 2011. – С. 146.
15. Коваленко М. В. Дослідження з перших принципів сенсорних властивостей

нанотрубок оксиду цинку / М. В. Коваленко, А. В. Франів, Р. В. Бовгира // Міжнародна конференція молодих учених та аспірантів “ІЕФ’2011”: Програма і тези доповідей, 24–27 травня 2011р. – Ужгород, Україна, 2011. – С. 84.

16. Коваленко М. В. Адсорбційні властивості неполярних поверхонь оксиду цинку / М. В. Коваленко, О. В. Бовгира, Р. В. Бовгира // Всеукраїнська з міжнародною участю конференція молодих вчених “Хімія, фізика та технологія поверхні”: Автореферати доповідей, 15–16 травня 2012. – Київ, Україна, 2012. – С. 96.
17. Атомна та електронна структура нанокластерів ZnO / М. Коваленко, О. Бовгира, В. Франів, [та ін.] // IV науково-практична конференція “Електроніка та інформаційні технології”: Збірник матеріалів, 30 серпня–2 вересня 2012. – Чинадієво, Україна, 2012. – С. 159–160.
18. Kovalenko M. V. Electronic structure and magnetism of 3d transition metal-doped ZnO nanotubes: an ab initio study / M. V. Kovalenko, O. V.Bovgyra, R. V. Bovhyra // Summer school and International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2013)”: Abstract book, 25 August–1 September 2013. – Bukovel, Ukraine, 2013. – P. 226.
19. Коваленко М. В. Електронна структура легованих нанотрубок ZnO / М. В.Коваленко, О. В. Бовгира // Міжнародна конференція молодих вчених та аспірантів “ІЕФ-2013”: Програма і тези доповідей, 20–23 травня 2013 р. – Ужгород, Україна, 2013. – С. 232.
20. Kovalenko M. V. Electronic structure and magnetism of 3d transition metal-doped ZnO nanostructures / M. V. Kovalenko, O. V. Bovgyra, R. V. Bovhyra // Матеріали VI Міжнародної наукової конференції “Фізика невпорядкованих систем”, 14–16 жовтня 2013 р. – Львів, Україна, 2013. – С. 58.
21. Kovalenko M. V. Electronic properties of zinc oxide nanoribbons: a DFT study / M. V. Kovalenko, O. V. Bovgyra, A. V. Franiv // Summer school and International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2014)”. Abstract book, 23–30 August 2014. – Lviv, Ukraine, 2014. – P. 132.
22. Коваленко М. Вплив кисневих вакансій на адсорбційні властивості поверхонь оксиду цинку / М. Коваленко, Р. Бовгира // Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2011: Тези доповідей, 18–20 травня 2011 р. – Львів, Україна, 2011. – С. A14.
23. Андрущишин В. Вплив домішок 3d перехідних металів на електронну структуру і магнітні властивості нанострічок ZnO / В. Андрущишин, О. Бовгира, М. Коваленко // Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2015: Тези доповідей, 13–15 травня 2015 р. – Львів, Україна, 2015. – С. D1.
24. Bovgyra O. V. Electronic structure and magnetism of 3d transition metal-doped ZnO nanoribbons: an ab initio study / O. V. Bovgyra, M. V. Kovalenko, R. V. Bovhyra // International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2015)”: Abstract book. 26–29 August 2015. – Lviv, Ukraine, 2015. – P. 460.
25. DFT study of electronic and optical properties of ZnO thin films doped with In, Al

and Ga / V.B. Kapustianyk, M.V. Kovalenko, O.V. Bovgyra, R.V. Bovhyra // International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016)”: Abstract book, 24–27 August 2016. – Lviv, 2016. – P. 330.

26. Тимочко В. Моделювання нанокластерів оксиду цинку / В. Тимочко, М. Коваленко, О. Бовгира // Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2011: Тези доповідей, 18–20 травня 2011 р. – Львів, Україна, 2011. – С. Е21.
27. Тимочко В. Структура “магічних” кластерів оксиду цинку / В. Тимочко, М. Коваленко, О. Бовгира // Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2012: Тези доповідей, 19–22 квітня 2012 р. – Львів, Україна, 2012. – С. Е21.

АНОТАЦІЯ

Коваленко М.В. Електронна енергетична структура, оптико-спектральні та сенсорні властивості наноструктур на основі ZnO. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2017.

Робота присвячена систематичному теоретичному дослідженню структурних, електронних та сенсорних властивостей наноструктур на основі оксиду цинку (тонких плівок, нанокластерів, нанотрубок, нанодротиків, нанострічок).

Проведено квантово-хімічне моделювання електронної структури та адсорбційних властивостей тонких плівок ZnO на основі найбільш активних неполярної та полярної поверхонь та встановлено структурні параметри та зміни енергетичного спектру при адсорбції молекул низки газів, актуальних із фундаментальної та практичної точок зору. Встановлено вплив домішок на електронну структуру тонких плівок в залежності від концентрації домішок.

Показано особливості впливу на електронну структуру та властивості нанотрубок та нанодротиків ZnO дефектів структури та явищ адсорбції молекул газів. Встановлено перспективи їхнього застосування у сенсорах газів та приладах спінтроніки. Встановлено атомну структуру, параметри енергетичного спектру, залежність властивостей нанострічок ZnO від хіральності границь, а також показано вплив домішок на їхню електронну структуру та властивості. Встановлено атомну структуру, параметри енергетичного спектру та проведено прогноз стабільності нанокластерів ZnO.

Ключові слова: оксид цинку, наноструктури ZnO, теорія функціоналу густини, псевдопотенціал, густина станів, електронна структура, адсорбція, заборонена зона, дефекти структури.

АННОТАЦИЯ

Коваленко М.В. Электронная энергетическая структура, оптико-спектральные и сенсорные свойства наноструктур на основе ZnO. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2017.

Работа посвящена систематическому теоретическому исследованию структурных, электронных и сенсорных свойств наноструктур на основе оксида цинка (тонких пленок, нанокластеров, нанотрубок, нанопроволок, нанолент).

Проведено квантово-химическое моделирование электронной структуры и адсорбционных свойств тонких пленок ZnO на основе наиболее активных неполярной и полярной поверхностей. Установлено структурные параметры и изменения энергетического спектра при адсорбции молекул ряда газов, актуальных с фундаментальной и практической точек зрения. Установлено влияние примесей на электронную структуру тонких пленок в зависимости от концентрации примесей.

Показаны особенности влияния на электронную структуру и свойства нанотрубок и нанопроволок ZnO дефектов структуры и явлений адсорбции молекул газов. Установлено перспективы их применения в сенсорах газов и приборах спинтроники. Установлено атомную структуру, параметры энергетического спектра, зависимость свойств нанолент ZnO от хиральности границ, показано влияние примесей на их электронную структуру и свойства. Установлено атомную структуру, параметры энергетического спектра и проведен прогноз стабильности нанокластеров ZnO.

Ключевые слова: оксид цинка, наноструктуры ZnO, теория функционала плотности, псевдопотенциал, плотность состояний, электронная структура, адсорбция, запрещённая зона, дефекты структуры.

ABSTRACT

Kovalenko M.V. Electronic energy structure, optical and gas-sensing properties of ZnO based nanostructures. – Manuscript.

Thesis for the Candidate's Degree of Sciences in Physics and Mathematics, specialty 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics. – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2017.

The work is devoted to the systematic theoretical investigation of structural, electronic and gas-sensing properties of ZnO based nanostructures (thin films, nanoclusters, nanotubes, nanowires, nanoribbons).

The approbation of first principles calculation methods of band structure was carried out on bulk crystals of A^3B^7 and A^2B^6 groups and on carbon nanostructures. Such approach provided the accuracy and adequacy of the band simulation of ZnO based nanostructures and satisfactory agreement of the calculations results with experimental data.

To establish the atomic structure and parameters of the energy spectrum of nanostructures the computer simulations were carried out.

A systematic theoretical study of electronic structure and adsorption properties of

ZnO thin films based on the most active nonpolar and polar surfaces were performed. The structural parameters and changes in the energy spectrum after adsorption of molecules of a number of gases that are relevant to the fundamental and practical points of view were found. The adsorption of H_2O, CO, NH_3, O2, H_2, methanol, ethanol, and acetone on nonpolar $(10\bar{1}0)$ and polar (0001) ZnO surfaces were investigated using first principles calculations. The optimal adsorption positions and orientations of considered molecules on ZnO surface are determined and the adsorption energies are calculated. Two mechanisms of adsorption process are considered: adsorption-induced reconstruction of the ZnO surface; charge transfer between the molecules and the surface that lead to the changes of electronic structure of the ZnO surface. The influence of impurities on the electronic structure of thin films depending on the concentration of impurities was determined.

Density functional theory calculations of structural, electronic and optical properties of nanowires ZnO were performed. The obtained results are showing that the band gap increase with the decrease of the ZnO nanowire size. The calculated ZnO nanowires dielectric function shows a significant blueshift with those of bulk ZnO. Our results give some reference to the thorough understanding of optical properties of ZnO, and also enable more precise monitoring and controlling during the growth of ZnO materials to be possible. Also theoretical calculations of adsorption of the different gases molecules on side of nanowires ZnO were performed. Their charge transfer to the nanowire sidewall is investigated in order to determine the donor or acceptor character of molecular adsorbing.

First-principles calculations were carried out on electronic and magnetic properties of zinc oxide nanoribbons doped with 3*d* transitional metals with both zigzag and armchair edges. Bare armchair ZnO nanoribbons (aZnONRs) are nonmagnetic semiconductors whereas bare zigzag ZnO nanoribbons (zZnONRs) are metallic magnets. However, when zigzag edges are passivated with hydrogen, degeneracy between the up and down spin was found, which turns ribbons into nonmagnetic ones. The magnetization of the 3*d*-TM-impurity doped aZnONRs and zZnONRs is configuration dependent. The band gap and carrier concentration of aZnONRs can be tuned by 3*d*-TM doping.

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 fullerene-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.

Our results provide an insight at the atomic level of the electronic, gas-sensing and magnetic properties of ZnO nanostructures and pave the way for future applications of ZnO in nanoelectronic and spintronic devices.

Keywords: zinc oxide, ZnO nanostructures, density functional theory, pseudo-potential, density of states, electronic structure, adsorption, band gap, structural defects.