Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

**Коваленко Марія Василівна**

УДК 538.915, 538.958, 544.225, 544.227

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

01.04.10 – фізика напівпровідників та діелектриків
10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ М. В. Коваленко
(підпис)

Науковий керівник Бовгира Олег Вікторович, кандидат фізико-математичних наук, доцент

Львів-2017

# АНОТАЦІЯ

*Коваленко М.В.* Електронна енергетична структура, оптико-спектральні та сенсорні властивості наноструктур на основі ZnO. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.10 «Фізика напівпровідників і діелектриків» (105 – Прикладна фізика та наноматеріали). – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2017.

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

Здійснено апробацію методики розрахунків з перших принципів електронної енергетичної структури на об'ємних кристалах групи $A^3B^7$ та $A^2B^6$ та вуглецевих наноструктурах, що забезпечують точність та адекватність зонного моделювання наноструктур на основі ZnO і задовільне узгодження результатів обчислень з експериментальними даними. З метою встановлення атомної структури і параметрів енергетичного спектра проведено низку обчислювальних експериментів. Оптимізація структури геометричних моделей і розрахунки електронної структури проводили у межах теорії функціоналу густини (DFT), із використанням наближення узагальнених градієнтів (GGA) і GGA+*U* для опису обмінно-кореляційної енергії електронної підсистеми. Для моделювання електрон-йонної взаємодії використано ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта. Хвильові функції електронів розкладали у базисі плоских хвиль, а інтегрування у зоні Бріллюена проводили у k-точках, з генерованих за методикою Монкроста–Пака.

Проведено систематичне теоретичне вивчення електронної структури та адсорбційних властивостей тонких плівок ZnO на основі найбільш активних неполярної $(10\bar{1}0)$ та полярної (0001) поверхонь та встановлено структурні параметри та зміни енергетичного спектру при адсорбції молекул низки газів, $H_2O$, CO, $NH_3$,

$O_2$, $H_2$, парів етанолу, метанолу та ацетону. Рівноважні параметри оптимізованих моделей, значення енергій зв'язку для системи ZnO–молекула узгоджуються з іншими теоретичними дослідженнями і даними експерименту. Зонна структура поверхні ZnO змінюється відповідно зі зміною типу адсорбату і енергії адсорбції. Адсорбція молекул газу приводить до реконструкції поверхні і сприяє обміну електронами між молекулами і поверхнею плівки. В результаті змінюється робота виходу системи і поверхнева концентрація носіїв.

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%.) в межах DFT з використанням поправок Хабарда. Фундаментальна ширина забороненої зони між вершиною валентної зони та дном зони провідності зменшується у порівнянні з чистим ZnO, проте рівень Фермі зміщується у зону провідності, що приводить до зростання оптичної енергетичної щілини. Зростання енергії ширини забороненої зони при зміні концентрації носіїв у зоні провідності можна пояснити на основі ефекту Бурштейна–Мосса.

Приведено результати теоретичних досліджень в межах теорії функціонала густини нанотрубок на основі ZnO. Моделі одностінкових нанотрубок розглянуті у вигляді згортки одного планарного шару ZnO. Для вивчення електронної структури проведені розрахунки для ряду одностінкових нанотрубок різної хіральності.

У межах DFT проведено дослідження адсорбції молекул різних газів ($O_2$, $H_2O$, CO, $NH_3$, $CH_3OH$, $C_2H_5OH$ і $C_3H_6O$) на поверхні нанотрубок ZnO. На основі обчислених значень енергії зв'язку визначено оптимальні конфігурації молекул на поверхні нанотрубок. З метою встановлення донорного чи акцепторного характеру молекулярної адсорбції визначено ступінь перенесення заряду на нанотрубки. Описано модифікацію електронної структури нанотрубок ZnO молекулярними адсорбатами. Для дослідження впливу дефектів на електронну структуру нанотрубок ZnO були розглянуті нанотрубки ZnO із оксигеновими вакансіями.

Проведено дослідження електронної структури нанотрубок ZnO типу (4,4), (8,0) легованих атомами перехідних металів (Mn, Co, Cu). Оптимізація моделей

нанотрубок вказує на те, що атоми перехідних металів при заміщенні іонів Zn індукують локальну деформацію структури нанотрубок. Усі досліджені чисті нанотрубки ZnO є немагнітними напівпровідниками, тоді як нанотрубки із домішками володіють великими магнітними моментами, що виникають внаслідок гібридизації 2*p*-орбіталей атомів кисню із 3*d*-станами атомів перехідних металів. Леговані нанотрубки ZnO є напівметалами зі 100 % поляризацією спіну, тому ці матеріали можуть бути хорошими кандидатами для застосувань у спінтроніці.

Проведено дослідження структурних, електронних та оптичних властивостей нанодротиків ZnO. Встановлено, що ширина забороненої зони нанодротиків зростає зі зменшенням розміру нанодротика. Розраховані функції уявної частини діелектричної проникності нанодротиків ZnO показують значний фіолетовий зсув у порівнянні з об'ємним кристалом ZnO. Наші результати дають відомості для реального розуміння оптичних властивостей ZnO та дають змогу для можливого більш точного спостереження і контролю в процесі росту матеріалів ZnO. Також проведено теоретичні розрахунки адсорбції молекул різних газів на поверхні нанодротиків ZnO. З метою визначення донорного або акцепторного характеру молекулярної адсорбції визначено ступінь перенесення заряду на нанодротики.

Встановлено атомну структуру, параметри енергетичного спектру, залежність властивостей нанострічок ZnO від хіральності границь, а також показано вплив домішок на електронну структуру та властивості нанострічок оксиду цинку з границям різної хіральності. Пасивацію нанострічок проведено атомами гідрогену та фтору. Встановлено, що чисті та пасивовані нанострічки ZnO крісельного типу є немагнітними напівпровідниками, ширина забороненої зони зменшується зі зростанням розміру такої нанострічки. Встановлено, що нанострічки з границями типу "зигзаг" демонструють металічні властивості незалежно від їхньої ширини. Розрахунки густини станів показали, що зигзагоподібні нанострічки ZnO демонструють спонтанну магнетизацію, локалізовану основним чином на краях нанострічки. Встановлено, що величина повного магнітного моменту монотонно зростає зі зростанням ширини стрічки. Після гідрогенізації країв цих нанострічок ZnO, результуюча структура далі

проявляє металічні властивості, проте стає немагнітною і зберігає ці властивості при зміні ширини наностpічок.

У наностpічках ZnO з границями різної хіральності, легованих атомами 3*d* ПМ виявлено конфігураційну залежність енергії формування та магнітних моментів. Результати розрахунків дають уявлення на атомному рівні про електронні та магнітні властивості легованих 3*d* ПМ наностpічок ZnO.

Встановлено атомну структуру, параметри енергетичного спектру та проведено прогноз стабільності нанокластерів ZnO. Результати розрахунків для малих кластерів $(ZnO)_n$ ($n$ = 2–12) показали, що зі зростанням $n$ у $(ZnO)_n$ енергетично вигіднішою стає стабілізація від кільцевих до фулереноподібних структур, які містять тетрагональні та гексагональні грані та всі атоми мають координаційне число рівне трьом. Серед кластерів $(ZnO)_{12}$ легованих атомами найбільш стабільними є кластери, де Zn, був заміщений атомами Mn, Cu і Co. Ширина забороненої зони легованих кластерів зменшується завдяки *p*-*d* гібридизації орбіталей атомів домішки з орбіталями атомів O.

Встановлено найбільш енергетично вигідну структуру “магічних” кластерів $(ZnO)_{34}$ та $(ZnO)_{60}$. У випадку $(ZnO)_{34}$ найбільш стабільними є фулереноподібні порожнисті структури, які задовольняють правило ізольованих чотирикутників, тоді як для $(ZnO)_{60}$ найбільш енергетично вигідною виявлено структуру типу цеолітової ґратки, складеної із кластерів $(ZnO)_{12}$.

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

# ABSTRACT

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

Thesis for the Candidate of Physics and Mathematics Sciences Degree (Doctor of Philosophy), specialty 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics (105 – Applied Physics and Nanomaterials). – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2017.

The work is devoted to the systematic first principles investigation of structural, electronic, optical, magnetic 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. Geometry optimization and electronic structure calculations are performed using the density functional theory (DFT) codes, within the generalized gradient approximation (GGA) and (GGA+*U*) (*U* is the Hubbard correction) for describing the exchange-correlation energy of the electronic subsystem. Electron-ion interactions were modeled using ultrasoft pseudopotentials in the Vanderbilt form. The wave functions of the valence electrons were expanded through a plane wave basis-set and accurate Brillouin zone integration was performed via sampling of k points chosen according to the Monkhorst–Pack scheme.

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, $NH_3$, $O_2$, $H_2$, 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. The optimized geometry, adsorption energies for the ZnO–molecule system are similar to those obtained by other theoretical studies and experimental data. 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 band structure changes correspondingly with the change of adsorbate type and adsorption energy. The adsorption results in the reconstruction of the ZnO surface and charge transfer from the gas molecule to the ZnO surface, also energy-level splitting is found. Charge mainly transfers to the surface layer, making it electronegative and forming an additional electric field directed along the normal to the surface.

The first-principles calculations of the electronic structure and optical properties of In, Al and Ga heavy doped zinc oxide were performed, within density functional theory (DFT) with the Hubbard U corrections. To calculate various concentrations of doped atoms, 3×3×2 and 2×2×2 supercells were constructed. The calculated fundamental band gap and the lattice parameters of ZnO are close to the experimental ones and in a good agreement with other theoretical calculations. The calculated results show that the optical band gap of In, Al, Ga-doped ZnO increase with an increase in dopant content, which leads to a blue shift of the optical edge absorption. The electronic structures show that the Fermi level of doped ZnO shift up to conduction band, which indicates obtaining of *n*-type ZnO with good electrical conductivity properties.

The results of investigation of the electronic states of armchair and zigzag single-walled ZnO nanotubes (SWNTs) obtained by first principles total energy calculations are presented. ZnO SWNTs was considered as a cylinder rolled up from a single sheet of ZnO layer such that two equivalent sites of the hexagonal lattice coincide.

The DFT studies of the adsorption of various gas molecules ($O_2$, $H_2O$, CO, $NH_3$, $CH_3OH$, $C_2H_5OH$ and $C_3H_6O$) on ZnO nanotubes were performed. We determine their exact orientation on the NT wall and their preferential binding site by calculating their binding energy. Their charge transfer to the NT wall is investigated in order to

determine the donor or acceptor character of the molecular adsorbates. Particular attention is paid to understanding the modification of electronic structures of ZnO NTs by the gas-molecule adsorbates. With the oxygen vacancy defects, the binding interaction between gas molecules and the ZnO nanotube becomes stronger.

The spin-polarized DFT calculations and the full geometry optimizations on the single-walled (4, 4) and (8, 0) ZnO NTs with 3d transition metal (TM) elements (Mn, Co, Cu) were performed. The calculated results show that of the pristine ZnO nanotubes are nonmagnetic, TM-doped ZnO nanotubes have large magnetic moment and the ferromagnetic coupling is resulted from the hybridization between the O 2*p* and 3*d* states of TM atom. The analyses of total and projected density of states (DOS) indicate that Mn-, Co- and Cu- doped (4, 4) ZnONTs as well as (8, 0) ZnONTs are all half-metals and magnetic with 100% spin polarization and seem to be ideal candidates as DMSs for spintronic applications. The spontaneous spin polarization is independent of the chirality, diameter of the nanotubes and the site of substitution.

The DFT 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.

The DFT of the structural and electronic properties of zinc oxide nanoribbons calculations were performed. We consider bare, hydrogen and fluorine passivated armchair and zigzag ZnONRs. The following results and conclusions are obtained: the bare, H– and F–terminated armchair ZnONRs are nonmagnetic semiconductors with direct band gaps which are relatively larger than that of the monolayer ZnO; the band gaps of ZnONRs vary with their widths. The narrow NRs have relatively larger band gap due to the quantum confinement effect; the zigzag ZnONRs with or without passivation exhibit

small magnetic responses independently of the width. The half-metallicity can be achieved in the ZnONR when and only when edge Zn atoms are passivated by H or F atoms.

The first-principles calculations were carried out on electronic and magnetic properties of ZnONRs doped with 3d transitional metals. The magnetization of the 3d-TM–impurity doped armchair ZnONRs and zigzag ZnONRs is configuration dependent. The band gap and carrier concentration of armchair ZnONRs and zigzag ZnONRs can be tuned by 3d-TM doping.

Density functional theory studies of structural and electronic properties of small clusters $(ZnO)_n$ 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.

It was determined that for the $(ZnO)_{34}$ nanoclusters, the most stable are fullerene-type hollow structures. For the $(ZnO)_{60}$ nanoclusters, the most energetically favorable structure is sodalite-cage structure composed of $(ZnO)_{12}$ clusters.

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

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ 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. А14.

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.

# ЗМІСТ

стор.

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ** 16
**ВСТУП** 17
**РОЗДІЛ 1 Оптико-спектральні властивості та електронна структура кристалів оксиду цинку та наноструктур на основі ZnO** 22
1.1 Кристалічна структура ZnO 22
1.2 Параметри зонної структури та оптичні властивості кристалів ZnO 23
1.3 Зонно-енергетична структура об'ємних кристалів ZnO 26
1.4 Структура та властивості наноструктур на основі ZnO 28
1.4.1 Тонкі плівки та поверхні оксиду цинку 30
1.4.2 Нанодротики та наностержні ZnO 36
1.4.3 Нанотрубки ZnO 39
1.4.4 Нанострічки та нанокільця ZnO 42
1.4.5 Кластери ZnO 44
Висновки до розділу 1 47
**РОЗДІЛ 2 Техніка розрахунків** 48
2.1 Енергія електронів у формалізмі функціонала електронної густини 48
2.2 Метод псевдопотенціалу 53
2.3 Процес самоузгодження 58
2.4 Розрахунок розподілу електронної густини та густини станів 61
2.5 Наближення надґратки 63
2.6 Оптимізація моделі геометричної структури 65
2.7 Розклад спектрів діелектричних функцій та їхні обчислення у зонній теорії 68
2.8 Огляд програмних пакетів 69
Висновки до розділу 2 71
**РОЗДІЛ 3 Апробація методики розрахунків електронної енергетичної структури на об'ємних кристалах та вуглецевих наноструктурах** 72
3.1 Вибір типу псевдопотенціалу на прикладі розрахунків зонно-енергетичної структури об'ємних кристалів 72
3.2 Вибір апроксимації для обмінно-кореляційного потенціалу 76
3.3 Властивості основного стану об'ємних кристалів 83
3.4 Оптичні властивості кристалів ZnO 90
3.5 Структурні та електронні властивості неорганічних наноструктур 91
3.5.1 Електронний спектр вуглецевих нанотрубок 92
3.5.2 Вплив дефектів на електронну структуру напівпровідникових вуглецевих нанотрубок 95
Висновки до розділу 3 97

**РОЗДІЛ 4 Електронна структура, оптико-спектральні та адсорбційні властивості 2D наноструктур на основі ZnO** 98
4.1 Електронна структура тонких плівок ZnO 98
4.2 Електронно-адсорбційні властивості поверхонь ZnO 104
4.2.1 $H_2O$ на поверхнях ZnO 106
4.2.2 CO на поверхнях ZnO 108
4.2.3 $NH_3$ на поверхнях ZnO 110
4.2.4 $CH_3OH$ та $C_2H_5OH$ на поверхнях ZnO 111
4.2.5 $H_2$ на поверхнях ZnO 113
4.2.6 $O_2$ на поверхнях ZnO 114
4.2.7 $CH_3(CO)CH_3$ на поверхнях ZnO 115
4.3 Вплив сильного легування атомами In, Ga та Al на електронну структуру оксиду цинку 117
4.4. Електронна структура моношару ZnO 121
Висновки до розділу 4 124
**РОЗДІЛ 5 Електронна структура та сенсорні властивості 1D і 0D наноструктур на основі ZnO** 125
5.1 Нанотрубки ZnO 125
5.1.1 Електронні та оптичні властивості нанотрубок ZnO різної хіральності 125
5.1.2 Електронна структура нанотрубок ZnO із дефектами 131
5.1.3 Сенсорні властивості нанотрубок ZnO різної хіральності 133
5.1.4 Леговані нанотрубки ZnO 139
5.2 Нанострічки ZnO 146
5.2.1 Електронний спектр нанострічок ZnO з границями крісельного типу 148
5.2.2 Електронна структура нанострічок ZnO із зигзагоподібними границями 151
5.2.3 Властивості легованих нанострічок ZnO з крісельними границями 153
5.2.4 Леговані нанострічки ZnO зі зигзагоподібними границями 156
5.3 Нанодротики ZnO 159
5.4 Нанокластери оксиду цинку 164
5.4.1 Структурні та електронні властивості кластерів ZnO 164
5.4.2 Леговані нанокластери 168
5.4.3 Структурні та електронні властивості магічних кластерів ZnO 170
Висновки до розділу 5 173
**ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ** 175
**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ** 177
**Додаток А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ** 193

# ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

CNT – вуглецеві нанотрубки
DFT – теорія функціонала електронної густини
DMS – розчинені магнітні напівпровідники
GGA – наближення узагальненого градієнта
HOMO – найвища заповнена молекулярна орбіталь
LDA – наближення локальної густини
LSDA – наближення спінової густини
LUMO – найнижча незаповнена молекулярна орбіталь
НД – нанодротик
НС – нанострічка
НТ – нанотрубка
ПЕМ – просвічуючий електронний мікроскоп
ПМ – перехідний метал
ППЕ – поверхня потенціальної енергії
СЕМ – скануючий електронний мікроскоп
СТМ – скануючий тунельний мікроскоп
СТС – скануюча тунельна спектроскопія

# ВСТУП

**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 пло-

ских 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. Дисертантом у роботах [129, 152, 158, 174, 178] особисто проведено усі комп'ютерні розрахунки зонної структури, густини станів досліджуваних об'єктів. У роботах [133, 180, 187, 190] 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).

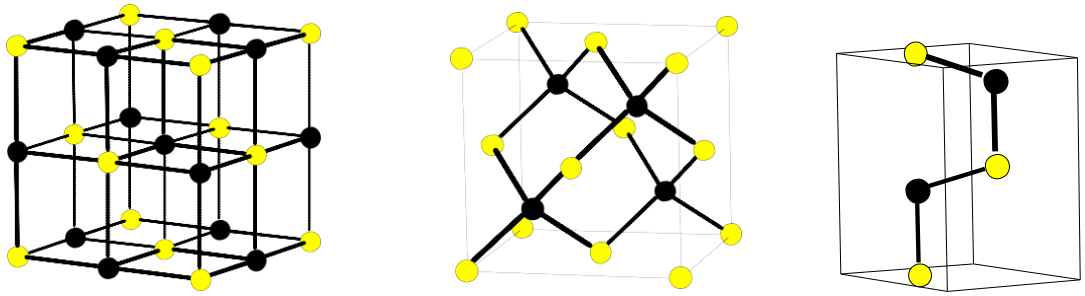
**Публікації.** Результати дисертації відображені у 27 публікаціях: 7 статей у фахових наукових журналах, 2 статті в матеріалах конференцій, 18 тез доповідей на конференціях.

**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.

# РОЗДІЛ 1
# ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА КРИСТАЛІВ ОКСИДУ ЦИНКУ ТА НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ZnO

## 1.1 Кристалічна структура ZnO

Оксид цинку відноситься до широкого класу напівпровідникових сполук групи $A^2B^6$ і кристалізується у кубічній структурі NaCl, структурі в'юрциту та структурі цинкової обманки (рис. 1.1). За нормальних умов термодинамічно стабільною є гексагональна структура в'юрциту [1].



а) б) в)

Рис. 1.1. Кристалічна структура оксиду цинку: а) кубічна сингонія (тип NaCl), б) кубічна сингонія (тип цинкової обманки), в) гексагональна структура (в'юрцит).

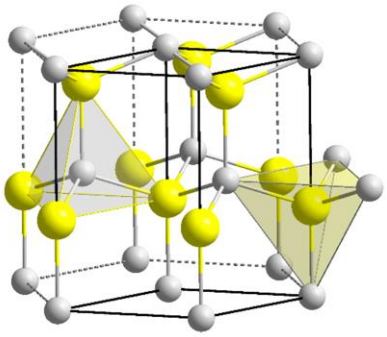


Рис. 1.2. Гексагональна структура в'юрциту ZnO. Атоми кисню зображені більшим розміром, а цинку – меншим.

Параметри гексагональної комірки ZnO (просторова група симетрії $C_{6V}^4$) (за кімнатної температури) мають значення $a$ = 3,2495 ± 0,0442 Å і $c$ = 5,2069 ± 0,031 Å. Співвідношення $c/a$ становить 1,60 замість 1,633 для ідеальної гексагональної щільноупакованої ґратки. Густина ZnO складає 5,642 ± 0,012 г/см$^3$.

Елементарна комірка структури в'юрциту складається з двох молекул ZnO. Атоми кисню утворюють щільне гексагональне упакування, а атоми цинку розташовані в центрах тетраедрів,

утворених атомами кисню (рис. 1.2). Найкоротша відстань між атомами кисню і цинку складає 1,992 Å паралельно осі *c* і 1,97 Å у трьох інших напрямках найближчого тетраедричного оточення [1].

Структура ZnO характеризується відсутністю центра симетрії, внаслідок чого кристали мають полярну вісь, паралельну напрямку [001]. Полярність протилежно заряджених іонів Zn і O може бути представлена у вигляді сітки незрівноважених постійних дипольних моментів, результатом чого є наявність полярної осі. Тому для кристалів ZnO характерний прояв п'єзо- і піровластивостей [1].

Хімічний зв'язок у ZnO має змішаний іонно-ковалентний характер, відсоток іонності зв'язку становить 63 [1].

Електронні конфігурації ізольованих атомів мають наступний вигляд:

$$O - 1s^2 2s^2 2p^4; \quad Zn - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{l0} 4s^2.$$

Орбіталі 2*s* і 2*p* кисневих іонів $O^{2-}$ утворюють заповнену валентну зону, а 4*s*-рівні іонів $Zn^{2+}$ утворюють зону провідності.

## 1.2 Параметри зонної структури та оптичні властивості кристалів ZnO

В'юрцитоподібний оксид цинку – це прямозонний напівпровідник із вдалим поєднанням електричних, оптичних та акустичних властивостей, що визначає області його застосування від оптоелектроніки до гетерогенного каталізу. Оптичні властивості ZnO подібні до оптичних властивостей GaN, який має широке застосування. Велика ширина забороненої зони ($E_g \approx 3{,}37$ еВ за 300 К) та велика енергія зв'язку екситона (60 меВ), поряд з великим коефіцієнтом поглинання, роблять ZnO перспективним матеріалом для застосування в оптоелектроніці.

У кристалах із структурою в'юрциту електронні переходи поблизу краю власного поглинання відбуваються між валентними станами симетрії $\Gamma_{7v}$, $\Gamma_{7v}$ і $\Gamma_{9v}$, розщепленими за рахунок спін-орбітальної взаємодії і дії кристалічного поля, та зоною провідності $\Gamma_{7c}$ симетрії (рис. 1.3).

Згідно з теорією груп, взаємодія дірки із валентної зони $\Gamma_{9v}$ симетрії з електроном провідності $\Gamma_{7c}$ симетрії приводить до появи екситонних станів

симетрії $\Gamma_5$ і $\Gamma_6$. Обидва основні стани екситона є двократно виродженими. Екситонні переходи $\Gamma_5$ є дозволеними, а $\Gamma_6$ – забороненими. Основні параметри екситонів, а також ефективні маси електрона і дірки можуть бути визначені із аналізу спектрів відбивання і поглинання (рис. 1.4 – 1.6).

У літературі відбулась довготривала дискусія з приводу будови валентної зони кристалів ZnO. У ранніх роботах [2, 3] вважалось, що електронні переходи у мінімумі міжзонної щілини відбуваються із *p*-подібних валентних зон $\Gamma_{7v}$, $\Gamma_{7v}$ і $\Gamma_{9v}$, в *s*-подібну зону провідності $\Gamma_{7c}$. Пізніші роботи [4–6] з екситонної структури ZnO вирішили цю дилему, довівши, що верхня частина валентної зони має симетрію $\Gamma_9$. Відповідно, екситони A-серії утворюються в результаті взаємодії $\Gamma_{7c}$*$\Gamma_{9v}$, а екситони B- і C- серій з'являються у результаті взаємодії $\Gamma_{7c}$*$\Gamma_{7v}$.

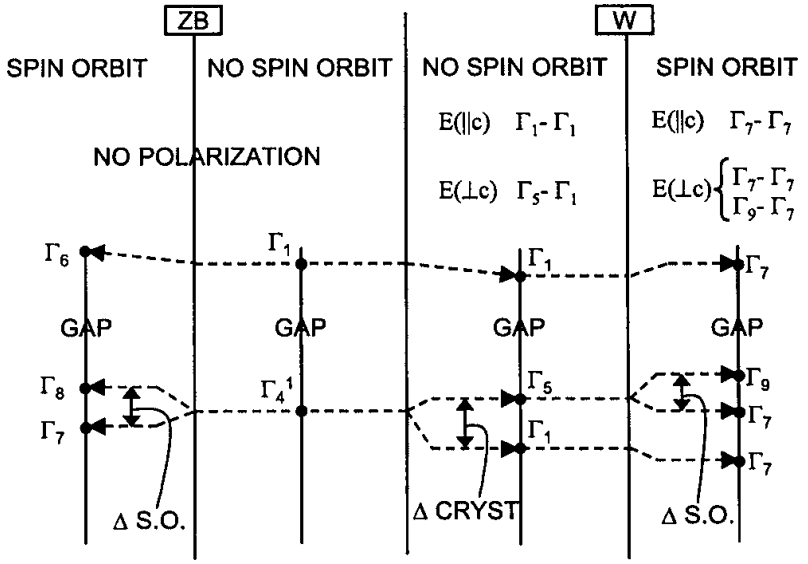



Рис. 1.3. Будова валентної зони та правила відбору у структурах цинкової обманки та в'юрциту [4].

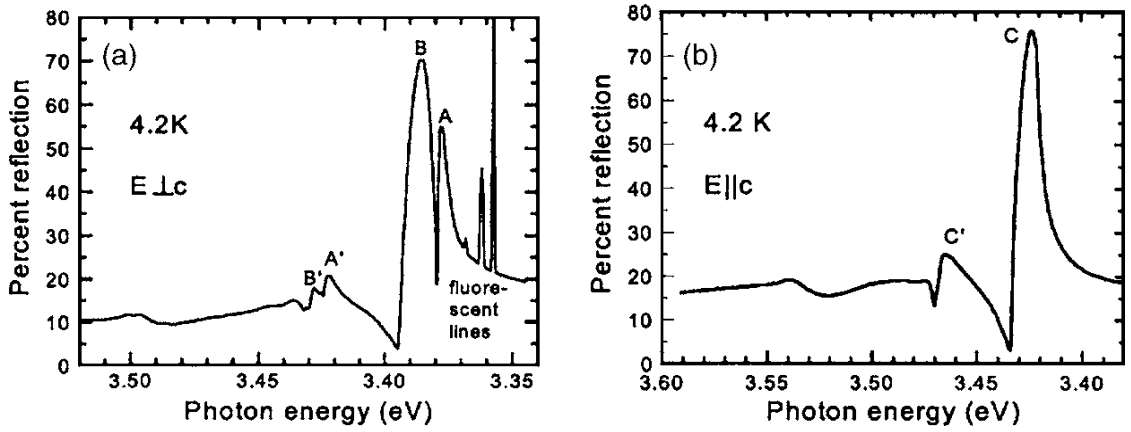



Рис. 1.4. Спектри відбивання кристалів ZnO для різних поляризацій світла [7].

Тобто, зона провідності формується незаселеними *4s*-станами іона $Zn^{2+}$ або розрихленими $sp^3$-гібридними станами. Валентна ж зона формується за рахунок заселених *2p*-орбіталей іона $O^{2-}$ або зв'язаних $sp^3$-орбіталей та розщеплюється під впливом гексагонального кристалічного поля та спін-орбітальної взаємодії на три рівні (*A*, *B* та *C*) [8]. Підзони *A* та *C* володіють симетрією $\Gamma_7$, в той час як *B* характеризується симетрією $\Gamma_9$.

Ширина забороненої зони є температурно-залежною і до температури 300 К описується співвідношенням [9]:

$$E_g(T) = E_g(T=0) - \frac{5{,}05 \cdot 10^{-4} T^2}{900 - T} \qquad (1.1)$$

Можливість плавної зміни ширини забороненої зони у напівпровіднику є важливою при розробці оптико-електронних пристроїв. Сплав напівпровідників з різними значеннями ширини забороненої зони дозволяє отримати матеріал з наперед заданою шириною забороненої зони і, відповідно, змінювати довжину хвилі екситонного випромінювання. У випадку ZnO сплав з MgO чи з CdO дає змогу збільшити чи зменшити ширину забороненої зони. Відповідні зміни можна також отримати при переході від об'ємних кристалів до наноструктур на їхній основі.

Оптичні властивості напівпровідника тісно пов'язані зі структурою енергетичної зони і динамікою ґратки. Внутрішні оптичні переходи відбуваються між електронами у зоні провідності і дірками у валентній зоні, включаючи екситонні ефекти внаслідок кулонівської взаємодії. У високоякісних кристалічних матеріалах з низькою концентрацією домішок поряд з основними рівнями можуть проявлятися збуджені рівні вільних екситонів. Екситонні властивості тісно пов'язані з домішками чи дефектами, котрі переважно утворюють дискретні електронні стани в забороненій енергетичній зоні, впливаючи на процеси оптичного поглинання та випромінювання.

У роботі [3] досліджено магнітовідбивання в кристалах ZnO для поляризацій світла $E \perp c$ і $E \parallel c$ (рис. 1.5). На основі залежності зсуву максимумів у спектрі відбивання від магнітного поля, визначені ефективні маси електронів і дірок, та обчислені енергетичні інтервали між зонами. Мінімуми у спектрі відбивання ZnO

при 3,3776, 3,3938 і 3,4335 еВ відносяться до екситонних піків A, B і C, відповідно. Параметри спін-орбітальної взаємодії та кристалічного поля становлять 0,016 і 0,043 еВ, відповідно. Поряд із оптичним відбиванням для дослідження екситонів в монокристалах і плівках ZnO були використанні спектри поглинання (рис. 1.6) [10].

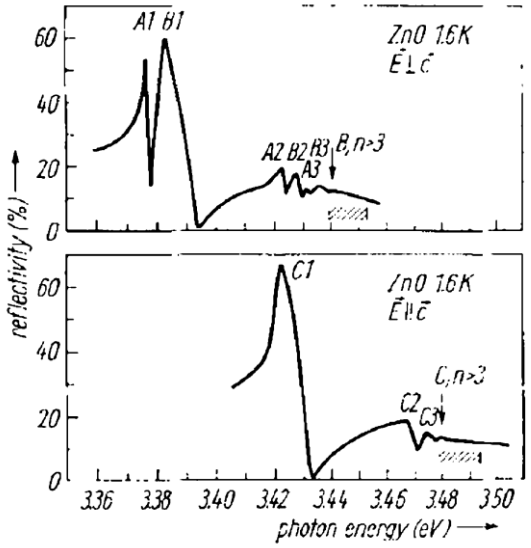



Рис. 1.5. Спектри магнітовідбивання кристалів ZnO для різних поляризацій світла [3].

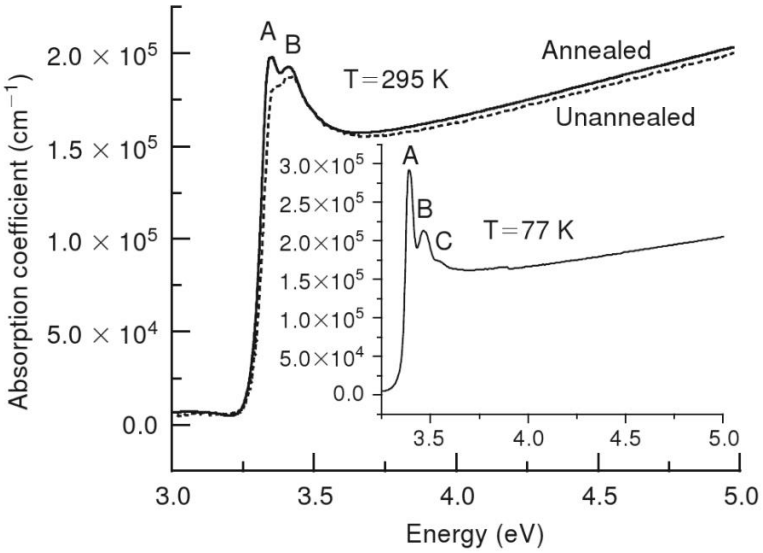



Рис. 1.6. Спектри поглинання кристалів ZnO [10].

### 1.3 Зонно-енергетична структура об'ємних кристалів ZnO

Першопринципні дослідження кристалів ZnO є достатньо важкими. По-перше, структура в'юрциту містить вдвічі більше атомів в елементарній комірці, ніж структура цинкової обманки. По-друге, і кисень, і цинк є так званими "проблемними" атомами з точки зору побудови їхніх псевдопотенціалів. В обидвох випадках валентні орбіталі *2p* O та *3d* Zn не мають остовних партнерів із таким самим орбітальним моментом і в результаті цього є сильно зв'язаними, що вимагає залучення великого числа плоских хвиль для їхнього опису.

Перші опубліковані дослідження зонно-енергетичної структури ZnO базувались на методі Коррінги–Кона–Ростокера (ККР) із використанням функцій Гріна [11]. Наступні дослідження [12] із використанням емпіричних псевдопотенціалів розглядали *3d* електрони Zn як остовні. У подальших роботах [13] було показано, що такий підхід дає незадовільні результати.

У [14] автори вирішили проблему застосування великого базису плоских хвиль, комбінуючи використання псевдопотенціалів разом з базисом локалізованих функцій Гауса, які містили орбіталі *s*, *p*, *d* та $s^*$ симетрії. Використовуючи цей базис вони порівняли результати розрахунків, в яких розглядались псевдопотенціали $Zn^{2+}$ (3*d* електрони розміщені в остові) та $Zn^{12+}$ (3*d* електрони розглядаються як валентні електрони), і зробили висновок, що використання псевдопотенціалу $Zn^{12+}$ дає задовільне узгодження з даними експерименту. До недоліків слід віднести сильну недооцінку величини ширини забороненої зони та неузгодження у розташуванні зон *d*-електронів, що є характерним при використанні апроксимації локальної густини для опису таких сильно скорельованих електронних зон.

У роботі [15] запропоновано альтернативний підхід до досліджень напівпровідникових сполук $A^2B^6$, який полягає у врахуванні самоузгоджених поправок в описі псевдопотенціалу. Результати цих розрахунків приведені на рис. 1.7. Зліва на рисунку приведено стандартні результати, отримані із використанням методу апроксимації локальної густини (LDA) для опису обмінно-кореляційного потенціалу, які демонструють згадані вище недоліки. Справа представлено результати розрахунків із врахуванням самоузгоджених поправок у псевдопотенціал.

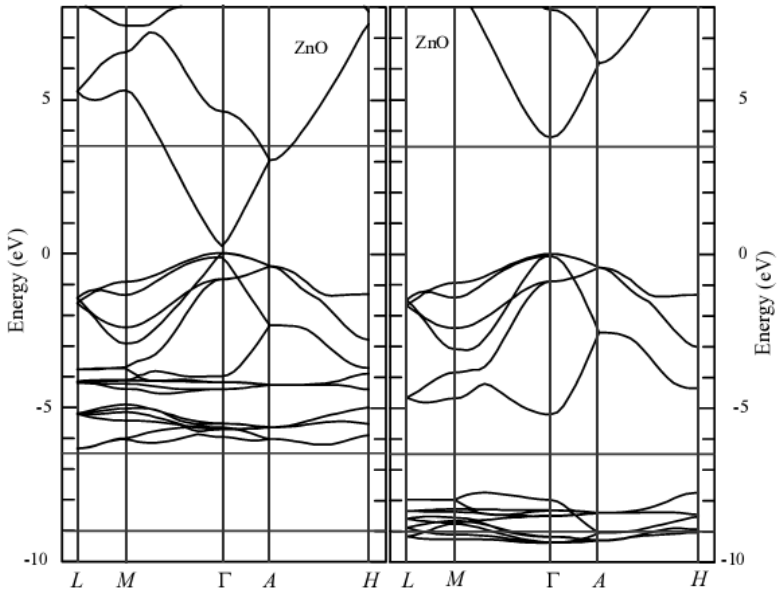



Рис. 1.7. Зонна структура ZnO, отримана із використанням методу LDA для опису обмінно-кореляційного потенціалу. Зліва – стандартний псевдопотенціал (LDA–PP), справа – псевдопотенціал із врахуванням самоузгоджених поправок (LDA–SIC–PP) [15].

Бачимо, що *d* зони зсуваються по енергетичній шкалі вниз і ширина забо-

роненої зони сильно зростає. Також змінюються дисперсія і ширина 2*p*-зони кисню. На рис. 1.8 отримані результати порівнюються із даними експериментальних досліджень фотоелектронних спектрів. Отримані кількісні параметри приведено у таблиці 1.1. Аналіз теоретичних результатів показує краще узгодження з експериментом у випадку псевдопотенціалів із самоузгодженими поправками. Проте, слід відзначити, що у цьому випадку *d* зони розташовані на 1 еВ нижче у порівнянні з експериментальними результатами.

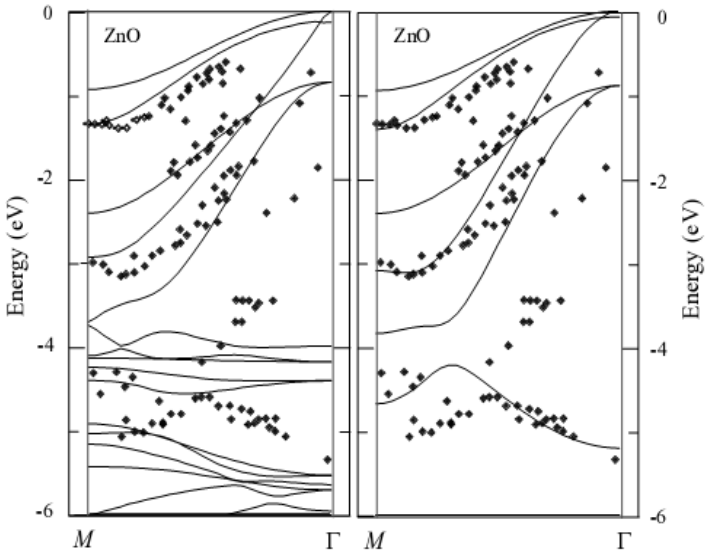



Рис. 1.8. Порівняння теоретично та експериментально отриманих розподілів валентних зон ZnO. Зліва – стандартний псевдопотенціал, справа – псевдопотенціал із врахуванням самоузгоджених поправок[15].

Таблиця 1.1.

Параметри зонної діаграми ZnO: ширина забороненої зони $E_g$, позиція *d* зони катіона $E_d$, ширина аніонної зони $W_p$ (в еВ) [15].

| | LDA–PP | LDA–SIC–PP | Експеримент |
|---|---|---|---|
| $E_g$ | 0,23 | 3,77 | 3,4 |
| $E_d$ | −5,1 | −8,9 | −7,8 |
| $W_p$ | −3,99 | −5,2 | −5,3 |

## 1.4 Структура та властивості наноструктур на основі ZnO

Завдяки нецентросиметричному характеру, об’ємний кристал ZnO володіє двома полярними поверхнями з протилежних сторін і кожна обмежена лише одним типом іонів. Полярність також відповідає за властивості ZnO, такі як спонтанна поляризація та п’єзоелектричність, а також є важливим фактором у вирощуванні кристалів, генерації дефектів, еластичності, травлення і т.п.

Відповідно до полярних поверхонь, кристал має також неполярні поверхні. Чотири найбільш відомі поверхні ZnO – це полярні поверхні: (0001), обмежена шаром атомів Zn та $(000\bar{1})$, обмежена шаром атомів O (направлені по осі *c*), та неполярні поверхні $(11\bar{2}0)$ та $(10\bar{1}0)$, які містять однакову кількість атомів Zn та O. З електростатичної точки зору, полярні поверхні не можуть бути стабільними поки не відбудеться перерозподіл зарядів на протилежних поверхнях, що приводить до спонтанної поляризації та нормального дипольного моменту.

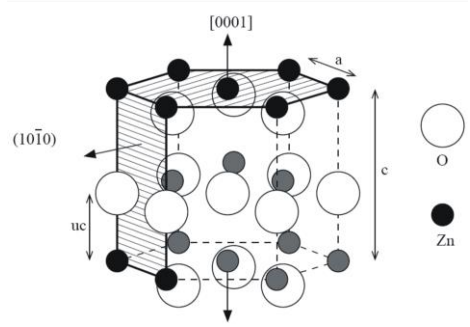



Рис. 1.9. Поверхні кристалу ZnO у структурі в'юрциту.

Як відомо, в об'ємному кристалі ZnO атоми Zn і O перебувають у тетракоординатному оточенні. На поверхні кристала ZnO один із цих зв'язків розривається. Атом цинку опускається всередину поверхні, формуючи планарні $sp^2$ зв'язки, тоді як атом кисню піднімається вгору, формуючи тетраедричні $sp^3$ зв'язки (рис. 1.9).

При переході в нанорозмірний стан ZnO набуває ряд нових функціональних властивостей. Зменшення розміру до розмірів співмірних з радіусом екситона, може приводити до прояву квантово-розмірних ефектів та до суттєвих змін фотофізичних та фотохімічних властивостей. Цим обумовлена велика зацікавленість до наноматеріалів на основі ZnO.

Наноматеріали поділяються на три групи: 0-вимірні, 1-вимірні і 2-вимірні. 0-вимірні (0D) наноструктури, включаючи квантові точки та наночастинки зі співвідношенням сторін, близьким до одиниці, широко використовуються в біологічних пристроях [16]. 2-вимірні (2D) наноматеріали, такі як тонкі плівки, широко використовуються як оптичні покриття, захист від корозії та у напів-провідникових сенсорах. Одновимірні (1D) напівпровідникові наноструктури, такі як нанодротики, наностержні (короткі нанодротики), нановолокна, нанострічки та нанотрубки здобули велику зацікавленість в науково-дослідних і промислових застосуваннях через їхнє можливе застосування як функціональних будівних блоків для інших структур [17]. 1D наноструктури є корисними матеріалами для вивчення залежності електричних і термальних властивостей від розмірності [18].

Вони також відіграють важливу роль як функціональні блоки в електронних, оптико-електронних, електрохімічних і електромеханічних нанопристроях [19].

### 1.4.1 Тонкі плівки та поверхні оксиду цинку

Якість плівок визначається структурними властивостями (епітаксійність, полікристалічність, текстура), досконалістю кристалічної структури (відхиленням періоду кристалічної ґратки від стандартного, наявністю внутрішніх напружень, концентрацією власних структурних дефектів), відхиленням від стехіометричного складу, концентрацією домішок, однорідністю плівки в площині та по товщині.

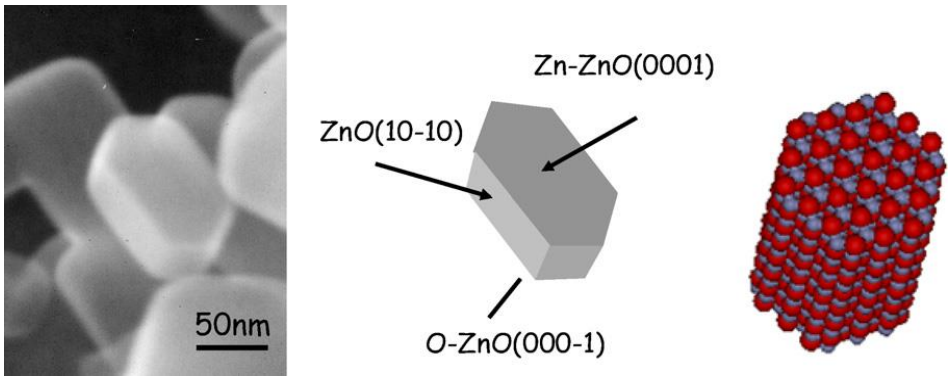
При осадженні плівок ZnO, підкладка суттєво впливає на їхні структурні, морфологічні та оптичні властивості [20]. У випадку осадження на монокристалічну підкладку, кристалографічна орієнтація плівки є наслідком ефекту самовпрорядкування, викликаного дією двох сил: мінімізації вільної поверхневої енергії кристала та взаємодією між осаджуваним матеріалом і поверхнею підкладки (епітаксія) [21]. При епітаксійному рості атоми Zn “добудовують” кристалічну ґратку підкладки, котра і визначає кристалографічну орієнтацію плівки, періоди ґратки та механічне напруження в осаджуваних плівках. Важливою перевагою ZnO є можливість одержувати плівки хімічними методами, що неможливо, наприклад, для GaN [22].

У роботі [23] плівки оксиду цинку були отримані нанесенням на кварцові підкладки золь-гель методом з наступним їхнім відпалом в температурному інтервалі 673–773 К. Встановлено, що середній розмір кристалітів у плівці не перевищував 100 нм. В результаті оптичних досліджень виявлено, що коефіцієнт пропускання плівок у видимій області спектру перевищує 90%. Встановлено, що оптична ширина забороненої зони складала 3,21 еВ.

У роботі [24] тонкі плівки ZnO були нанесені на скляні підкладки золь-гель методом з використанням ацетату цинку як прекурсора. Після отримання, плівки відпалювалися за трьох різних температур для вивчення впливу ефекту відпалу на їхні структурні та оптичні властивості. Для вивчення структурних та оптичних властивостей плівок використано методи рентгенівської дифракції, УФ-ІЧ спект-

роскопія та фотолюмінесценція. Встановлено, що плівки володіють полікристалічною структурою, а розмір кристалітів збільшується з ростом температури відпалу. Ширина забороненої зони матеріалу змінювалася в межах $E_g$ = (2,6–3,13) еВ. Спектри фотолюмінесценції плівок містять інтенсивний пік при λ = 383 нм.

У роботі [25] досліджували структурні, електричні та оптичні властивості плівок ZnO:Al, отримані методом пульверизації. У дослідженні приведені результати впливу температури осадження плівок на їхній поверхневий опір. Встановлено, що плівки, леговані алюмінієм, мають переважаючу текстуру з орієнтацією [002]. Також спостерігалося зменшення рівня кристалічності плівок при збільшенні концентрації Al від 1,5% до 4,5%. Діаметр зерен складав 21–28 нм. Ширина забороненої зони змінювалася в інтервалі 3,28–3,34 еВ. Оптичне пропускання плівок складало у видимій та інфрачервоній області спектру – 90–96%, що, в свою чергу, дає можливість використання таких плівок в оптоелектроніці.




а) б) в)

Рис.1.10. а) Зображення СЕМ порошкоподібних частинок ZnO; б) схематичне зображення типової форми частинок ZnO; в) атомна модель гексагонального стовпчика частинки ZnO [26].

Поверхня $(10\bar{1}0)$ ZnO перпендикулярна до осі *c* – стабільна поверхня; зображення скануючого електронного мікроскопа (СЕМ), отримане для частинок порошкового ZnO, свідчить про перевагу цієї поверхні, яка формує бічні сторони гексагональних стовпчиків (рис. 1.10). Неполярна поверхня $(10\bar{1}0)$ – електростатично стійка, чого не слід очікувати для полярних поверхонь, існуюча геометрична структура поверхні схожа на об'ємний переріз, як проілюстровано на рис. 1.11. Електростатична стабільність цієї неполярної поверхні робить можливими теоретичні розрахунки в простій формі і деякі теоретичні результати

вже представлені для поверхні $(10\bar{1}0)$ ZnO [26, 27].

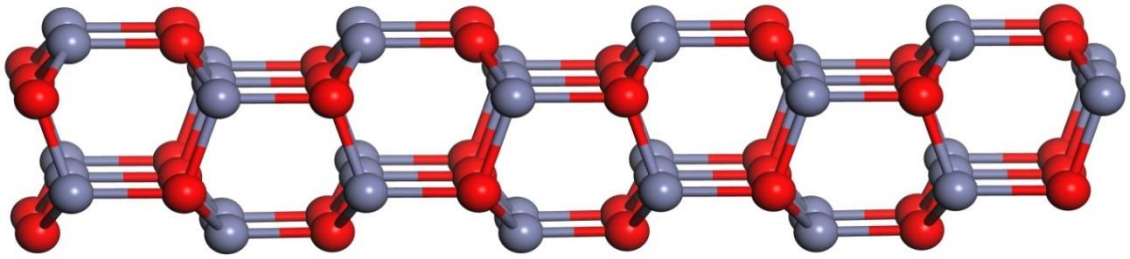


Рис. 1.11. Об’ємний переріз поверхні $(10\bar{1}0)$: світлими кульками позначено атоми Zn, а темними – атоми O.

Декілька авторів отримали мікрофотографії із використанням скануючого тунельного мікроскопа (СТМ) для цієї поверхні [26, 28–29]. Типове зображення СТМ високої роздільної здатності отримане для поверхні $(10\bar{1}0)$ ZnO подане на рис. 1.12. Мікрофотографія СТМ представлена на рис. 1.12 а показує структури гофрованих поверхонь, витягнуті вздовж напряму [0001]. На рис. 1.12 б показано зображення СТМ, яке уможливлює дослідження локальних сходинок структури. Висота сходинки складає 0,28 нм (рис. 1.12 в), що добре узгоджується з величиною, передбаченою з кристалографічних даних (0,281 нм). На рис. 1.12 г бачимо зображення СТМ, де досягнута атомна роздільна здатність, світлі плями на якому відносяться до незаповнених рівнів атомів Zn. Цей розподіл ґрунтується на теоретичних результатах для електронної структури тонкої плівки $(10\bar{1}0)$ ZnO, в якому показано, що електронні стани наближенні до рівня Фермі – це 3*d*-стани Zn [27].

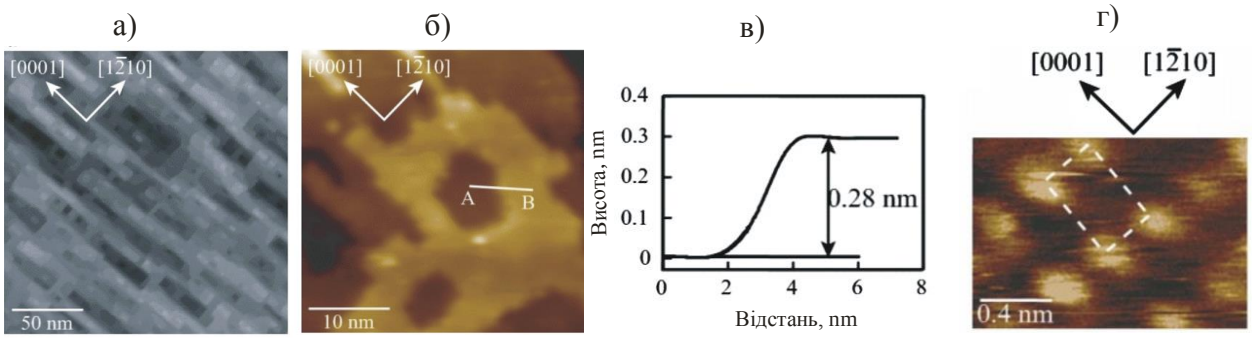



Рис. 1.12. СТМ зображення зареєстроване для чистої плівки $(10\bar{1}0)$: а) зображення у великому масштабі, шириною 200 нм, виміряне за кімнатної температури, б) та г) виміряні за 380-400К; в) профіль ліній АВ, вказаної на (б) [29].

Для монокристалів йонних матеріалів з нецентросиметричною об’ємною структурою існує особливий тип поверхневих орієнтацій, які відносяться до поля-

рних поверхонь. Формальне визначення для цих поверхонь може бути отримане розглядаючи проекцію дипольного моменту зв'язаного з об'ємом елементарної комірки (відмінним від нуля, оскільки структура нецентросиметрична) до нормалі на поверхні. У цьому випадку дипольний момент ZnO об'ємної елементарної комірки дискретний вздовж кристалографічного напряму [0001].

В результаті, ідеальна поверхнева геометрія полярної поверхні отримана простим перерізом об'ємної структури з йонами того самого заряду, як і в об'ємі, є нестабільною. Існують різні можливості усунення цієї нестабільності. Перший спосіб – це перенесення заряду між двома різними полярними поверхнями без значної перестановки геометричних позицій, другий – реконструкційна зміна геометрії поверхні. Третій спосіб враховує адсорбцію заряджених взаємодіючих частинок. Більш повне обговорення цих методів щодо полярних поверхонь ZnO та висновки, отримані для електронної структури представлені в роботі [30].

Попередні дослідження двох полярних поверхонь ZnO: поверхня O–ZnO, обмежена шаром атомів O або $(000\bar{1})$ ZnO, а також поверхня Zn–ZnO, обмежена шаром атомів Zn або (0001) ZnO, не показали якої-небудь реконструкції. Іншими словами, ніякої вказівки про будь-які відхилення поверхневої структури від простого об'ємного перерізу не спостерігалося [31–33]. Також дані розсіяння низькоенергетичних іонів показують ідеальну структуру полярної поверхні O–ZnO [34]. Очевидна відсутність реконструкції полярних поверхонь припускає, що стабілізаційний механізм ZnO відмінний від інших оксидних поверхонь [35]. Замість переміщення чи зміни позицій іонів Zn або O запропоновано перенесення заряду між поверхнями Zn–ZnO та O–ZnO. Перенесення електронів від поверхні O–ZnO до поверхні Zn–ZnO приведе до формування частково заповнених поверхневих зон. Внаслідок наявності частково заповнених поверхневих станів, обидві полярні поверхні фактично будуть проявляти металічні властивості. Хоча такий механізм перенесення зарядів не досліджений експериментально для будь-яких оксидних поверхонь, він отримав підтвердження у результатах DFT розрахунків [27].

Ринок прозорих провідних оксидів, які використовуються в освітлювальних пристроях, дисплеях і т.п. зростає. Не дивлячись на високу вартість, оксид індію,

легований оловом (ITO), до цих пір зберігає ведучі позиції. На сьогоднішній день альтернативою ITO можуть бути недорогі та нетоксичні напівпровідникові матеріали на основі ZnO, легованого домішками атомів In, Al, Ga [36]. Важливим технологічним завданням є отримання з дешевих вихідних матеріалів якісних провідних плівок на основі оксиду цинку з хорошими структурними, морфологічними, оптичними та електричними характеристиками. У роботі [36] подані результати дослідження впливу морфології поверхні на оптико-спектральні та електричні властивості тонких плівок ZnO з різною концентрацією легування індієм, алюмінієм та галієм, осаджених на скляні підкладки. На рис. 1.13 представлені спектри поглинання в координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для плівок ZnO:In, ZnO:Al, ZnO:Ga. Для плівок ZnO:In з концентрацією атомів домішки від 1,7 до 6,6 мас. % значення ширини забороненої зони зменшується від 3,30 до 3,27 еВ. Автори це пояснють тим, що в плівках з великою концентрацією легуючої домішки відбувається розширення підзони, створеної донорними рівнями. Підзона поступово розширяється та зливається з зоною провідності.

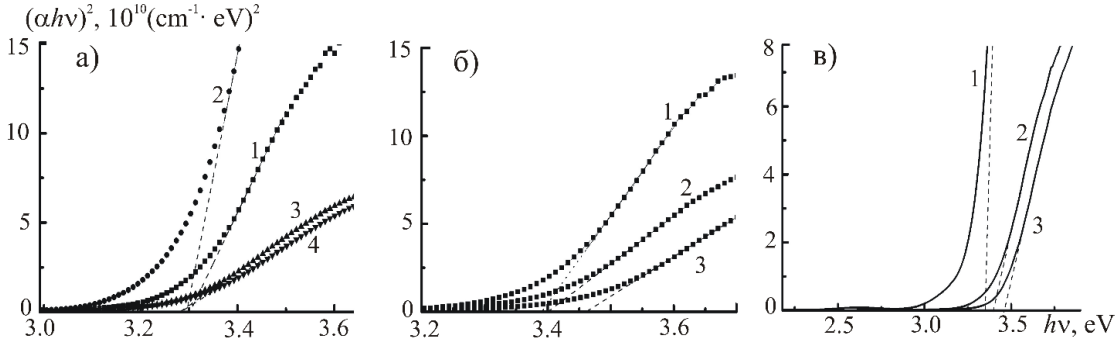



Рис. 1.13. Спектри поглинання в координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для плівок ZnO:In (а – $C_{In}$ = 1,7 (1), 3,3 (2), 5,0 (3), 6,6 мас.% (4)), ZnO:Al (б – $C_{Al}$ = 0,3 (1), 0,6 (2), 1,4 мас.% (3)), ZnO:Ga (в – $C_{Ga}$ = 1,5 (1), 2,2 (2), 3,7 мас.% (3)) [36].

Зі збільшенням концентрації домішкових атомів Al в тонких плівках ZnO край власного поглинання зміщується у короткохвильову область спектру. Для плівок ZnO:Al з концентрацією домішки від 0,3 до 1,4 мас. % значення ширини енергетичної щілини збільшилося від 3,39 до 3,46 еВ, відповідно. Зростання значення оптичної ширини забороненої зони внаслідок легування атомами Al зумовлено ефектом Бурштейна–Мосса. Подібний ефект спостерігався і для плівок

ZnO:Ga, в яких зі збільшенням концентрації домішки від 1,5 до 3,7 мас. % значення ширини оптичної забороненої зони змінюється від 3,35 до 3,46 еВ, тобто розширення забороненої зони відбувається зі збільшенням концентрації домішкових атомів відповідно до ефекту Бурштейна–Мосса.

Інтенсивне дослідження ZnO показує, що він – перспективний матеріал для газових сенсорів завдяки його високій чутливості, високій стабільності, придатності до легування, нетоксичності, великій кількості в навколишньому середовищі і низькій вартості. Тонкі плівки є більш придатними для сенсорів, у порівнянні з об'ємним кристалом, оскільки газосенсорні властивості пов'язані з поверхнею матеріалу. При поглинанні молекул газів відбуваються поверхневі реакції, через які змінюється концентрація носіїв заряду в матеріалі, що приводить до зміни його електричного опору, вимірювання якого використовується для детектування газів [37]. Вже існують схеми розробки сенсорів для виявлення багатьох газів, таких як метанол, етанол, ацетон, чадний газ, $H_2S$, $H_2$, аміак та інші [37]. У роботі [38] досліджено залежність чутливості сенсора для зразків, на основі тонких плівок ZnO, від розміру структурних елементів активного матеріалу області під впливом парів етанолу, аміаку і ацетону. Вивчено вплив типу морфології і розмірних ефектів на основні характеристики елементів резистивного сенсора ZnO.

Загалом, можливі три різні механізми взаємодії між поверхнею та молекулами газів [39]:

- Фізична адсорбція (фізісорбція), яка грунтується на Ван-дер-Ваальсових диполь-дипольних взаємодіях. Фізісорбовані молекули не дисоціюють та ентальпія фізісорбції зазвичай складає близько 0,2 еВ/молекулу.
- Хімічна адсорбція (хемосорбція) – утворення хімічних зв'язків між молекулами газу і поверхнями, яке супроводжується перенесенням заряду. Найчастіше, хемосорбовані молекули газу дисоціюють і хемосорбційна ентальпія значно більша, ніж при фізісорбції, зі значеннями близько 2 еВ/ молекулу.
- Нереверсивні реакції з поверхнею, які, як правило, призводять до утворення нових сполук.

Експериментальні дослідження тонких плівок на основі ZnO як газових

сенсорів активізували розвиток теоретичних досліджень для кращого розуміння фізичних властивостей цих структур. Так у роботі [40] представлено теоретичні дослідження механізмів газової чутливості при взаємодії поверхні ZnO $(10\bar{1}0)$ з молекулами $H_2$, CO, $O_2$, аміаку та етанолу у світлі поверхневої реконструкції та перенесенні зарядів між адсорбатом та адсорбентом. У роботі [41] апробовано кластерний підхід для аналізу взаємодії молекул $H_2$, CO, $H_2O$, $NH_3$ та $CO_2$ з поверхнею ZnO $(10\bar{1}0)$, використовуючи модель кластера $(ZnO)_{248}$. Також велика кількість теоретичних досліджень поверхонь ZnO була проведена Мейєром та співавторами [32, 42, 43], які стали основою для розуміння хімічних та фізичних властивостей поверхні ZnO $(10\bar{1}0)$.

Для повнішого використання можливостей газових сенсорів на основі тонких плівок ZnO важливо розуміти взаємодію між поверхнею ZnO та молекулою адсорбату. Тому, для кращого розуміння фізичних та хімічних взаємодій в газових сенсорах є необхідність проведення детальних першопринципних досліджень.

### 1.4.2 Нанодротики та наностержні ZnO

Серед 1D наноструктур, нанодротики оксиду цинку (НД ZnO) є одними з найбільш важливих матеріалів для нанотехнологій в сучасних дослідженнях [44]. НД ZnO – привабливі кандидати для багатьох застосувань, таких як УФ-лазери, світлодіоди, сонячні батареї, наногенератори, газові сенсори, фотоприймачі, та фотокаталізатори [45]. Також НД ZnO все частіше використовуються як фотокаталізатори для інактивації бактерій та вірусів, а також для знешкодження забруднювачів навколишнього середовища, серед яких барвники, пестициди та леткі органічні сполуки при відповідному фотоопроміненні [45].

Нанодротики ZnO можуть бути вирощені незалежно один від одного, а також – на різних видах підкладок. Вирощування, вирівняних по вертикалі, нанодротиків на підкладці має переваги у фотокаталітичних застосуваннях. Синтезу НД сприяє анізотропія кристалічної структури ZnO. Анізотропний ріст нанодротиків відбувається вздовж осі *c* в напрямку [0002] [46]. Відносна швидкість росту цих граней кристала визначатиме остаточне співвідношення форми та сторін наност-

руктури ZnO. Методи вирощування НД ZnO, в основному, можуть бути поділені на методи вирощування з газової фази та з розчину. Синтез з газової фази – найбільш широко досліджуваний підхід у формуванні 1D наноструктур [19]. Розглядаючи вирощування наностержнів (нанодротиків) ZnO газо-фазним способом, існує два механізми вирощування – пара–рідина–кристал (VLS) та пара–кристал (VS) [46]. Механізм VLS – це процес каталітично-допоміжний, в якому металеві нанокластери або металеві наночастинки можуть бути використані як зародкові стани для вирощування 1D наноструктур. При цьому процесі, газоподібний реагент розчиняється з каталітичними частинками та формує сплаворідкі вкраплення, які відіграють важливу роль у рості 1D наноструктур. Осадження відбувається, коли рідкі вкраплення стають перенасиченні початковим матеріалом.

На відміну від методу VLS, механізм VS – це каталітично-вільний процес. Відомо, що контроль перенасичення є ключовим фактором для отримання 1D наноструктур, оскільки ступінь перенасичення визначає домінуючий морфологічний ріст. В звичному VS процесі, первинні матеріали випаровують за високої температури та зразу конденсують на підкладку, розміщену в низькотемпературній області. Після початкової конденсації, конденсовані молекули з первинних кристалів служать зародковими станами для наступного вирощування наноструктур.

На рис. 1.14 а показано наностержні ZnO високої концентрації, вирощенні за допомогою VS механізму. Наностержні синтезовані на підкладку Si(100) покриту нікелем за допомогою термічного напилення, використовуючи порошок цинку та кисень за температури 500–550°C [46]. Найкращі наностержні ZnO гексагональної форми, зображені на рис. 1.14а, мають грані, які відповідають поверхні (0001). На рис. 1.14б та 1.14в показані зображення, отримані за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа (ПЕМ) з низькою та високою роздільною здатністю безпосередньо після вирощування одинарного наностержня ZnO. Діаметр дослідженого наностержня складає ~ 300 нм по всій довжині.

Зображення ПЕМ високої роздільної здатності показує деталізовану структурну характеристику наностержнів ZnO, вказуючи, що структура відразу після вирощування – це монокристал з просторовим параметром ґратки 0,52 нм,

що відповідає міжатомній відстані кристалічних площин [0001] в'юрцитоподібного ZnO і підтверджує переважаючий напрям росту по осі *c*.

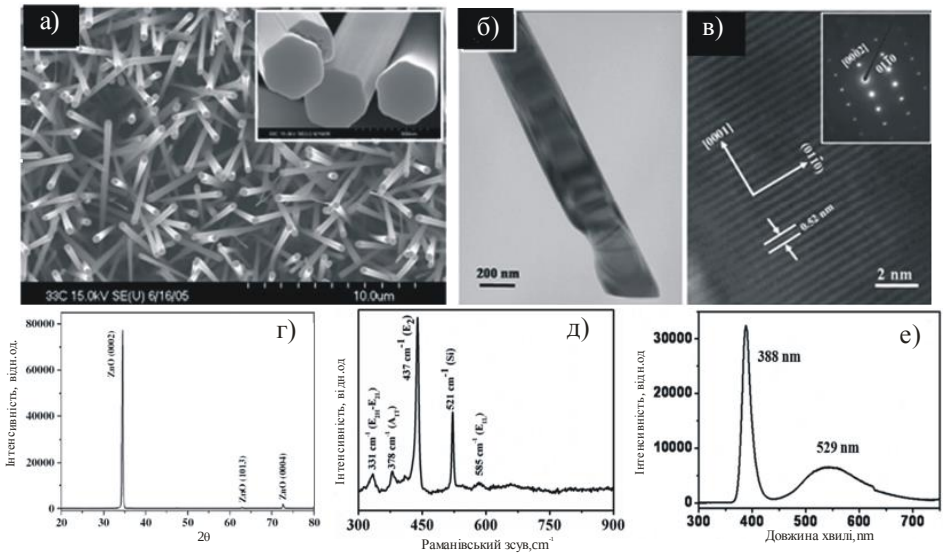



Рис. 1.14. а) Зображення СЕМ з автоемісійною гарматою, б) зображення ПЕМ низької та в) високої роздільної здатності та відповідна їм мікродифракційна електронограма гексагональних наностержнів ZnO, г) рентгенівська дифрактограма, д) спектр раманівського розсіяння та е) спектр люмінесценції, виміряні за кімнатної температури для нанодротиків ZnO гексагональної форми [46].

Мікродифракційна електронограма на рис.1.14 в, отримана з наностержня ZnO, спроектована вздовж осі області $[2\bar{1}\bar{1}0]$, також підтверджує, що наностержні є монокристалами з гексагональною структурою в'юрциту, з переважаючим ростом вздовж площини [0001]. Різкий (0002) і слабкий піки (0004) на рентгенівській дифрактограмі (рис. 1.14 г) вказують, що досліджені наностержні ZnO гексагональної форми – монокристали з переважаючим ростом вздовж напряму осі *c*. На рис. 1.14 д показаний спектр раманівського розсіяння наностержнів ZnO одразу після вирощування, на якому помітна різка, інтенсивна та домінантна мода оптичного фонона $E_2$ та дуже мала заборонена мода $E_{1L}$, які вказують, що вирощені наностержні – це кристал з гексагональною структурою в'юрциту. На рис. 1.14 е показаний спектр фотолюмінесценції (PL) за кімнатної температури. Отримано гострий та різкий пік випромінювання при 388 нм поряд з менш інтенсивним зеленими випромінюванням при 529 нм, які підтверджують, що вирощенні наностержні ZnO мають хороші оптичні властивості.

ZnO функціонує як газочутливий матеріал за рахунок електропровідності, яка може значно змінитися від адсорбції або десорбції молекул газу на його поверхні [47]. 1D наноструктурні пристрої, такі як нанодротики є більш чутливими та селективними через їхнє високе співвідношення поверхні до об'єму. Газові сенсори на основі наноструктур оксидів металів, як правило, складаються з трьох частин: чутливого елемента, електрода та нагрівача. Наноструктури, зазвичай у вигляді дротиків, є активними елементами, які змінюють свій опір при взаємодії з молекулами газів. На сьогоднішній день, описано низку газів, зокрема $NH_3$, CO, етанол, $O_2$, $H_2$, $NO_2$, $H_2O$, що можуть бути виявленні за допомогою НД ZnO [48].

Незважаючи на експериментальні дані, залишається не ясним вплив поверхневих електронних станів завдяки бічній стінці в нанодротиках на їхні електронні та оптичні властивості. Деякі теоретичні розрахунки були проведені для малих нанодротиків [49–51]. Теоретичні дослідження також повинні стати основою для розробки майбутніх застосувань нанодротиків ZnO.

### 1.4.3 Нанотрубки ZnO

Одностінні нанотрубчасті структури, як правило, вирощують з матеріалів з шаруватою структурою, такі як графіт або графітоподібні структури. З моменту відкриття вуглецевих нанотрубок (CNT) в 1991 році, вирощування трубчастих наноструктур з інших матеріалів, зокрема, таких як нанотрубки оксиду цинку (НТ ZnO), привернули велику зацікавленість [52]. Різні методи вирощування, включаючи термічне відновлення, синтез з парової фази та гідротермальний синтез [52], були застосовані для виготовлення НТ ZnO. НТ ZnO мають унікальні електронні, оптичні та магнітні властивості, які не спостерігаються в об'ємних матеріалах, такі як велика питома площа поверхні, квантово-розмірні та поверхневі ефекти з фізичними властивостями, відмінними від об'ємних матеріалів.

На рис. 1.15 показано типові зображення СЕМ нанотрубок ZnO вирощених в розчині за низької температури (65°C), використовуючи нітрат цинку та гексаметилентетрамін [53] та мікротрубок ZnO (справа рис. 1.15д–ж), синтезовані простим методом осадження на сапфірові підкладки, покритих частинками NiO, ви-

користовуючи порошки Zn та ZnO за температури 950°C [54].

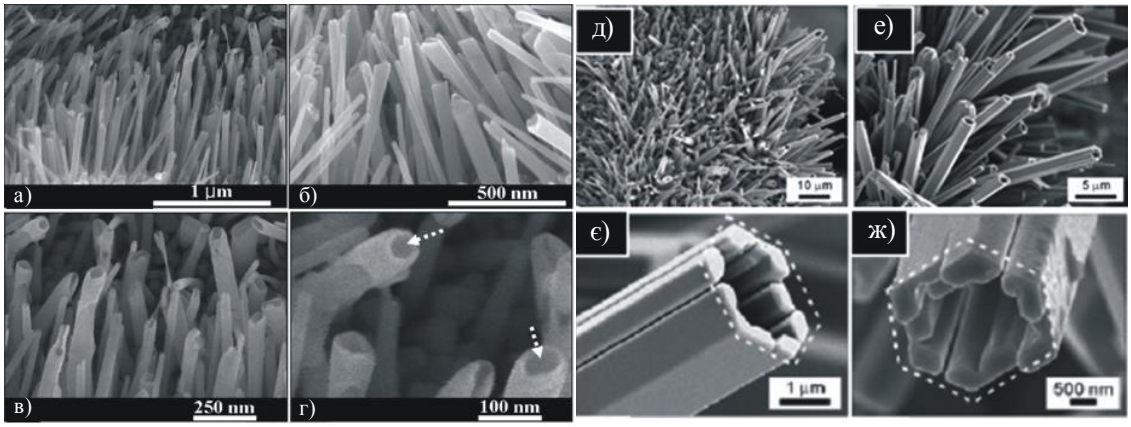



Рис. 1.15. а-г) зображення СЕМ нанотрубок ZnO, вирощених в розчині за 65ºС [53]; д-ж) зображення СЕМ мікротрубок ZnO, синтезованих методом осадження оксиду металу на сапфір покритий NiO за 950 ºС [54].

Зображення НТ ZnO, отримані за допомогою СЕМ з автоемісійною гарматою, показали, що нанотрубки мають середню довжину 1,2 ± 0,2 мкм та вирощенні у високій концентрації, осаджені на всю поверхню підкладки. Нанотрубки мають прямі та рівні поверхні по всій довжині і містять пустоти всередині, які вказані білими стрілками на рис. 1.15 г. Типові діаметри і товщини стінок нанотрубок 70 ± 20 та 15 ± 5нм, відповідно. На противагу, осаджені мікротрубки ZnO мають пустотілі впадини з гексагональними гранями. Відомо, що мікротрубки ZnO були сформовані з декількох сусідніх окремих нанодротиків з гексагональним поперечним перерізом.

У роботі [55] успішно синтезували НТ ZnO з товщиною стінки 15 нм та діаметром трубки, що складає 50–100 нм; у роботі [56] синтезували НТ ZnO з товщиною стінки 4 нм та діаметром трубки – 30–100 нм.

Поряд з експериментальними дослідженнями, декілька теоретичних розрахунків підняли питання можливості існування одностінних нанотрубчастих структур ZnO. У теоретичному дослідженні з використанням першопринципних методів функціонала густини, Клейсенс та ін. провели розрахунки енергетично вигідної графітової структури, подібної до тонких плівок ZnO (< 10 шарів) [57]. Можливість існування ZnO в графітоподібній структурі привело до питання про те, чи може ZnO існувати у формі одношарових структур, подібних до вуглецевих

нанотрубок. Ту і Ху досліджували п’єзоелектричні та інші структурні властивості нанотрубок ZnO та припустили, що одностінні НТ – енергетично можливі та можуть бути синтезовані [58]. В окремому теоретичному дослідженні, Еркос і Коктейн досліджували структурні та електронні властивості кріслоподібних та зигзагоподібних одношарових НТ ZnO шляхом проведення напівемпіричних самоузгоджених розрахунків методом молекулярних орбіталей [59]. Дослідники отримали ширину забороненої зони 0,02 еВ для кріслоподібної НТ (4,4) ZnO і 4,40 еВ – для зигзагоподібної НТ (4,0) ZnO. Отже, результати свідчать про те, що НТ ZnO крісельного типу повинні вести себе як вузькозонні напівпровідники, тоді як зигзагоподібні нанотрубки ZnO повинні бути діелектриками. Розглянуті результати досліджень значно сприяють процесу вивчення фундаментальних властивостей НТ ZnO та показують необхідність проведення теоретичних розрахунків структури та властивостей одношарових НТ ZnO.

Через велике відношення поверхні до об’єму та сильну залежність електропровідності від кількості адсорбатів, низьковимірні наноструктури ZnO мають високу чутливість, тому, їх розглядають як перспективний матеріал для використання у виготовленні газових сенсорів [60]. Для розробки та застосування газового сенсора на основі нанотрубок ZnO, дуже важливо зрозуміти взаємодію молекул газу з нанотрубкою та перенесення електронів між адсорбатом та НТ ZnO. У зв’язку з цим з’явилась низка робіт присвячених теоретичним розрахункам, які досліджували геометричну структуру, електронні, оптичні та транспортні властивості нанотрубок ZnO [59, 61–63]. У роботі [64] повідомили про адсорбцію різних молекул газу ($O_2$, $H_2$, CO, $NH_3$, $NO_2$) на одношарових НТ ZnO з і без кисневих вакансій. Однак, наскільки відомо, не було проведено ніяких теоретичних досліджень, у яких б досліджували мікроскопічні взаємодії між молекулами газу і 1D НТ ZnO. Детальне молекулярне розуміння того, як адсорбат може змінити електронну структуру НТ ZnO досі відсутнє, тому є необхідність проведення систематичних теоретичних розрахунків впливу молекул на структурні характеристики та властивості НТ ZnO.

Крім того, нанотрубки ZnO мають тільки дві поверхні та дозволяють легко

реалізувати заміщення домішок. НТ ZnO є широкосмуговими напівпровідниками та їхні властивості можуть бути змінені відповідно до хіральності і мають потенціал для застосування як розчинені магнітні напівпровідники. Розчинені магнітні напівпровідники (DMS – dilute magnetic semiconductors) – сполуки, які об'єднують у собі як напівпровідникові, так і магнітні властивості та розглядаються як перспективні матеріали для інжекторів спін-поляризованих носіїв заряду в пристроях напівпровідникової спінтроніки, а також для розробки нового покоління елементів магнітної пам'яті [65].

Концентрація носіїв заряду в нанорозмірних DMS на основі ZnO має важливе значення для їхнього застосування, тому вивчення цих матеріалів є перспективним з точки зору прогнозування майбутніх застосувань нанотрубок ZnO. Проте, на сьогоднішній день, систематичних теоретичних досліджень НТ ZnO легованих перехідними металами є небагато [66, 67].

### 1.4.4 Нанострічки та нанокільця ZnO

З моменту відкриття нанострічок напівпровідникових оксидів в 2001 році [68], почалися інтенсивні дослідження для розуміння цих нових матеріалів з унікальними властивостями та різнобічним застосуванням в наноелектроніці, нанорозмірних сенсорах газу, пристроях спінтроніки [1], та ін. Нанострічки є одним з видів 1D наноструктур, товщина яких значно менша, ніж ширина і, отже, розмірний ефект в нанострічках не є однорідним в поперечному перерізі, порівнянно з нанодротиками. Нанострічки оксиду цинку (НС ZnO) є одними з найбільш успішних прикладів оксидних нанострічок. Завдяки відмінним оптичним, п'єзоелектричним та біосумісним властивостям, успадкованих від об'ємного кристалу, НС ZnO були успішно застосовані в польових транзисторах, ультрачутливих нанорозмірних газових сенсорах, нанорезонаторах, наноконсолях, і ін. [69].

З точки зору виробництва, процес вирощування нанострічок та нановолокон – простіший у порівнянні з нанодротиками (наностержнями), що мають застосування в газових сенсорах [48]. Крім того, краї нанострічок ZnO, а саме зигзагоподібні та крісельного типу, призводять до різних електронних [70], магнітних та

механічних властивостей [71]. У дослідженні [72] було показано, що чисті зигзагоподібні нанострічки проявляють феромагнітні металеві властивості, в той час як нанострічки з кріслоподібними краями є немагнітними напівпровідниками з різною шириною забороненої зони в залежності від їхньої ширини.

На рис. 1.16а–б показано нанострічки вирощені термальним напиленням, використовуючи порошки ZnO, за температури 1400°C протягом двох годин та самостійні нанокільця ZnO, (рис. 1.16в–г) вирощені з епітаксіальних самоскрутних полярних НС, використовуючи суміш порошків ZnO, оксиду індію та карбонату літію в масовому відношенні 20:1:1 за температури 1400°C і тиску $10^{-3}$Торр в горизонтальній кварцовій трубці протягом 30 хвилин [73]. Всі нанострічки (рис. 1.16 а–б) мають незмінну ширину по всій довжині та довжиною від декількох десятків до декількох сотень мікрометрів і показують чисті та атомарно чіткі поверхні без будь-яких аморфних фаз. Для формування нанострічок був використаний процес вирощування пара–кристал. У цих структурах, вирощених вздовж напряму [0001], відсутні дефекти та дислокації.

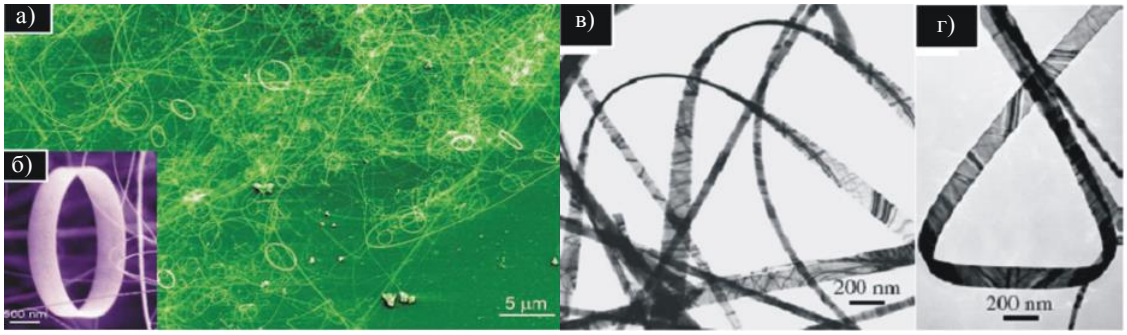



Рис. 1.16. а-б) Типові зображення ПЕМ нанострічок ZnO, отриманих термальним напиленням порошків ZnO за 1400ºС [73]. в) зображення ПЕМ з низькою роздільною здатністю синтезованих нанокілець ZnO та г) зображення ПЕМ з високою роздільною здатністю самостійного монокристалічного кільця ZnO [74].

Вен та ін. представили виготовлення сукупності НС ZnO на цинкових підкладках в горизонтальній кварцовій трубі пічки, використовуючи покриті металічним порошком Zn підкладки за 600°C протягом 6 годин [74]. Вони запропонували газо-кристалічний механізм вирощування, який відрізняється від типового механізму VLS, для вирощених НС.

Для синтезу автономних нанокілець ZnO (рис. 1.16 в–г), розклад ZnO на

$Zn^{2+}$ то $O^{2-}$ є ключовим кроком для контролювання анізотропного росту наностріочок. Зображення СЕМ показало, що щойно сформовані нанокільця мали круглу форму повних кілець з плоскими поверхнями, діаметром 1–4 мкм і товщиною 10–30 нм.

Декілька теоретичних досліджень [71, 75–76] показали, що аналогічно з графеновими наностріочками, можуть бути побудовані НС на основі ZnO у вигляді графітоподібних планарних структур. У цих роботах показано, що НС ZnO крісельного типу мають напівпровідникові властивості, тоді як зигзагоподібні НС ZnO проявляють магнітні та металічні властивості. Проте необхідні систематичні теоретичні дослідження НС ZnO для глибшого розуміння структурних особливостей будови таких наностріочок з краями різної хіральності. Успішна реалізація більшості застосувань на основі НС ZnO як функціональних блоків в різних нанорозмірних пристроях, залежить від здатності контролювати їхні електротранспортні властивості. Для кращого розуміння структурних, електронних, магнітних властивостей НС ZnO під впливом домішок ПМ необхідні систематичні теоретичні дослідження цих структур для майбутніх застосувань в пристроях спінтроніки.

### 1.4.5 Кластери ZnO

Так як багато застосувань на основі ZnO включають полікристалічний або наноструктурований ZnO, розуміння відмінностей електронної структури серед монокристалів, плівок, мікро- та нанорозмірних частинок має вирішальне значення. Перспективний спосіб вирішення цієї проблеми полягає у використанні теоретичних методів для вивчення модельних кластерів, особливо при дослідженні структур, які лежать між молекулярними та монокристалічними [77, 78]. Основна експериментальна інформація про склад та відносну стійкість малих кластерів $Zn_nO_n$ отримана за допомогою масс-спектрометрії продуктів лазерної абляції ZnO [79–82]. Знайдено, що синтезовані в лазерній плазмі кластери є переважно стехіометричними. При цьому розподіл за розмірами кластерних іонів $(ZnO)_n^+$ немає виділених (“магічних”) кластерів [79, 80], тоді як в розподілі нейтральних частинок (при їхній іонізації електронним ударом) домінує тетрамер

$(ZnO)_4$ [82]. В той же час достовірні експериментальні дані про атомну структуру кластерів ZnO на даний час відсутні, що затрудняє розуміння природи розмірних ефектів. Методи квантової хімії дозволяють визначити структурні та енергетичні параметри таких наноструктурних систем. Так, в першому теоретичному вивченні кластерів ZnO методом молекулярної динаміки було знайдено, що кластери $(ZnO)_n$ в діапазоні $n$ = 11–16 можуть мати стійкі сферичні структури типу фулеренів, серед яких частки з $n$ = 12 та 16 є найбільш стабільними [83]. Наступні систематичні дослідження структур та стійкості нейтральних стехіометричних кластерів $(ZnO)_n$ пов'язані, в основному, з використанням теорії функціонала густини. Згідно з роботами [84, 85], для малих кластерів ($n \leq 7$) енергетично вигідними виявилися структури у вигляді плоских кілець, а для великих – переважаючими стають тривимірні каркасні структури (розрахунки проведені для $n$ = 15 [84] та до $n$ = 21 [85]). В роботі [86] передбачено переважання каркасних структур для $n \leq 9$, при цьому для великих кластерів ($n > 18$) стійкими можуть бути не тільки компактні сферичні, а й трубкоподібні структури [85, 87]. Слід відмітити, що дослідження ізомерів кластерів $(ZnO)_n$ з використанням еволюційного алгоритму передбачають, що кластери, які мають каркасну будову переважають при $n \geq 6$ [88]. Отже, для середнього розміру кластерів $(ZnO)_n$ з $n$ = 9–48, дослідження показують, що порожнисті структури з каркасною і трубчастою конфігураціями є найбільш сприятливими [86–87], проте структура вкладки, як і в'юрцитоподібна структура стають все більш сприятливими зі збільшенням розміру кластера. Проте, є мало відомостей про великі кластери $(ZnO)_n$ вище $n$ = 50.

У роботі [81] кластери ZnO створювались методом лазерної абляції у вакуумі порошку об'ємного пероксиду цинку. Відносні стабільності цих кластерів досліджувались мас-спектроскопією в реальному часі. Ці мас-спектроскопічні дані показали порівняно високий вміст $(ZnO)_{34}$, $(ZnO)_{60}$ і $(ZnO)_{78}$, при цьому $(ZnO)_{60}$ демонструє високу стабільність. Варто відзначити, що мономерів з магічним числом 60 не виявлено експериментально для напівпровідникових з'єднань кластерів II–IV чи III–V груп, хоча $C_{60}$ є відомим магічним кластером.

За аналогією попередньо знайдених магічних кластерів $(CdSe)_{34}$, були за-

пропоновані структури вкладок для магічних кластерів ZnO, тобто, $(ZnO)_6@(ZnO)_{28}$ для $(ZnO)_{34}$ і $(ZnO)_{12}@(ZnO)_{48}$ для $(ZnO)_{60}$. Детальні теоретичні розрахунки в порівнянні з експериментом дають шлях до цілеспрямованого вирощування стабільних нанокластерів ZnO.

Як згадувалося раніше, DMS привертають все більшу увагу дослідників. На сьогоднішній день, леговані кластери ZnO, такі як Zn(Mn)O, Zn(Co)O, Zn(Cu)O, Zn(Al)O [89] – основна тема наукових досліджень. Люмінесценція, магнетизм та електронні властивості легованих нанокристалів ZnO відрізняються від чистих, що розширює можливості їхнього застосування. У роботах [90, 91] проведено теоре¯тичні дослідження магнітних властивостей ZnO, легованого атомами Mn, Co і Ni визначили за допомогою кластерного підходу з використанням неемпіричних методів. Першопринципний метод застосований і для вивчення структурних характеристик та впливу легування ZnO атомами Al та In на його електронні властивості [92].

На сьогоднішній день, не існує систематичних теоретичних розрахунків легованих атомами металів кластерів ZnO, що ускладнює пояснення отриманих експериментальних даних. Також теоретичні дослідження необхідні для кращого розуміння впливу розмірних ефектів на властивості кластерів ZnO та можливості використання кластерів як модельних об’єктів у потенційних застосуваннях в оптоелектронних та спінтронних пристроях.

## Висновки до розділу 1

Літературний огляд показав, що оксид цинку з точки зору потенційних технологічних застосувань має ряд вагомих властивостей таких, як широка заборонена зона та велика енергія зв'язку екситона, що робить ZnO перспективним фотонним матеріалом для пристроїв в УФ / фіолетовому діапазоні, таких як коротхвильові світлодіоди та лазерні діоди в оптоелектроніці. Першопринципні дослідження кристалів ZnO – достатньо ресурсозатратні, з огляду побудови псевдопотенціалів для атомів Zn і O, валентні орбіталі яких формують сильно скорельовані електронні зони. Для їхнього опису потрібно застосовувати великий базис плоских хвиль. Використання апроксимації локальної електронної густини у розрахунку зонної структури кристалів ZnO приводить до великої недооцінки значення ширини забороненої зони та завищення розташування 3*d*-зон Zn у валентному комплексі. Для усунення вказаних неузгоджень потрібно враховувати самоузгоджені поправки в описі псевдопотенцалів атомів Zn і O.

ZnO – напівпровідниковий, п'єзоелектричний матеріал, який має потенційне застосування в автоемісійних дисплеях, газових сенсорах тощо. Недорогі та нетоксичні напівпровідникові матеріали на основі ZnO, леговані домішками атомів In, Al, Ga можуть бути альтернативою для створення прозорих провідних оксидів.

Одновимірні (1D) напівпровідникові наноструктури, такі як нанодротики, наностержні, нановолокна, нанострічки та нанотрубки привертають увагу через їхнє можливе застосування як функціональних будівних блоків для інших структур. Вони відіграють важливу роль у виготовленні електронних, оптико-електронних, електрохімічних і електромеханічних нанопристроїв.

Хоча тонким плівкам та наноструктурам на основі ZnO присвячено велику кількість робіт, існує необхідність теоретичного пояснення структурних, електронних, адсорбційних, магнітних та інших властивостей наноструктур для їхнього потенційного застосування. Перспективний спосіб вирішення цієї проблеми полягає у використанні теоретичних методів для вивчення модельних нанооб'єктів, особливо при дослідженні структур, які лежать між молекулярними та монокристалічними.

# РОЗДІЛ 2
# ТЕХНІКА РОЗРАХУНКІВ

Швидкий розвиток обчислювальної фізики, як в ефективності алгоритмів, так і в можливості використання паралельних обчислень, на сьогоднішній день дозволяє досліджувати властивості більш складних систем. Удосконалення методів також підвищили точність розрахунків, що робить можливим, наприклад, здатність розрізняти адсорбційні енергії різних ділянок зв’язування молекули на поверхні або визначити енергетичну структуру поверхні розділу кристалітів [93]. Розрахунки електронної структури використовують для аналізу провідності матеріалів та зонної структури, що дає інформацію про електронні стани домішок [94], поверхонь [95] або меж зерен [96] в матеріалі.

Перевага першопринципних розрахунків полягає в тому, що вони забезпечують об'єктивну мікроскопічну інформацію, яка недоступна з інших джерел. Ці методи дають важливий внесок у розуміння складних явищ, де експерименти і прості моделі не є достатніми. У цьому розділі представлені основні концепції методу розрахунків властивостей електронної підсистеми твердих тіл, а також окреслено те, що можна досягти розрахунками електронної структури на даний час.

## 2.1Енергія електронів у формалізмі функціонала електронної густини

Енергетична зонна структура це зв’язок між енергією та імпульсом носіїв в твердому тілі. Якщо для електрона у вакуумі енергія $E$ дорівнює:

$$E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m, \tag{2.1}$$

то встановлення закону дисперсії $E(k)$ в кристалі є завданням зонної теорії кристалів.

Кристал, що знаходиться в основному стані, може бути описаний за допомогою рівняння Шредінгера, в якому враховано рух усіх електронів, усіх ядер, та взаємодію між ядрами та електронами. Ця задача практично не розв’язується, тому використовують наступні наближення:

1. масивні ядра не встигають у своєму русі за неперервною зміною розподілу електронів у просторі, тому виділяють окремі частини рівняння Шредінгера для ядер та для електронів;
2. рух всіх електронів можна представити у вигляді сукупності рухів окремих електронів, кожен з них рухається в ефективному полі всіх інших електронів та ядер. В результаті електронна хвильова функція може бути представлена через хвильові функції окремих електронів $\psi_i$.

Крім того, накладається умова на потенціал, що діє в кристалі – він повинен бути періодичним:

$$V(r + t_\nu) = V(r), \tag{2.2}$$

де $t_\nu$ – вектор трансляції (радіус-вектор $\nu$-го вузла ґратки).

Існують численні підходи на різних рівнях складності для розрахунку хвильових функцій і власних станів електронів в твердому тілі. Модель майже вільних електронів [97] та метод сильного зв'язку [98] – два простих методи розрахунку хвильової функції, які не належать до електрон-електронної взаємодії в явному вигляді. Рівняння Хартрі бере до уваги електростатичну взаємодію між електронами, а методи Хартрі–Фока (ХФ) розширюють підхід Хартрі, включаючи ефекти обмінної взаємодії. Метод ХФ [97] дає хороші результати для систем, де обмінні ефекти є більш важливими, ніж ефекти кореляції. Вихід за межі наближення ХФ для врахування ефектів кореляції додає складні проблеми, проте трактувати ефекти кореляції в реальному матеріалі – неможливо. Теорія функціонала густини (DFT – Density functional theory) – дуже зручний метод для пояснення кореляційних ефектів в системі. Теорію функціоналу електронної густини розроблено в роботах Хоенберга і Кона [99], Кона і Шема [100]. В основному цей формалізм при заданому наближені для обмінного і кореляційного потенціалів визначає густину електронів і повну енергію системи.

Гамільтоніан електронної підсистеми твердого тіла має вигляд:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}, \tag{2.3}$$

де $\hat{V}$ – зовнішній потенціал, що створюється ядрами, $\hat{U}$ – енергія електрон–

електронної взаємодії, $\hat{T}$ – кінетична енергія електронів.

Знаходячи енергію основного стану системи (шукаючи середнє значення гамільтоніана $H$ по основних функціях $\psi_0$):

$$E = \int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d^3 r, \tag{2.4}$$

енергія є однозначним функціоналом густини електронів $\rho$:

$$E(\rho) = T(\rho) + V(\rho) + E_{ee}(\rho) + E_{xc}(\rho), \tag{2.5}$$

$E_{ee}(\rho)$ – середня енергія електрон-електронної взаємодії (кулонівська взаємодія)

$$E_{ee}(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} d^3 r d^3 r', \tag{2.6}$$

$E_{xc}(\rho)$ – обмінно-кореляційна енергія.

$$V(\rho) = \int v(r)\rho(r) d^3 r, \tag{2.7}$$

де $v(r)$ – ефективний потенціал в полі якого розглядається рух кожного з електронів, $\rho(r)$ – густина електронів.

Застосовуючи концепцію самоузгодженого поля, маємо, що густина електронів подається в наступному вигляді:

$$\rho(r) = \sum_i |\psi_i|^2, \tag{2.8}$$

Сумування йде по одночастинкових станах. Вигляд $\psi_i$ можна знайти, застосувавши наступне:

1. умову нормування – $\int |\psi_i|^2 d^3 r = 1$

2. зробити варіацію функціонала $E(\rho)$

З умови варіації функціонала маємо, що при точному значенні $\rho(r)$ повна енергія – мінімальна і дорівнює енергії основного стану:

$$\delta\left( E - \sum_n E_n \int |\psi_n|^2 d^3 r \right) = 0, \tag{2.9}$$

або ж

$$\delta\left( E - E_n \int \rho(r) d^3 r \right) = 0, \tag{2.10}$$

де $E_n$ – множники Лагранжа, що формують спектр енергії одночастинкових станів.

Вводимо позначення для обмінно-кореляційного потенціалу:

$$\mu_{xc} = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho}. \tag{2.11}$$

Варіаційну похідну від $T(\rho)$ заміняємо оператором кінетичної енергії:

$$\frac{\delta T(\rho)}{\delta \rho} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2. \tag{2.12}$$

Шляхом самоузгодженого розв'язку набору одночастинкових рівнянь, варіаційний розв'язок рівняння (2.10) запишеться так:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_i(r) + \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} d^3r' + \mu_{xc}(\rho)\right)\psi_n = E_n\psi_n. \tag{2.13}$$

Відображення системи багатьох частинок в одноелектронних рівняннях Кона–Шема є формально точним, але обмінно-кореляційний функціонал неможливо обчислити для будь-якої складної системи. Обмінно-кореляційний функціонал найчастіше апроксимується виразом замкнутої функції і достовірність DFT розрахунків залежить від точності цих наближень. Перший підхід, який мав успіх – це наближення локальної густини (LDA – Local density approximation) [99, 100]. Це наближення передбачає, що обмінно-кореляційна енергія в точці еквівалентна значенням для однорідного електронного газу, що має ту ж електронну густину.

Вирази для обмінно–кореляційного потенціалу $\mu_{xc}^{LDA}$ з урахуванням обміну за Гаспаром–Коном–Шемом та кореляційного внеску за Каперлі–Алдером чи Гелл–Манн–Бранкером, відповідно, мають вигляд:

$$\mu_{xc}^{CA} = -\frac{0.6193}{r_s} - \frac{-0.1432}{1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334 r_s}\left(1+\frac{0.5264\sqrt{r_s}+0.3334 r_s}{3\left(1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334 r_s\right)}\right), \tag{2.14}$$

для $r_s \geq 1$;

$$\mu_{xc}^{GMB} = -\frac{0.6193}{r_s} + 0.0311\ln r_s - 0.0583, \tag{2.15}$$

для $r_s < 1$, де

$$r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\rho}}. \tag{2.16}$$

Наближення локальної густини добре працює для електронної густини, що повільно змінюється, наприклад, в об'ємних матеріалах. Однією з причин успіху LDA в описі об'ємних властивостей є те, що вираз для LDA виконує правило сум для обмінно-кореляційної дірки, розташованої навколо кожного електрона. Однак, коли електронна густина змінюється швидко, як у молекулах, на поверхнях

або в сильно корельованих електронних системах, таких як іонні напівпровідники, наближення локальної густини виявляється непридатним для застосування. Добре відома також проблема заниження ширини забороненої зони в напівпровідниках, що є недоліком для розрахунків зонної структури в рамках DFT.

Більш точним, ніж LDA, є наближення узагальненого градієнта (GGA – Generalized gradient approximation). Функціонали GGA будуються з врахуванням того, що електронна густина розподілена не рівномірно – найбільше значення $\rho(r)$ приймає в області атомних ядер і наближається до нуля на великих відстанях. Якщо розкласти обмінно-кореляційну енергію в ряд Тейлора за степенями електронної густини і обмежитися лише членами першого порядку, то результуючий вираз буде містити градієнт електронної густини $\nabla\rho$.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\mu_{xc}^{GGA}(\rho(r),|\nabla\rho(r)|)dr \quad . \qquad (2.17)$$

Впровадження градієнтних поправок збільшує час розрахунків, проте істотно покращує результати розрахунків поверхонь потенціальної енергії кристалічних систем. Для розрахунків твердих тіл найчастіше застосовують наближення GGA, запропоноване групою Пердью [101–103]. Такий підхід GGA добре корегує більшість недоліків методу LDA.

Дослідження, засновані на LDA і GGA використовуються для дослідження електронних і структурних властивостей ZnO, в яких 3*d*-електрони Zn розглядаються як валентні електрони. Незважаючи на те, що ці методи дають дуже точні постійні ґратки, розрахунки сильно занижують ширину забороненої зони і дають енергію 3*d*-станів Zn близьку до валентної зони, внаслідок завищення гібридизації між 3*d*-Zn і 2*p*-O. Для подолання цієї проблеми використовують наближення LDA+*U*. Ідея LDA+*U* – проста і полягає в описі “сильно корельованих” електронних станів системи (як правило, локалізованих *d*- або *f*-орбіталей) з використанням моделі Хабарда, [104–109], тоді як інша частина валентних електронів розглядається на рівні “стандартних” наближених функціоналів DFT. Для *d* (чи *f*) електронів, до функціоналу LDA додається новий член рівний $(1/2)U\sum_{i,ji\neq j} n_i n_j$ , де $n_i$, $n_j$ – орбітальні заселеності *d*-рівнів. У наближенні LDA+*U*

повна енергія системи може бути записана як:

$$E_{LDA+U} = E_{LDA} - \frac{U}{2} N_d (N_d - 1) + \frac{1}{2} U \sum_{i,ji \neq j} n_i n_j \quad (2.18)$$

де $N_d = \sum_i n_i$ - загальна кількість *d* електронів.

### 2.2 Метод псевдопотенціалу

Зонно-енергетичні розрахунки проводилися у межах спільного формалізму DFT із використанням нормозберігаючих і ультрам'яких псевдопотенціалів.

Згідно з теорією псевдопотенціалу сильний йонний потенціал можна замінити значно слабшим потенціалом – псевдопотенціалом, що описує усі яскраво виражені властивості руху валентних електронів у твердому тілі. У спробах визначити вплив йонного потенціалу на хвильову функцію валентних електронів однією з проблем є його розклад за плоскими хвилями. Потенціал вводиться таким чином, що багатоелектронну задачу замінюють задачею про самоузгоджене поле і всі електронні стани поділяють на остовні та валентні. Остовні електрони виключаються із розгляду на припущення, що їхня зарядова густина не реагує на зміни хімічного оточення. Такий потенціал володіє наступними властивостями:

- він є значно слабший у остовній області ніж кулонівський потенціал ядер і не має сингулярностей на позиціях ядер;
- реальні і псевдоатомні хвильові функції співпадають поза межами вибраного „остовного радіуса" $r_c$;
- псевдопотенціал і псевдохвильові функції можна розкласти на плоскі хвилі.

У цій роботі нами використовувалися нормозберігаючі псевдопотенціали Бачелета–Хамана–Шлютера (БХШ) [110] та ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта [111].

Усереднений псевдопотенціал, який створюється ядром та електронами атома і враховує виродження по *j* станах($l \pm 1/2$), визначається:

$$\hat{V}_l^{ion}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2l+1}\left[ l\hat{V}_{l-1/2}^{ion}(\mathbf{r}) + (l+1)\hat{V}_{l+1/2}^{ion}(\mathbf{r}) \right]. \quad (2.19)$$

Для спрощення табуляції псевдопотенціалів $V_l^{ion}(r)$ розкладемо на далеко-

діючу *l*–незалежну кулонівську і короткодіючу *l*–залежну частини:

$$\hat{V}_l^{ion}(\mathbf{r}) = \hat{V}_{core}(\mathbf{r}) + \Delta\hat{V}_l^{ion}(\mathbf{r}). \tag{2.20}$$

У підході БХШ потенціал ядра походить від ефективних зарядів гаусового типу:

$$\hat{V}_{core}(\mathbf{r}) = -\frac{Z_v}{r}\left[\sum_{i=1}^{2} c_i^{core}\,\mathrm{erf}\left[(\alpha_i^{core})^{1/2} r\right]\right], \tag{2.21}$$

$Z_v$ –валентний заряд. Потенціали $\Delta V_l^{ion}(r)$ розкладають на функції гаусового типу:

$$\Delta\hat{V}_l^{ion}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_l}\left(A_i + r^2 A_{i+N_l}\right)\exp(-\alpha_i r^2), \tag{2.22}$$

де $N_l$=3. Коефіцієнти $A_i$, $A_{i+3}$ протабульовані у роботі [110].

Як вказує назва, ультрам'які псевдопотенціали досягають значно гладкіших (м'якших) псевдохвильових функцій, ніж нормозберігаючі. Внаслідок цього, для представлення таких псевдопотенціалів при збереженні точності розрахунків потрібно менший базис плоских хвиль.

У схемі побудови ультрам'яких псевдопотенціалів [111] повна електронна густина ρ(**r**) поділяється на дві складові, жорстку і м'яку:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n,\mathbf{k}} \phi^*_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_{i,j}\rho_{ij}Q_{ji}(\mathbf{r}), \tag{2.23}$$

де

$$\rho_{ij} = \sum_{n,\mathbf{k}} \langle\beta_i|\phi_{n\mathbf{k}}\rangle\langle\phi_{n\mathbf{k}}|\beta_j\rangle \tag{2.24}$$

$$Q_{ij}(\mathbf{r}) = \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) - \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}) \tag{2.25}$$

$|\beta_i\rangle$ – локальні хвильові функції, що залежать від іонних позицій, $\psi_i(\mathbf{r})$ – реальні хвильові функції електронів, $\phi_i(\mathbf{r})$ – ультрам'які хвильові функції, побудовані без врахування умови збереження норми $Q_{ij}(\mathbf{r}) = 0$.

Для того, щоб отримати ультрам'які хвильові функції вводять нелокальний оператор перекриття:

$$S = 1 + \sum_{i,j} Q_{ij}|\beta_i\rangle\langle\beta_j|, \tag{2.26}$$

$$\langle\phi_i|S|\phi_j\rangle_R = \langle\psi_i|\psi_j\rangle_R, \tag{2.27}$$

який змінює нелокальний оператор потенціалу.

Нехтування умовою $Q_{ij}(\mathbf{r}) = 0$ означає, що кожна хвильова функція $\psi_i(\mathbf{r})$

представляється псевдохвильовою функцією $\phi_i(\mathbf{r})$, на яку накладена лише умова співпадіння з $\psi_i(\mathbf{r})$ поза межами радіуса остова $r_c$.

Умова ортогональності хвильових функцій приймає вигляд

$$\langle \phi_{n\mathbf{k}} | S | \phi_{n'\mathbf{k}} \rangle = \delta_{nn'} \tag{2.29}$$

Ця умова забезпечує рівність амплітуд реальної та псевдохвильової функцій. Рівняння Кона-Шема для ультрам'яких псевдопотенціалів можна записати у вигляді:

$$H|\phi_i\rangle_R = \varepsilon_i S|\phi_i\rangle_R, \tag{2.30}$$

де $H$ представляється як сума кінетичної енергії і локального потенціалу.

Тоді повна енергія

$$\begin{aligned} E_{tot} = &\sum_{n,\mathbf{k}} \langle \phi_{n\mathbf{k}} | \left[ T + V_{lok}^{ion} + \sum_{ij} D_{ij}^{\ ion} |\beta_i\rangle\langle\beta_j| \right] |\phi_{n\mathbf{k}}\rangle \\ &+ E_H[\rho_\upsilon] + E_{xc}[\rho_\upsilon + \rho_c] \end{aligned} \tag{2.31}$$

Нові коефіцієнти $D$:

$$D_{ij}^{ion} = \int d^3 r V_{ion}(\mathbf{r}) Q_{ij}(\mathbf{r}). \tag{2.32}$$

Побудова ультрам'яких псевдопотенціалів відбувається за тим самим алгоритмом, що й для нормозберігаючих. Спочатку, проводять повний електронний розрахунок вільної атомної конфігурації, в результаті чого отримуємо екранований потенціал $V_{\text{AE}}$. Далі розв'язуємо рівняння Шредінгера для набору випадкових власних значень $\varepsilon_n$

$$\left[T + V_{AE}(r)\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \tag{2.33}$$

або

$$\left(T + V_{AE} - \varepsilon_i\right)|\psi_i\rangle = 0. \tag{2.34}$$

Далі будуються псевдохвильові функції і локальні функції:

$$|\chi_i\rangle = \left(\varepsilon_i - T - V_{loc}\right)|\phi_i\rangle, \tag{2.35}$$

$$B_{ij} = \langle \phi_i | \chi_j \rangle, \tag{2.36}$$

$$|\beta_i\rangle = \sum_j \left(B^{-1}\right)_{ji} |\chi_j\rangle \ . \tag{2.37}$$

Функції $|\phi_n\rangle$ задовольняють секулярне рівняння:

$$\left[T+V_{loc}+\sum_{ij}D_{ij}^{\ ion}\left|\beta_i\right\rangle\left\langle\beta_j\right|\right]\left|\phi_{n\mathbf{k}}\right\rangle=\varepsilon_i\left[1+\sum_{ij}Q_{ij}\ \left|\beta_i\right\rangle\left\langle\beta_j\right|\right]\left|\phi_{n\mathbf{k}}\right\rangle, \qquad (2.38)$$

$$D_{ij}=B_{ij}+\varepsilon_j Q_{ij}\,. \qquad (2.39)$$

На завершення залишається “розекранувати” локальний потенціал і нелокальні коефіцієнти:

$$V_{loc}^{ion}(\mathbf{r})=V_{loc}(\mathbf{r})-\int d\mathbf{r}'\frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}-\mu_{xc}(\mathbf{r}), \qquad (2.40)$$

$$D_{ij}^{0}=D_{ij}-\int d\mathbf{r}V_{loc}(\mathbf{r})Q_{ij}(\mathbf{r})\,. \qquad (2.41)$$

В розрахунках з перших принципів є необхідним введення даних про типи атомів і їхні позиції розміщення в твердому тілі. Тверде тіло містить порядку $10^{24}$ електронів та ядер на см$^3$, але симетрія структури дає можливість зменшити проблему до прийнятного розміру. Періодичну структуру кристала задають елементарною коміркою і електрони в її межах отримують періодичний потенціал. Теорема Блоха [112] стверджує, що хвильову функцію електрона в періодичному потенціалі можна описати добутком локальної періодичної функції та плоскої хвилі:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})=e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\Phi_{n,\vec{k}}(\vec{r})\,. \qquad (2.42)$$

З теореми випливає, що всі важливі властивості кристала можна вивчити в межах елементарної комірки. Періодичність ґратки також передбачає, що плоскі хвилі є вдалим базисним набором для розкладу електронних хвильових функцій в кристалах. Періодична функція комірки також розкладена на базисні функції, які перетворюють електронну хвильову функцію в суму Фур’є:

$$\psi_{nk}(r)\frac{1}{\sqrt{\Omega}}\sum_{G_n}a(G_n,k)e^{i(k+G_n,r)}\,, \qquad (2.43)$$

де $a(G_n,k)$–варіаційні коефіцієнти розкладу функцій Блоха за плоскими хвилями, $k$–квазіімпульс, $\Omega$–об’єм основної області кристала, яка містить $N$ елементарних комірок, $G_n$–вектори оберненої ґратки.

Для фіксації кількості плоских хвиль в базисі використовується, так звана, гранична енергія, що є простішим варіантом вибору кількості плоских хвиль, який

забезпечує відтворення оптимальної кількості вузлових точок при зміні розміру комірки, наприклад, під час релаксації повної енергії комірки. Гранична енергія для системи плоских хвиль проходить перевірку, досліджуючи збіжність різниці енергій між двома подібними системами. Цей метод є надійним, оскільки енергетичні відмінності між системами в основному виникають через різні хімічні зв'язки, які є зовнішніми по відношенню до зони іонного ядра. Збільшення граничної енергії призведе до збільшення числа плоских хвиль, що дозволить підвищити точність опису іонних остовів. До тих пір, поки збільшення числа плоских хвиль не призводить до збільшення густини заряду в області зв'язування, додаткова кількість плоских хвиль збільшує енергію на кожен атом системи на постійну величину, отже, різниці енергій залишаються незмінними.

Рівняння (2.13) у зображенні плоских хвиль набуває вигляду:

$$\left\langle \mathbf{k}_i \left| \hat{H} \right| \mathbf{k}_j \right\rangle = \frac{\mathbf{k}_i^2}{2} \delta_{\mathbf{k}_i \mathbf{k}_j} + \sum_{\kappa} S^{\kappa}(\mathbf{q}) V_i^{\kappa}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j) + V_H + V_{xc}, \qquad (2.44)$$

де $\mathbf{k}_i = \mathbf{k} + \mathbf{G}_i$, $\mathbf{k}_j = \mathbf{k} + \mathbf{G}_j$, $\mathbf{q} = \mathbf{G}_i - \mathbf{G}_i$. Структурний фактор має вигляд:

$$S^{\kappa}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_s} \sum_{\nu} \exp(\imath \mathbf{q} \tau_{\kappa\nu}), \qquad (2.45)$$

де $\tau_{\kappa\nu}$ – вектор, що визначає положення $\nu$-го іона сорту $\kappa$ в елементарній комірці з $N_s$ іонами. Форм–фактор псевдопотенціалу іона сорту:

$$V_i^{\kappa}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j) = \tfrac{1}{\Omega'} \int d^3\mathbf{r} \exp(\imath \mathbf{k}_i \mathbf{r}) \left\{ V_{core}^{\kappa}(\mathbf{r}) + \sum\nolimits_l \Delta V_l^{\kappa}(\mathbf{r}) \hat{P}_l \right\} \exp(\imath \mathbf{k}_j \mathbf{r}), \qquad (2.46)$$

$\Omega' = \Omega / N_s$ –атомний об'єм, а $\hat{P}_l$ –проекційний оператор для кутового моменту $l$.

Розглянемо спочатку локальну частину у виразі для $V_i^{\kappa}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j)$. Використаємо розклад плоскої хвилі за Релеєм:

$$e^{iqr} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \imath^l J_1(qr) P_l(\cos\theta_{qr}), \qquad (2.46)$$

$J_l$ –сферичні функції Бесселя, $P_l$ –поліноми Лежандра $l$ – го порядку, $\theta$ –кут між векторами $q$, $r$.

Після перетворення Фур'є отримаємо рівняння:

$$\left\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} \left| V_{core}^{\kappa}(\mathbf{r}) \right| \mathbf{k} \right\rangle = -\frac{4\pi e^2 Z_v}{q^2 \Omega'} \sum_{n=1}^{2} C_n^{core} \exp\left( -\frac{q^2}{4\alpha_n^{core}} \right). \qquad (2.47)$$

Внесок $l$ - залежної частини форм-фактору, запишеться як:

$$\left\langle \mathbf{k}_i \left| \Delta V_l^{\kappa}(\mathbf{r}) \right| \mathbf{k}_j \right\rangle = \frac{1}{\Omega'} \int dr' dr e^{-\imath \mathbf{k}_i \mathbf{r}} \left( \left( \sum_{n=1}^{3} \left( A_n^l + r^2 A_{n+3}^l \right) e^{-\alpha_n^l r^2} \right) \hat{P}_l \right) e^{-\imath \mathbf{k}_j \mathbf{r}} =$$

$$= -\frac{4\pi}{\Omega'} (2l+1) P_l(\cos \Theta_{\mathbf{k}_i \mathbf{k}_j}) T_l, \qquad (2.48)$$

Потенціал Хартрі визначаємо з рівняння Пуассона:

$$\Delta V_H = 4\pi e^2 \rho(r) \qquad (2.49)$$

Звідки:

$$V_H = \frac{4\pi}{|q|^2} \rho(r) \qquad (2.50)$$

,

де

$$V_H(q) = \frac{1}{\Omega'} \int_{\Omega'} d^3 r e^{-iqr} V_H(r), \qquad (2.51)$$

$$\rho(q) = \frac{1}{\Omega'} \int_{\Omega'} d^3 r e^{-iqr} \rho(r). \qquad (2.52)$$

$$V_{xc} = \int dr e^{iqr} \mu_{xc}(r). \qquad (2.53)$$

## 2.3 Процес самоузгодження

Для першої ітерації самоузгодження стартове секулярне рівняння будували в наближені Томаса–Фермі. Власні значення та вектори отримували за допомогою швидкої *QR*–процедури діагоналізації.

Початковий гамільтоніан вибирався з матричними елементами у вигляді:

$$\left\langle \mathbf{k}_i \left| \hat{H} \right| \mathbf{k}_j \right\rangle = \frac{\mathbf{k}_i^2}{2} \delta_{\mathbf{k}_i \mathbf{k}_j} + \sum_{\alpha} S^{\alpha}(\mathbf{q}) V_i^{\alpha}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j). \qquad (2.54)$$

На блок-схемі (рис. 2.1) показано алгоритм псевдопотенціального розрахунку повної енергії досліджуваних кристалів.

За обчисленими початковими хвильовими функціями валентних станів $\psi_{n\mathbf{k}}$ обчислювалась електронна густина $\rho$, обмінно-кореляційний потенціал $V_{xc}$ та кулонівський потенціал $V_H$. Результати ітерації використовувались для нового етапу визначення кристалічного потенціалу і так аж до досягнення самоузгодження.

Оскільки в теорії функціонала електронної густини фундаментальною варійованою функцією є електронна густина $\rho(\mathbf{r})$, критерій самоузгодження

полягає в задоволенні умови $\left|\rho_{вих}^{m}-\rho_{вх}^{m}\right|<\varepsilon$.

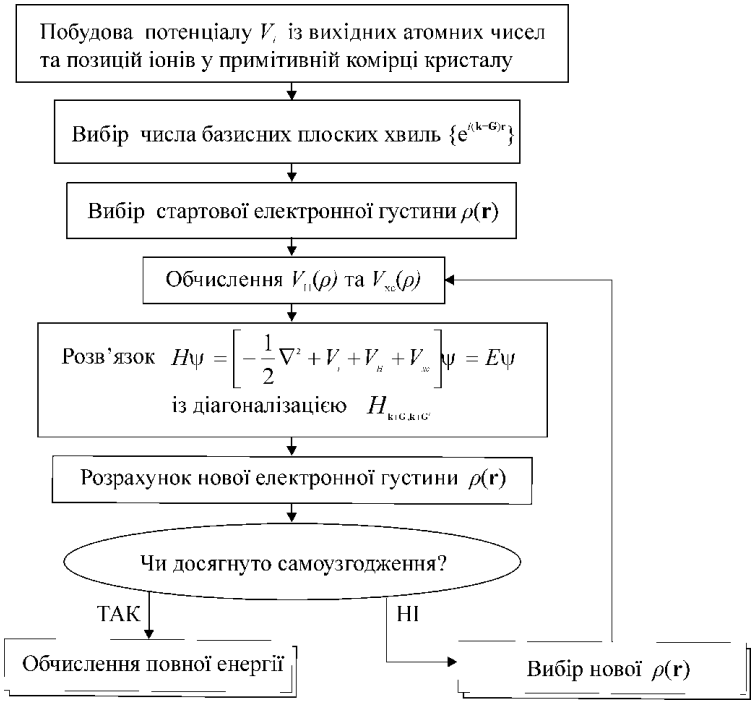



Рис.2.1 Блок-схема алгоритму розрахунку повної енергії кристалу.

Однак при практичних розрахунках в якості критерію самоузгодження використовується співпадіння власних значень $E(\mathbf{k})$ для кожної із спеціальних точок після $m$- та $(m-1)$ -ої ітерацій. Використаний із цією метою метод полягає в зображенні електронної густини на $m$-тій ітерації у вигляді:

$$\rho_{вх}^{m}=(1-\mu)\rho_{вх}^{m-1}+\mu\rho_{вих}^{m-1}, \qquad (2.55)$$

де значення оптимізуючого параметра $\mu$ загалом задається апріорі й залежить від властивостей досліджуваної системи. У цьому розрахунку значення параметра визначили, виходячи зі значень $\rho$ із двох попередніх ітерацій, умовою мінімізації різниці:

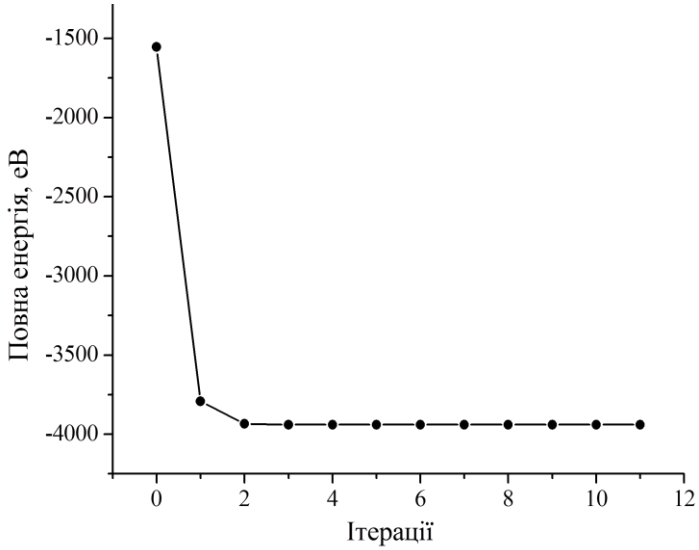



Рис.2.2. Процедура самоузгодження на прикладі кристала InCl.

$$\left|\left((1-\mu)\rho_{вх}^{m-1}+\mu\rho_{вх}^{m-2}\right)-\left((1-\mu)\rho_{вих}^{m-1}+\mu\rho_{вих}^{m-2}\right)\right|<\varepsilon. \qquad (2.56)$$

На рис. 2.2 показано зміну повної енергії кристалів InCl на послідовних

ітераціях процедури самоузгодження.

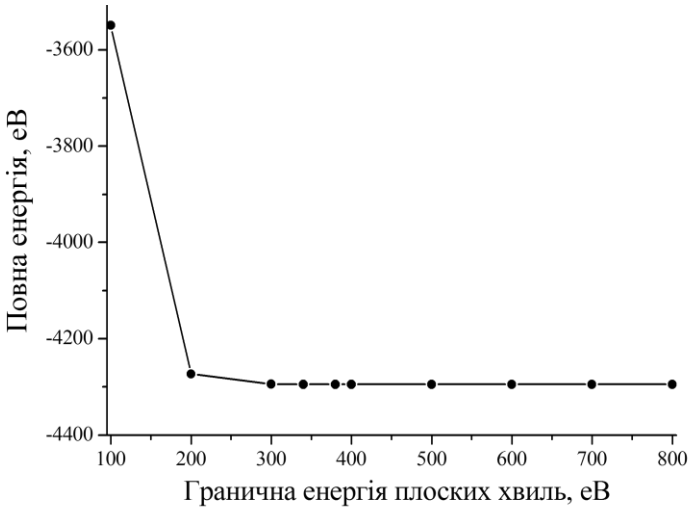



Рис.2.3. Перевірка процедури збіжності для граничної енергії ультрам'яких псевдопотенціалів об'ємного кристала ZnO.

Рівняння Кона-Шема розв'язують в оберненому просторі у дискретних точках в зоні Бріллюена. Вибір *k*-точок проводять ретельно, щоб отримати добре наближення хвильової функції. Монкрост і Пак [113] запропонували схему, у якій задається сітка *k*-точок, рівномірно розподілених по зоні Бріллюена. Кількість *k*-точок залежить від дисперсії електронних смуг в зоні Бріллюена. Точність самоузгоджених обчислень насамкінець залежить від вибору розміру базису, вибору сітки *k*-точок та розміру надґратки (п. 2.5). Тому важливо перевірити збіжність результатів за цими параметрами. Звичайна перевірка збіжності полягає у ряді проведених розрахунків при різних граничних енергіях, поки зміна повної енергії опускається нижче порогового значення. Результат перевірки збіжності у випадку розрахунків для об'ємного кристала ZnO зображено на рис. 2.3.

Після досягнення самоузгодження обчислювали повну енергію на елементарну комірку кристала:

$$\begin{aligned}\frac{E_{tot}}{\Omega'} = {} & \frac{1}{2m_e}\sum_{k}\sum_{\mathbf{G}}\sum_{n=1}^{N_{vb}} |\, a_n(\mathbf{G},\mathbf{k})\,|^2 |\,\mathbf{k}+\mathbf{G}\,|^2 + \frac{4\pi e^2}{2}\sum_{\mathbf{G}\neq 0}\frac{|\,\rho(\mathbf{G})\,|^2}{|\,\mathbf{G}\,|^2} + \\ & + \sum_{\mathbf{G}\neq 0}\rho^*(\mathbf{G})\sum_{s} e^{-i\mathbf{G}\tau_s} V_s^{core}(\mathbf{G}) - \frac{1}{\Omega'}\sum_{s}\sum_{n}\frac{Z_s \pi e^2}{\alpha_n^{core}} + \\ & + \sum_{\mathbf{k}}\sum_{n=1}^{N_v b}\sum_{l,s}\sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} a_n^*(\mathbf{G},\mathbf{k}) a_n(\mathbf{G}',\mathbf{k}) \Delta V_{l,s}(\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}') e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\tau_s} + \\ & + \sum_{\mathbf{G}}\rho^*(\mathbf{G})\varepsilon_{xc}(\mathbf{G}) + \frac{1}{\Omega'}\gamma_{Ew},\end{aligned} \tag{2.57}$$

де $a_n(\mathbf{G},\mathbf{k})$ – коефіцієнти розкладу функцій Блоха на плоскі хвилі, $\Omega'$ – об'єм елементарної комірки, $\mathbf{G}$ – вектори оберненої ґратки, $\tau_s$ – позиції атомів в елементарній комірці, $\gamma_{Ew}$ – енергія Маделунга точкових іонів, екранованих

однорідним негативним зарядом.

У даній роботі $\gamma_{Ew}$ обчислюється за методом Евальда сумування за ґраткою:

$$\gamma_{Ew} = \frac{1}{2}\frac{4\pi e^2}{\Omega'}\sum_{\mathbf{G}\neq 0}\frac{e^{-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\eta}}}{|\mathbf{G}|}\left|\sum_s Z_s e^{i\mathbf{G}\tau_s}\right|^2, \tag{2.58}$$

де $\eta$ – параметр, який визначає збіжність ряду.

## 2.4 Розрахунок розподілу електронної густини та густини станів

Розподіл заряду електронів розраховується на основі отриманих за результатами зонних обчислень хвильових функцій валентних станів $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{e}{\Omega}\sum_n^{N_{vb}}\int_{ЗБ}|\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{k}, \tag{2.59}$$

де $\Omega$ – об'єм зони Бріллюена, а $N_{vb}$ –загальне число валентних зон.

Безпосереднє обчислення інтегралу в (2.4.1) вимагає значних комп'ютерних ресурсів, тому для наближеного розрахунку $\rho(\mathbf{r})$ використано наступний вираз:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{2e}{\Omega n_T}\sum_{i=1}^{N_{sp}}\alpha_i\sum_{n=1}^{N_{vb}}\sum_T\left|\sum_{\mathbf{G}_m} a_n(\mathbf{G}_m,\mathbf{k}_i)e^{-iT\mathbf{G}_m(\mathbf{r}-\tau_R)}\right|^2, \tag{2.60}$$

де $a(\mathbf{G}_n, \mathbf{k})$ – варіаційні коефіцієнти розкладу функцій Блоха за плоскими хвилями, $\boldsymbol{\tau}_R$ – дробова трансляція, $N_{sp}$ – кількість спеціальних точок, $n_T$ – порядок фактор-групи за підгрупою трансляцій просторової групи.

Для розрахунку густини електронних станів, яку представляють у вигляді:

$$N(E) = \frac{1}{\Omega}\int d^3k\,\delta(E - E(\mathbf{k})), \tag{2.61}$$

доцільно використати методику, яка поєднує метод тетраедрів та квадратичний метод інтерполяції. В першому методі зона поділяється на тетраедри, для всіх вершин яких обчислюються власні значення енергій. Всередині кожного тетраедра $E(\mathbf{k})$ задається у вигляді лінійного розкладу:

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}_0) + (\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k})\big|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0}, \tag{2.62}$$

де $\mathbf{k}_0$ – хвильовий вектор, який визначає центр тетраедра. Тоді поверхня постійної енергії буде площиною, яка по-різному перетинає тетраедри. Узагальнена функція густини станів:

$$N_A(E) = \frac{1}{N}\sum A(\mathbf{k})\delta(E - E(\mathbf{k})) = \frac{1}{N}\frac{d}{dE}\sum_{\mathbf{k}} A(\mathbf{k})\Theta(E - E(\mathbf{k})), \quad (2.63)$$

де $\Theta(x)$ – ступінчата функція Хевісайда, $A(\mathbf{k})$ – довільна функція вектора **k**, приймає відповідно три аналітичні форми. Якщо $A(\mathbf{k})$ є квадратичним розкладом хвильової функції за орбітальним квантовим числом $l$, то вираз (2.63) дає парціальну густину станів, а при $A(\mathbf{k}) = 1$ – повну густину станів. Сума по всіх тетраедрах дає в результаті повну або парціальну густину станів.

У квадратичному методі інтерполяції зона Бріллюена поділяється на $M^3$ кубиків, де параметр $M$ визначає точність інтерполяції. Потім кожний кубик у центрі розбивається трьома взаємоперпендикулярними площинами. Всередині кожного кубика $E(\mathbf{k})$ розкладаються в ряд по **k** до повних квадратів:

$$E(\mathbf{k}) = E_0 + \mathbf{mk} + \mathbf{kQk} = \sum_{i=1}^{10} A_i a_i(\mathbf{k}), \quad (2.64)$$

де $A_i$ – коефіцієнти розкладу; $a_i(\mathbf{k})$ – лінійні комбінації $k_x$, $k_y$, $k_z$ до другого порядку включно. Помістивши початок координат у центр кубика та скориставшись методом найменших квадратів, прийдемо до системи лінійних рівнянь для знаходження коефіцієнтів за якими можна обчислити значення $E(\mathbf{k})$ у довільній точці **k** всередині розглянутого кубика.

У цій роботі ми об’єднали переваги обох методів: для розмноження опорних точок застосовували квадратичний метод інтерполяції, а для обчислення інтегралів – метод тетраедрів. Такий спосіб обчислення повної та парціальної густини станів – найефективніший.

Розподіл електронної густини між атомами обчислюють різними алгоритмами. Найбільше поширення отримав метод Маллікена, який базується на однаковому розподілі перекриття між двома атомними орбіталями хімічно зв’язаних атомів. При цьому, оскільки електронегативність кожного атома враховується не повністю, а електронна густина практично повністю визначається базисними хвильовими функціями, значення маллікенівських зарядів сильно залежать від використовуваних базисних наборів, особливо великих. До переваг цього методу відносяться простота його розуміння та реалізації в комп’ютерних програмах.

Після завершення оптимізації геометрії структури проводиться аналіз заселеностей за Маллікеном [114]. Цей аналіз являє собою процедуру розділення

електронної густини між атомами та атомними орбіталями, що базується на значеннях коефіцієнтів атомних орбіталей в молекулярних орбіталях та наближенні рівномірного розподілу густини перекриття. Для розрахунку заряду на атомі, значення якого залежить від способу розподілу електронної густини між атомами, інтегруємо повну електронну густину в області, яка відноситься до даного атома.

В аналізі заселеностей за Маллікеном заряд на атомі $A$ визначається виразом

$$q_A = Z_A - \sum_{i,j \in A} P_{ij} S_{ij} \qquad (2.65)$$

,

де сума береться по всіх орбіталях $i$ та $j$ атома $A$, $Z_A$ – заряд ядра (або остову при розрахунку з використанням псевдопотенціалу) атома $A$, $P_{ij}$. – матриця зарядів, $S_{ij}$ – матриця інтегралів перекриття.

## 2.5 Наближення надґратки

Теорема Блоха не може застосовуватись, якщо тривимірна трансляційна симетрія порушується, наприклад, на поверхні, так як це вимагало б нескінченне число плоских хвиль, щоб розглядати розрив поверхні належним чином. Вирішення проблеми неперіодичних систем – це брати до уваги велику періодичну комірку, надґратку, де періодичність штучно відновлена і поверхні знаходяться далеко одна від одної (на відстані, так званої, вакуумної щілини). Це в результаті приводить до суперструктури, яка у випадку розрахунків поверхонь представляє собою шарувату структуру.

На рис. 2.4 показано, для прикладу, надґратку для моделювання нанотрубок. Надґратка періодична вздовж осі трубки. Для коректного розрахунку повної енергії масиву нанотрубок, надґратка повторюється у всьому просторі. Для того, щоб гарантувати, що результати розрахунку точно представляють ізольовану нанотрубку, вакуумна щілина повинна бути досить широкою, такою щоб нанотрубки суміжних надґраток не взаємодіяли.

У теорії поверхневих станів кристалів, на даний час, використовують дві основні моделі, які враховують двомірну періодичність: модель пластини і модель напівнескінченного кристалу [115]. Остання є найбільш послідовною, оскільки враховує весь кристал із поверхнею. Однак практична реалізація цієї моделі для квантово-фізичних розрахунків реальних систем дуже складна. Найбільше розповсюдження отримала модель пластини, яка дозволяє у рамках однакових наближень дослідити об’ємний кристал і його поверхню.

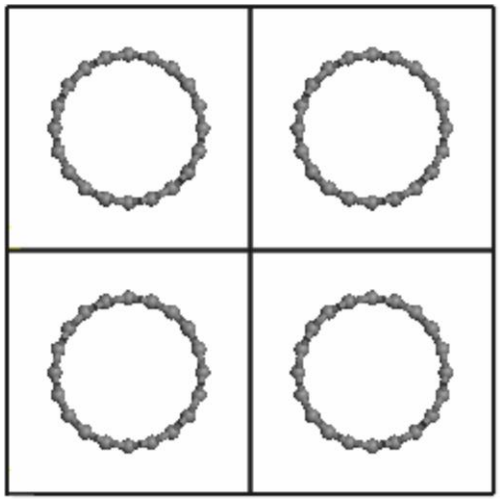


Рис. 2.4. Схематичне зображення надґратки для нанотрубок.

При розрахунках поверхневих електронних станів з використанням моделі пластини для вибраної орієнтації поверхні потрібно виконати дві умови. Перша – вибраний фрагмент (примітивна комірка в двоперіодичній групі трансляції) має бути електронейтральним. Друга – стехіометричний склад комірки у моделі пластини відповідає такому ж об’ємного кристалу, тобто пластина складається із цілого числа комірок: це не лише забезпечує виконання першої умови, але й дозволяє розраховувати енергію поверхні як різницю між енергією комірки у вибраній пластині, та енергією об’ємного кристалу, помножену на число примітивних комірок у пластині. Окрім електронейтральності забезпечується і рівність нулю дипольного моменту у напрямку, перпендикулярному площині поверхні.

Відсутність у моделі пластини трансляцій у напрямку, перпендикулярному до площини поверхні, не створює труднощів. Однак використання базису плоских хвиль потребує відновлення тримірної періодичності [115]. При цьому необхідно збільшувати вакуумну щілину, намагаючись отримати результати, які відповідають моделі однієї пластини. Порівняння обох моделей, для однієї і тієї ж поверхні, показало, що результати для триперіодичної пластини співпадають з результатами для двоперіодичної пластини при розмірі вакуумної щілини 10 Å.

## 2.6 Оптимізація моделі геометричної структури

Одним з найбільш фундаментальних застосувань DFT є пошук оптимізованих (в основному стані) структур твердих тіл, молекул або поверхонь. Для пошуку оптимальної структури необхідно використовувати метод переміщення іонів, що є завданням знаходження мінімуму в тривимірному просторі.

Властивості основного стану кристала можна отримати із повної енергії через рівняння стану при $p = 0$ і $T = 0$:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = 0, \tag{2.66}$$

де $S$ – ентропія.

Щоб не обчислювати чисельно похідну, доцільніше визначити $E_{tot}$ для різних об'ємів елементарної комірки (тобто для різних параметрів ґратки) і апроксимувати ці значення кривою, отриманою з параметризованого рівняння стану. У цій роботі використано рівняння третього порядку Бірча–Мурнагана [116]:

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{8} B_0 V_0 \left( \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 \left( 1 + \left( \frac{4 - B'}{2} \right) \left( 1 - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \right), \tag{2.67}$$

де $E_0$ - мінімум повної енергії, $V_0$ - рівноважний об'єм.

Рівноважний об'єм $V_0$ (об'єм елементарної комірки при якому повна енергія мінімальна), об'ємний модуль стиску $B_0$ та його похідну по тиску $B_0^{'}$ знаходимо шляхом апроксимації методом найменших квадратів рівняння (2.67) до обчислених значень повної енергії.

У методі DFT сили, які діють на іони в елементарній комірці, є першими похідними повної енергії за мікроскопічними атомними зміщеннями, а напруження комірки – похідна повної енергії за макроскопічними деформаціями. Прямий підхід до одержання похідної енергії, оснований на теоремі Геллмана–Фейнмана [117], яка показує, що для обчислення першої похідної енергії за будь-яким параметром $\lambda$ у гамільтоніані системи, достатньо знати хвильові функції валентних електронів, тобто розподіл повної зарядової густини у кристалі:

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial \lambda} = 2 \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=1}^{N_{vb}} \int_V d\mathbf{r}\, \psi_i^*(\mathbf{k},\mathbf{r}) \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \lambda} \int_V d\mathbf{r} V_{xc}(\mathbf{r}) \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \lambda} + \frac{\partial \gamma_{Ew}}{\partial \lambda}. \tag{2.68}$$

Нехай $\lambda = \mathbf{u}_{s,\alpha}^{\mu}$ – це зміщення атома у $\mathbf{R}_{\mu} + \tau_s$ з його рівноважного положення у напрямку $\alpha$ ($\alpha$ – це декартова координата). Ми розглядаємо періодичне збурення ґратки, яке описує зміщення однієї підґратки відносно інших. Це збурення зберігає трансляційну інваріантність системи, навіть якщо симетрія такого деформованого кристала понижується. Сила, яка діє на атом:

$$\mathbf{F}_{s,\alpha} = -\sum_{\mu} \frac{\partial E_{tot}}{\partial \mathbf{u}_{s,\alpha}^{\mu}}. \tag{2.69}$$

Для безпосередніх розрахунків в оберненому просторі:

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{s,j} = 2i \sum_{\mathbf{k}} \sum_{n=1}^{N_{vb}} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} a_n^*(\mathbf{G},\mathbf{k}) a_n(\mathbf{G}',\mathbf{k}) e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\tau_s} (\mathbf{G}-\mathbf{G}')_j \times \\ \times [V_s^{core}(\mathbf{G}-\mathbf{G}') + \sum_l \Delta V_{s,l}(\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}')] + \\ + i \sum_{\mathbf{G}} V_{xc}^*(\mathbf{G}) \rho(\mathbf{G}) \mathbf{G}_j e^{-i\mathbf{G}\tau_s} - \sum_{\mu} \frac{\partial \gamma_{Ew}}{\partial \mathbf{u}_{s,j}^{\mu}}.\end{aligned} \tag{2.70}$$

Похідну електростатичної енергії взаємодії іонів знаходили безпосередньо:

$$\sum_{\mu} \frac{\partial \gamma_{Ew}}{\partial \mathbf{u}_{s,j}^{\mu}} = \frac{4\pi e^2}{\Omega'} Z_s \sum_{s' \neq s} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} Z_{s'} \frac{\mathbf{G}_j}{|\mathbf{G}|^2} sin\mathbf{G}(\tau_s - \tau_{s'}) e^{-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\eta}}. \tag{2.71}$$

Тензор інтегрального напруження кристала задається як похідна повної енергії за однорідною деформацією (усі позиції атомів змінюються за схемою $(\mathbf{R}_{\mu} + \tau_s)_{\alpha} \to (\mathbf{R}_{\mu} + \tau_s)_{\alpha} + \sum_{\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} (\mathbf{R}_{\mu} + \tau_s)_{\beta}$ де $\varepsilon$ – симетрична матриця $3 \times 3$):

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{1}{\Omega'} \frac{\partial E_{tot}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = -\frac{1}{m_e} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{n=1}^{N_{vb}} \sum_{\mathbf{G}} |a_n(\mathbf{G},\mathbf{k})|^2 (\mathbf{k}+\mathbf{G})_{\alpha} (\mathbf{k}+\mathbf{G})_{\beta} + \\ + \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \rho^*(\mathbf{G}) \sum_s e^{-i\mathbf{G}\tau_s} [V_s^{core}(\mathbf{G}) \delta_{\alpha\beta} + \frac{\partial V_s^{core}(\mathbf{G}^2)}{\partial(\mathbf{G}^2)} 2\mathbf{G}_{\alpha}\mathbf{G}_{\beta}] - \\ - \sum_{\mathbf{k}} \sum_{s,l} \sum_{n=1}^{N_{vb}} \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\tau_s} a_n(\mathbf{G},\mathbf{k}) a_n^*(\mathbf{G}',\mathbf{k}) \frac{\partial \Delta V_{s,l}(\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}')}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} + \\ + \delta_{\alpha\beta} \frac{1}{\Omega'} \sum_s \sum_n \frac{Z_s \pi e^2}{\alpha_n^{core}} - \frac{4\pi e^2}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{|\rho(\mathbf{G})|^2}{|\mathbf{G}|^2} [2\frac{\mathbf{G}_{\alpha}\mathbf{G}_{\beta}}{\mathbf{G}^2} - \delta_{\alpha\beta}] + \\ + \delta_{\alpha\beta} \sum_{\mathbf{G}} \rho^*(\mathbf{G}) [\mu_{xc}(\mathbf{G} - \varepsilon_{xc}(\mathbf{G}))] - \frac{1}{\Omega'} \frac{\partial \gamma_{Ew}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}.\end{aligned} \tag{2.72}$$

Доданок Евальда для напруження одержуємо аналогічно, як і у випадку обчислення сил:

$$\frac{\partial \gamma_{Ew}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \frac{2\pi}{\Omega'} \sum_{\mathbf{G}\neq 0} \frac{e^{\frac{-\mathbf{G}^2}{4\eta}}}{\mathbf{G}^2} \left| \sum_s Z_s e^{i\mathbf{G}\tau_s} \right|^2 \left[ \frac{2\mathbf{G}_\alpha \mathbf{G}_\beta}{\mathbf{G}^2} \left( \frac{\mathbf{G}^2}{4\eta} + 1 \right) - \delta_{\alpha\beta} \right]. \qquad (2.73)$$

Алгоритми оптимізації, що використовують для пошуку мінімуму не тільки значення цільової функції, але і значення її градієнта, складають основу так званих градієнтних методів. Вектор градієнта перпендикулярний лінії (поверхні) рівня і направлений вбік зростання функції. Напрям градієнта в даній точці – це напрям найбільшого зростання функції. Один з градієнтних методів, що носить назву методу градієнтного спуску, заснований на зсуві на постійний крок в напрямі, протилежному напряму градієнта, з подальшим обчисленням значення цільової функції в отриманій точці. Якщо це значення виявляється менше попереднього, то обчислюється градієнт в новій точці, і всі дії повторюються, при цьому величина кроку може бути збільшена. Якщо ж значення цільової функції зростає або не змінюється, то крок зсуву з попередньої точки зменшується, і всі розрахунки повторюються. Ітерації продовжуються до тих пір, поки відстань між точками, отриманими на двох послідовних ітераціях, не знизиться до заданої величини або не буде досягнута задана близькість значень цільової функції:

$$\left| f(x_1^{(i+1)}, x_2^{(i+1)}, ..., x_n^{(i+1)}) - f(x_1^{(i)}, x_2^{(i)}, ..., x_n^{(i)}) \right| \le \varepsilon, \qquad (2.74)$$

де $i$ – номер ітерації.

Варіантом градієнтного спуску є алгоритм, реалізований в методі найшвидшого спуску. У цьому алгоритмі градієнт обчислюється не в кожній точці траєкторії спуску, а лише там, де досягнутий мінімум функції при русі в напрямі, заданому на попередній ітерації. Ітераційний процес триває до виконання умови (2.74). Можна також завершити ітерації, якщо досягнута близькість значень цільової функції. Крім того, в точці мінімуму градієнт цільової функції рівний нулю. Тому модуль градієнта може служити ознакою закінчення процесу багатовимірної оптимізації.

У більшості випадків на поверхні потенціальної енергії (ППЕ) молекулярної системи, наприклад, в нанокластерах, існує декілька мінімумів, що відповідають стійким структурам. Глобальний мінімум характеризує термодинамічно найстійкішу форму. Всі інші точки на ППЕ відповідають нестійким геометричним конфігураціям молекулярної системи. За відсутності зовнішніх сил, така система мимовільно релаксує до геометричної конфігурації найближчого мінімуму ППЕ.

Ці міркування ілюструють алгоритм пошуку стійкої (або рівноважної)

геометрії молекули. У загальному випадку, досліджуючи ту чи іншу сполуку, ми не знаємо точної її будови. Тому початкова структура є нестійкою конфігурацією молекулярної системи. Для пошуку мінімуму розв'язують хвильове рівняння з початковими координатами ядер $g_i^{(0)}$, знаходять повну енергію і розраховують градієнти енергії по всіх незалежних координатах молекули $\partial E / \partial g_i^{(0)}$. Величина градієнта визначає крок зміни *i*-ої координати, а знак – напрям ("мінус" – збільшення $q_i$, "плюс" – зменшення). Сукупність градієнтів характеризує напрям (вектор) спуску, відповідно до якого програма розраховує нові координати $q_i$. Далі знову розв'язується рівняння Шредінгера, знаходяться енергія, градієнти і т.д. Оптимізаційний цикл завершується на *n*-ому кроці [118].

## 2.7 Розклад спектрів діелектричних функцій та їхні обчислення у зонній теорії

Серед оптичних констант особливе значення мають дійсна $\varepsilon_1$ і уявна $\varepsilon_2$ частини діелектричної проникності. Зумовлено це тим, що їхні спектри, так як і спектри відбивання, можна отримати у ширшій області енергій порівняно з іншими оптичними функціями, такими як показник заломлення $n$ або коефіцієнт поглинання к. Крім цього, енергії максимумів відбивання і $\varepsilon_2$ прийнято співставляти з енергіями власних міжзонних або екситонних переходів.

Однак, експериментальна крива відбивання і розраховані на її основі оптичні функції дають інтегральну криву як суму внесків всіх переходів по всьому об'єму зони Бріллюена. Через велику півширину смуг переходів та їхнє сильне перекриття багато з них структурно не спостерігаються в інтегральних спектрах $R$ чи $\varepsilon_2$.

Поряд з цим, спектри уявної частини діелектричної функції можна отримати із результатів зонноенергетичних розрахунків хвильових функцій і власних значень енергії валентних і віртуальних станів. В уявну частину $\varepsilon_2(\omega)$ дають внесок два види електронних збуджень: внутрішньозонні $\varepsilon_2^f(\omega)$ та міжзонні $\varepsilon_2^b(\omega)$. Внутрішньозонні збудження проявляються при малих енергіях фотонів; їхні частоти, тобто частоти плазмових коливань, в найпростіших випадках описуються теорією Друде–Лоренца. Міжзонний внесок в $\varepsilon_2(\omega)$, який при обробці

експериментальних даних слід отримувати шляхом віднімання з $\varepsilon_2(\omega)$ внутрішньозонного внеску, пов'язаний із структурою основного та збудженого електронних станів і при умові спрощення задачі шляхом введення ряду наближень $\varepsilon_2^b(\omega)$ може бути розрахований, виходячи з результатів зонного розрахунку. Такими наближеннями є одноелектронне наближення при обчисленні енергії збуджень, дипольне наближення при обчисленні інтенсивності переходів і врахування лише прямих переходів. У цих умовах вираз для $\varepsilon_2^b(\omega)$:

$$\varepsilon_2^b(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar^2}{3m\omega^2} \sum_{i\ (зайн.)} \sum_{j\ (вірт.)} \int_{ЗБ} \frac{2}{(2\pi)^3} |P_{ij}(\mathbf{k})|^2 \, \delta[E_j(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) - \hbar\omega] d\mathbf{k}. \qquad (2.75)$$

Тут $E_j(\mathbf{k})$ і $E_i(\mathbf{k})$ – енергії віртуальних і зайнятих станів відповідно, а $P_{ij}(\mathbf{k})$ – матричний елемент переходу:

$$P_{ij}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar}{i\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} \psi_i^*(\mathbf{k},\mathbf{r}) \nabla \psi_j(\mathbf{k},\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \qquad (2.76)$$

де $\Omega_{cell}$ – об'єм елементарної комірки, $\psi_i(\mathbf{k},\mathbf{r})$ і $\psi_j(\mathbf{k},\mathbf{r})$ – одноелектронні хвильові функції. В більшості випадків матричний елемент переходу постійний

$$\varepsilon_2^b(\omega) \sim \frac{1}{\omega^2} \sum_{i\ (зайн.)} \sum_{j\ (вірт.)} \int_{ЗБ} d\mathbf{k} \, \delta[E_j(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) - \hbar\omega], \qquad (2.77)$$

.

### 2.8 Огляд програмних пакетів

Для реалізації методу розрахунків на основі теорії функціонала густини створено чимало пакетів прикладних обчислювальних програм. Серед найбільш поширених та апробованих пакетів слід відмітити такі програмні коди, як ABINIT, PWscf (Quantum-Espresso), CRYSTAL, CASTEP, VASP і WIEN2k. Загальним для цих програм є те, що вони засновані на теорії функціонала густини та дозволяють використовувати наближення LDA та GGA. Всі перераховані програми володіють високою точністю та швидкодією, але пакети CRYSTAL, CASTEP, VASP і WIEN2k є комерційними, а пакети ABINIT та PWscf – безкоштовні. Специфіка цих програмних кодів в тому, що пакет Quantum-Espresso за своїми можливостями подібний до пакетів ABINIT, CASTEP та VASP, проте є більш зручним в експлуатації. Коди CRYSTAL і WIEN2k організовані інакше і включають в себе ряд специфічних можливостей.

В нашій роботі ми використали програмні пакети ABINIT, PWscf (Quantum-Espresso), QuantumWise Atomistix Toolkit (ATK). Однак ці програми не передбачають можливості внесення необхідних коректив, продиктованих специфікою та цілями проведеного дослідження, що суттєво обмежує можливості застосування стандартних методів до вивчення властивостей кристалів та наноструктур. Тому в цій роботі поряд з вищезгаданими програмами, використовувалися програми (на мові Fortran) розрахунку зонної структури, густини станів, розподілу електронної густини, розподілу уявної частини діелектричної проникності, аналізу Крамерса–Кроніга, розроблені на кафедрах експериментальної фізики та фізики твердого тіла Львівського національного університету імені Івана Франка.

Пакет PWscf (Quantum-Espresso) призначений для розрахунків електронних та коливних властивостей досліджуваних об’єктів, відмінних за симетрією, структурою та складом, включаючи складні багатоатомні сполуки. Необхідний для розрахунків базис плоских хвиль формується на основі нормозберігаючих або ультрам’яких псевдопотенціалів. Також у програмі передбачено використання обмінно-кореляційних функціоналів в наближеннях LDA і GGA.

Програмний пакет QuantumWise Atomistix Toolkit (ATK) призначений для моделювання різноманітних атомних, молекулярних та наносистем при використанні квантово-механічних методів моделювання, включаючи методи нерівноважної функції Гріна і теорії функціонала густини, які дають можливість детального опису електронної структури нанооб’єктів. Програмний пакет Virtual NanoLab розроблений на базі інструментів ATK. Virtual NanoLab – програмне середовище, в якому об’єднані технології моделювання з тривимірною візуалізацією, що дозволяє моделювати різноманітні атомні, молекулярні структури та наносистеми, визначаючи їхні фундаментальні властивості – структуру електронних рівнів, концентрацію носіїв, а також важливі функціональні властивості – електропровідність та оптичні параметри.

Програмний пакет ABINIT – це пакет, головна програма якого дозволяє обчислювати повну енергію, зарядовугустину та електронну структуру систем з використанням псевдопотенціалів та базису плоских хвиль. Програма ABINIT також

дозволяє оптимізувати геометрію, виходячи із сил та напружень або проводити моделювання молекулярної динаміки з використанням цих сил. Збуджені стани можна розрахувати, використовуючи залежний від часу формалізм (для молекул), або в рамках теорії збурень для системи багатьох тіл (GW-апроксимація). Крім основного коду ABINIT в пакет входить чимало додаткових утиліт.

## Висновки до розділу 2

1. Проведено опис методу псевдопотенціалу у рамках теорії зарядової густини для самоузгоджених розрахунків зонно-енергетичної структури кристалів. Іонний потенціал задається у схемі нормозберігаючих псевдопотенціалів Бачелета–Хаманна–Шлютера та ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербільта. Розглянуто обмінно-кореляційну енергію в апроксимації локальної густини (LDA), яка містить обмінний член Гаспара–Кона–Шема та кореляційну поправку у вигляді двох інтерполяційних формул Кеперлі–Алдера та Гелл–Манна–Бракнера. Розглянуто обмінно-кореляційну енергію в апроксимації узагальнених градієнтів (GGA) та з використанням поправки Хабарда (GGA + *U*).
2. Описано ітераційну процедуру самоузгодження, обчислення повної енергії, розрахунку інтегрального напруження кристала та сил Гелл–Манна–Фейнмана, які діють на атоми.
3. Описано методику оптимізації структурних параметрів модельних об'єктів градієнтними методами.
4. Описано процедуру розрахунку розподілів електронної густини та густини станів з використанням методики, яка об'єднує метод тетраедрів та квадратичний метод інтерполяції.
5. Викладено процедуру розрахунків оптичних функцій на основі результатів зонних обчислень.
6. Проведено огляд програмних пакетів, використаних для розрахунків в межах теорії функціонала густини.

# РОЗДІЛ 3
# АПРОБАЦІЯ МЕТОДИКИ РОЗРАХУНКІВ ЕЛЕКТРОННОЇ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ СТРУКТУРИ НА ОБ'ЄМНИХ КРИСТАЛАХ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУРАХ

У цьому розділі обговоримо 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 об'ємний кристал оксиду цинку є базовою структурою для всіх комп'ютерних моделей, представлених в наступних розділах. Для встановлення достовірності методики розрахунку для наноструктур проведено апробацію методу на вуглецевих наноструктурах. У розділі визначено фізичні властивості вибраних об'єктів і порівнюються з тими, що знайдено експериментальним шляхом для перевірки параметрів нашого обчислювального підходу.

## 3.1 Вибір типу псевдопотенціалу на прикладі розрахунків зонно-енергетичної структури об'ємних кристалів

Для вибору типу псевдопотенціалу спочатку ми провели апробацію методики розрахунків на кристалах групи $A^3B^7$, зокрема, InCl, так як він володіє двома структурними фазами: орторомбічною та кубічною. Для розрахунку зонно-енергетичної структури спочатку ми обрали нормозберігаючі псевдопотенціали (рис. 3.1) для опису іонного самоузгодженого поля та обмінно-кореляційний потенціал у вигляді апроксимації локальної густини (LDA метод) для опису міжелектронних взаємодій.

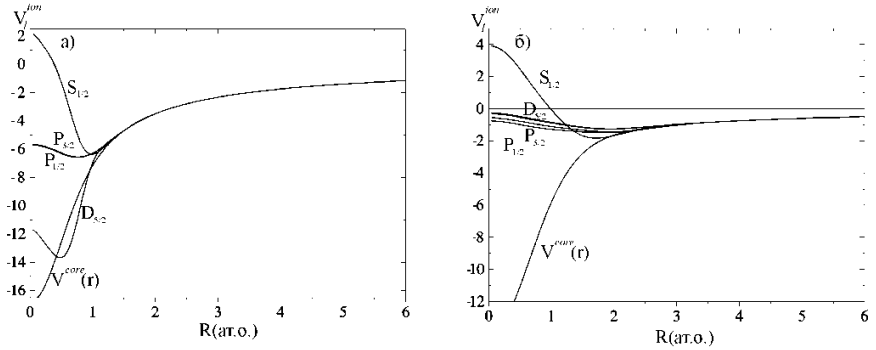



Рис. 3.1. Нормозберігаючі псевдопотенціали хлору (а) та індію (б).

Визначення самоузгодженого потенціалу орторомбічного InCl тривало 15 ітераційних циклів. Після чого для формування зонно-енергетичної діаграми (рис. 3.2) значення енергій протабульовано в 535 точках, які локалізовані на гранях та високосиметричних лініях незвідної частини зони Бріллюена.

Вершина валентної зони, з якою ми зіставляємо енергетичну позначку 0 еВ, локалізована в точках Σ* і *C**. Дно зони провідності розміщене поблизу на лінії Σ. Значення ж енергії в точці мінімуму становить 2,39 еВ й ідентифікується зі станом $\Sigma_{1,c}$. Слід також звернути увагу на прогин зони провідності між точками T і Y на лінії H зони Бріллюена. Найменше значення енергії для стану $H_{3,c}$ нижньої зони провідності практично дорівнює отриманому на лінії Σ і становить 2,395 еВ. На лінії Σ локалізований також найменший прямий перехід $\Sigma_{4,\upsilon}\rightarrow\Sigma_{1,c}$ з енергією 2,49 еВ. Згідно з правилами відбору для кристалів із просторовою симетрією TlI-типу, цей перехід дозволений для **E||b**-поляризації. Для цієї ж поляризації дозволені переходи вздовж усього відрізка Σ*–S–C*, значення яких лежать у межах від 2,56 еВ для Σ* та C* точок до 2,64 еВ – точка S і які, зважаючи на фактичну бездисперсність обох зон, сформують найбільші за інтенсивністю структури в оптичних спектрах. Характерно, що стани $\Sigma^{*}_{2,c} - C^{*}_{2,c}$ для монокристалів InI формували найнижчу зону провідності, для InBr – це були стани другої за енергією зони провідності [119], для InCl послідовність переходів знову змінилась, і ці стани належать уже до третьої зони провідності. Суттєво, однак, що збільшення ширини щілини для **E||c** поляризації в цій ділянці супроводжується збільшенням енергії (≈ 2,8еВ) переходу ($H_{3,\upsilon}\rightarrow H_{3,c}$), з яким пов'язується пряме екситонне збудження в точці *H*. Отримана для InCl послідовність переходів в околі краю фундаментального поглинання відрізняється за топологією та характером від розподілів, отриманих для InI [120] та $\alpha$-TlI [121], що підтвердило висунуте у [122] передбачення про неприйнятність використання зонно-енергетичних діаграм ізоструктурних та ізоелектронних сполук для ідентифікації оптичних спектрів шаруватих сполук із родини $A^3B^7$. Дисперсії зон InCl притаманний виразний анізотропний характер.

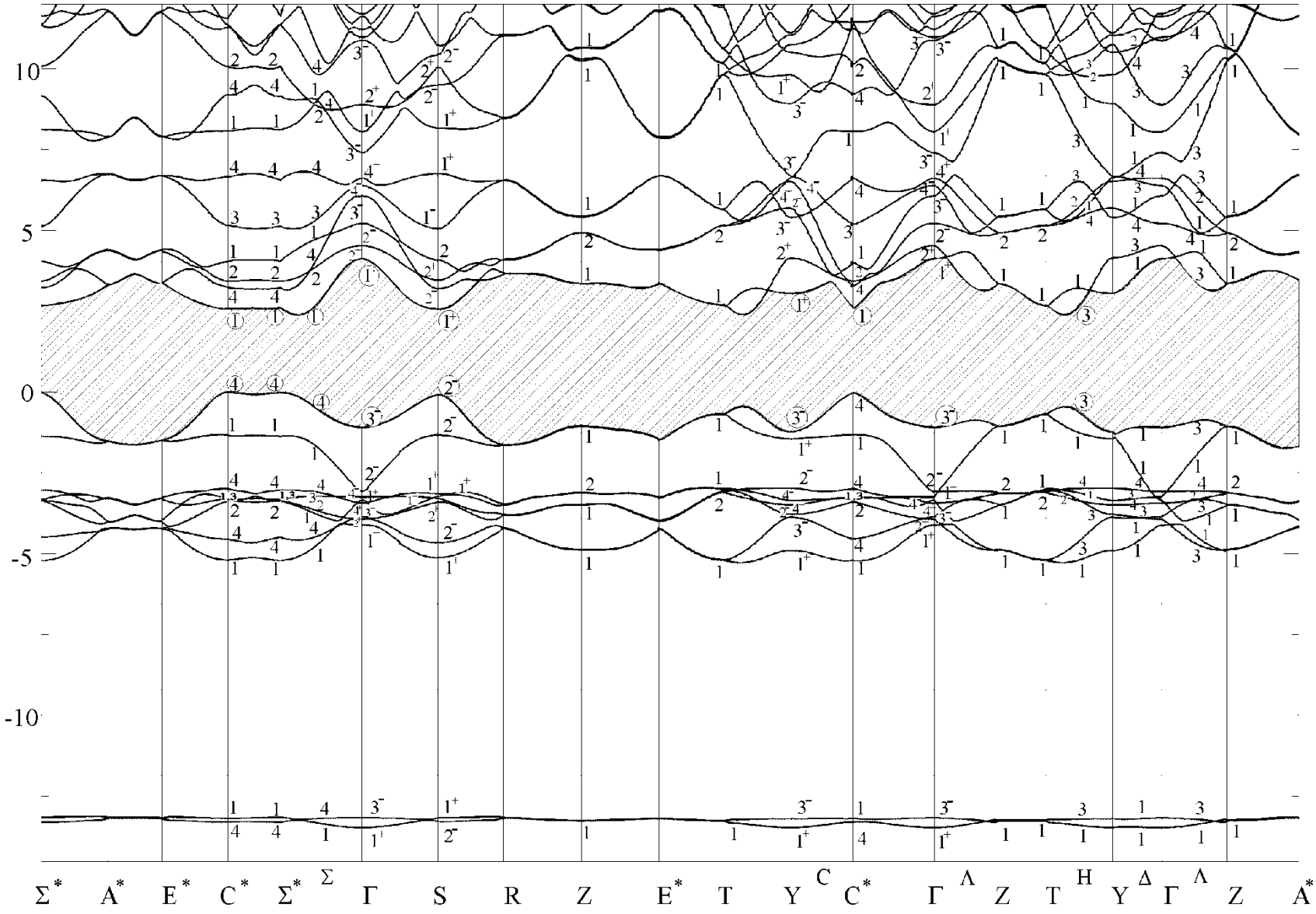



Рис. 3.2. Зонно-енергетична діаграма орторомбічного хлориду індію.

Найвища за енергією валентна зона від точки Г в напрямку *Y* змінюється з коефіцієнтом 0,16 еВ·Å, тоді як в напрямку Σ* дисперсія набуває максимального значення 4 еВ·Å. Дно зони провідності диспергує від точки Г у всі боки (окрім напрямку до Z) зі швидкістю більшою, ніж 6 еВ·Å. Найменш дисперсні ділянки зон локалізовані на відрізку Σ*–S–C*, де зміна значень енергії не перевищує 0,33 еВ·Å для верхньої валентної зони і 0,16 еВ·Å для нижньої зони провідності.

На рис. 3.3 приведено зонні діаграми орторомбічного InCl отримані з використанням різних псевдопотенціалів. Бачимо, що в обох випадках дисперсія зон залишається однаковою; незначно змінюється енергетичне положення окремих в'язок зон валентного комплексу; у випадку ультрам'яких псевдопотенціалів отримано більше значення ширини забороненої зони $E_g$.

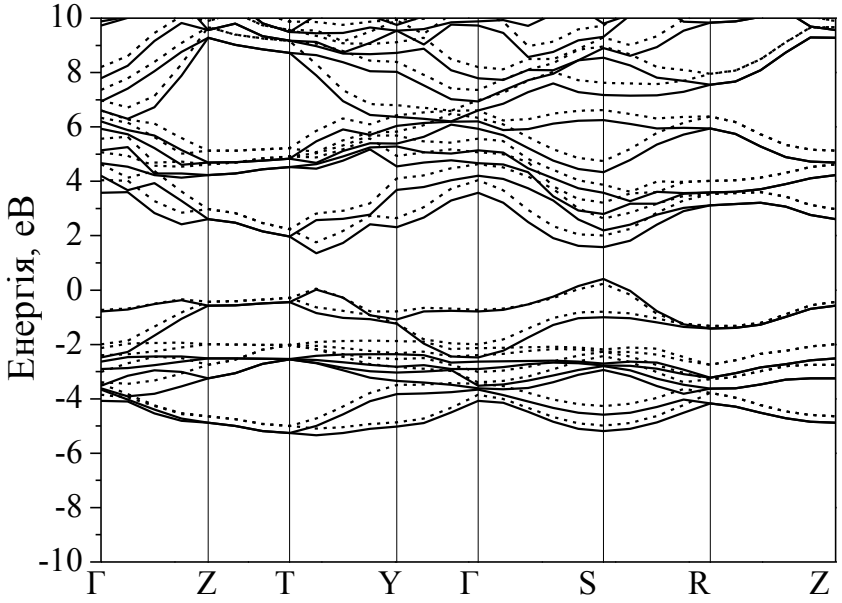



Рис. 3.3. Зонно-енергетична діаграма орторомбічного InCl з використанням різних псевдопотенціалів: нормозберігаючих – суцільні лінії, ультрам'яких – пунктирні лінії.

Для підтвердження вибору проведено розрахунки зонно-енергетичної структури цих монокристалів ZnO з використанням різних псевдопотенціалів: нормозберігаючих та ультрам'яких. Результати цих розрахунків представлено на рис. 3.4. Подібно до результатів, отриманих для кристалів InCl, бачимо, що дисперсія зон для різних псевдопотенціалів залишається однаковою, а також незначно змінюється енергетичне положення окремих зон валентного комплексу та деяких в'язок зон зони провідності. Також спостерігаємо зростання ширини забороненої зони у випадку використання ультрам'яких псевдопотенціалів до

значення 0,98 еВ у порівнянні з результатами отриманими для випадку використання нормозберігаючих псевдопотенціалів ($E_g$ = 0,75 еВ).

Використання для розрахунків зонної структури ультрам'яких псевдопотенціалів зумовлює не лише краще узгодження отримуваних результатів з даними експерименту, але для опису цих псевдопотенціалів потрібно менший базис плоских хвиль, що приводить до скорочення часу комп'ютерних обчислень. Аналізуючи дані зонних розрахунків монокристалів ZnO, бачимо, що в подальших розрахунках доцільно використовувати ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта.

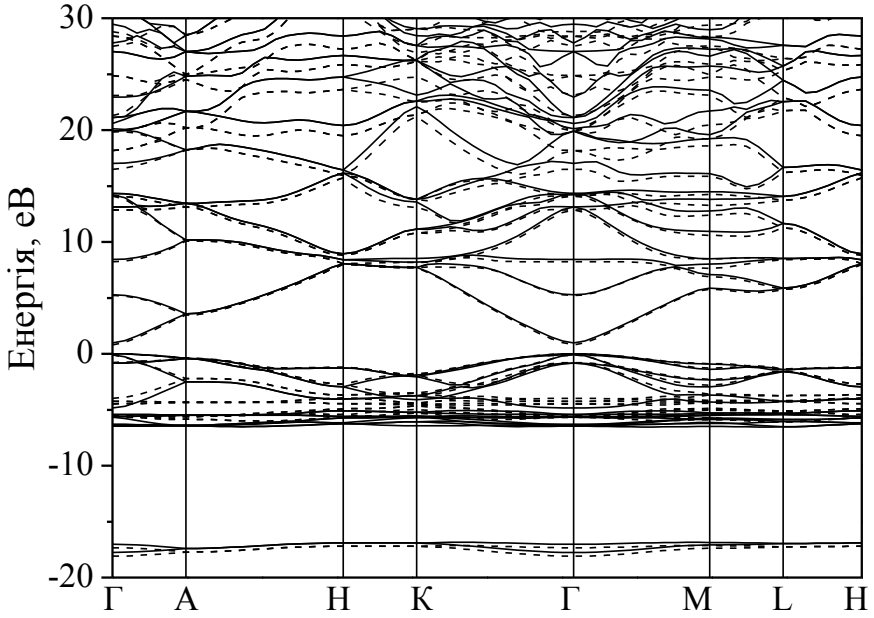



Рис. 3.4. Зонно-енергетична діаграма монокристалу ZnO з використанням різних псевдопотенціалів: нормозберігаючих – суцільні лінії, ультрам'яких – пунктирні лінії.

### 3.2 Вибір апроксимації для обмінно-кореляційного потенціалу

З метою вибору адекватного опису обмінно-кореляційного потенціалу проведено розрахунки зонно-енергетичної структури для різних апроксимацій.

Спочатку проведено розрахунок електронної енергетичної структури орторомбічного InCl з використанням різних апроксимацій: LDA та GGA. На рис. 3.5 приведено зонні діаграми InCl отримані з використанням різних апроксимацій обмінно-кореляційного потенціалу. Отримані результати практично ідентичні, проте, варто відзначити незначне зростання $E_g$, тому для подальших розрахунків будемо використовувати узагальнену градієнтну апроксимацію (GGA) для опису потенціалу електрон-електронної взаємодії.

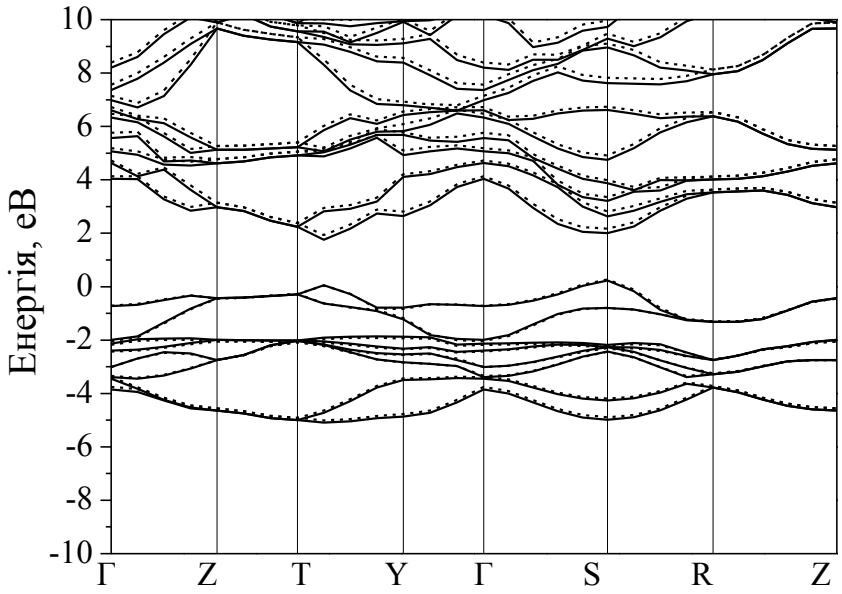



Рис. 3.5. Зонно-енергетична діаграма орторомбічного InCl з використанням різних описів обмінно-кореляційного потенціалу: LDA – суцільні лінії, GGA – пунктирні лінії.

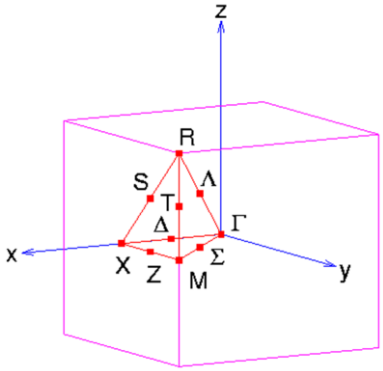



Рис. 3.6. Зона Бріллюена для простої кубічної ґратки.

Далі, проведено розрахунки зонної діаграми зонно-енергетичної структури кристалів InCl у кубічній модифікації із використанням ультрам'яких псевдопотенціалів та апроксимації GGA для обмінно-кореляційного потенціалу. Розрахунки проведено у базисі 6190 плоских хвиль (гранична кінетична енергія $E_{cut} = \frac{1}{2} G_{\max}^2 = 320$ еВ). Для визначення самоузгодженого поля виконано 9 ітераційних циклів. Після чого для визначення зонно-енергетичної діаграми (рис.3.7) значення енергій протабульовано в точках, які локалізовані на гранях та високосиметричних лініях незвідної частини зони Бріллюена (рис. 3.6).

Оскільки елементарна комірка кубічного InCl містить 32 формульних одиниці, у валентному комплексі отримуємо 160 енергетичних зон. Бачимо відносно слабку дисперсію зон у **k**-просторі; ширина забороненої зони складає 2,36 еВ, що узгоджується із експериментальними даними, отриманими із спектра відбивання, в якому екситонний пік знаходиться при 2,40 еВ.

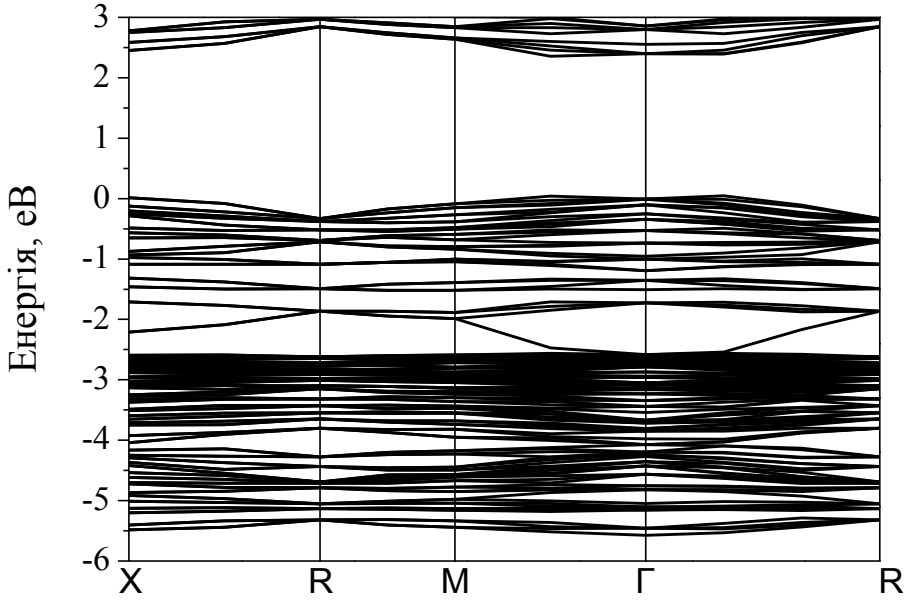



Рис. 3.7. Зонно-енергетична діаграма кубічного InCl.

Для того, щоб оцінити модифікацію електронного спектра за фазового структурного переходу розглянемо розподіл повної густини електронних станів та парціальних внесків у неї окремих орбіталей. Розраховані контури густини станів $N(E)$ підлягали гаусовому розширенню, що проводять для врахування експериментального розділення та ефектів, пов'язаних з часом життя електронів. Для орторомбічного InCl розрахована повна густина станів показана на рис. 3.8, де вона порівнюється з рентгенівським фотоелектронним спектром [123].

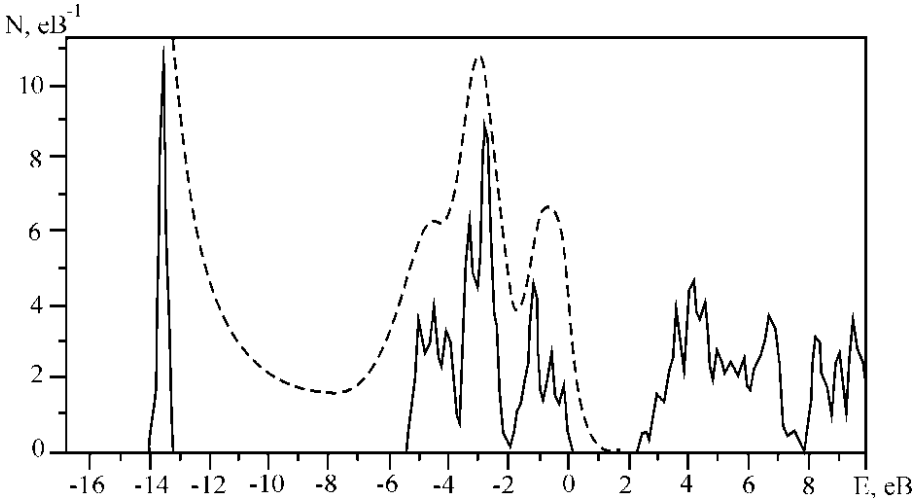



Рис. 3.8. Густина станів (суцільна лінія) та рентгенівський фотоелектронний спектр InCl (штрихова лінія) [123].

На рис. 3.9 порівнюються розподіли повної густини станів кристалів InCl у різних структурних модифікаціях. Розподіл в'язок зон валентного комплексу

залишається практично незмінним; спостерігається зменшення ширини забороненої зони при переході від кубічної до орторомбічної фази.

Аналіз парціальних внесків (рис. 3.10) в густину станів дозволив ідентифікувати генетичне походження різних зон валентного комплексу. Валентні зони, розміщені поблизу −14 еВ, показують локалізацію заряду на іонах аніона. Огляд внесків зонних станів при зміні **k** вказує на участь в створенні цих зон лише незв'язаних *s*-електронів галогена, про що свідчить й остовний характер дисперсії цих зон. Бачимо, що енергетичне положення цих зон незначно змінюється, залежно від структурного типу кристала. Утворення наступної в'язки зон біля мітки −5 еВ, походить вже від внесків обох іонів. Характер цих зон обумовлений зв'язуючою внутрішньомолекулярною взаємодією.

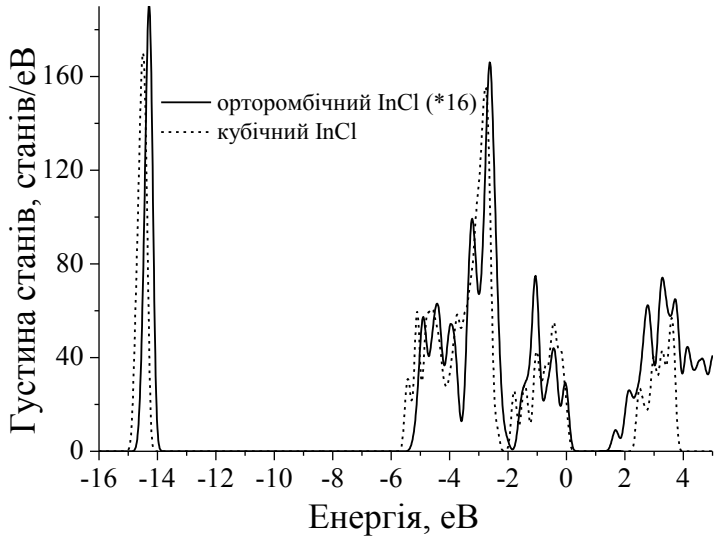



Рис. 3.9. Повна густина станів InCl у різних структурних модифікаціях.

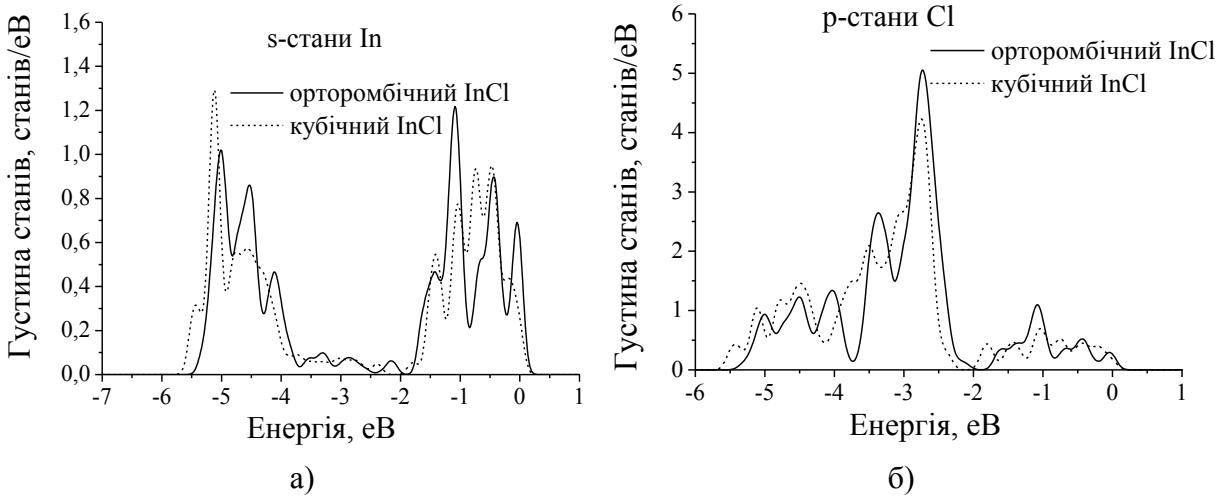



Рис. 3.10. Густина станів $N(E)$ утворена *s*-орбіталями індію (а) та *p*-орбіталями хлору (б).

Для представлень в усіх точках зони Бріллюена характерна присутність *s*-електронів металу. Характерною для цих двох зон є також взаємодія між катіонами у напрямку кристалофізичної осі *c*, яка формує міжшарові зв'язки. Третя в'язка зон в області від −2,5 до −4 еВ подібно до першої є теж практично аніонної природи. Їх формують в однаковій мірі $p_x$-, $p_y$- $p_z$-орбіталі хлору. Останні зони, які формують вершину валентного комплексу, походять від $s$-орбіталі In та $p_y$-орбіталей Cl.

Для визначення адекватних методик розрахунків електронних властивостей об'ємних кристалів ZnO проведено апробацію методики розрахунків зонно-енергетичної структури з використанням різних апроксимацій для обмінно-кореляційного потенціалу. Для цих об'єктів спочатку проведено розрахунки зонно-енергетичної структури, використовуючи в якості іонних потенціалів – ультрам'які псевдопотенціали, а для опису обмінно-кореляційного потенціалу використані наближення LDA та GGA. Для розглянутих наближень, розрахунки проведено у базисі 8194 плоских хвиль. Для визначення самоузгодженого потенціалу знадобилось виконати 12 ітераційних циклів. Після чого для визначення зонно-енергетичної діаграми $E(\mathbf{k})$ значення енергій протабульовано в 132 точках, які локалізовані на гранях та високосиметричних лініях незвідної частини зони Бріллюена (рис. 3.11).

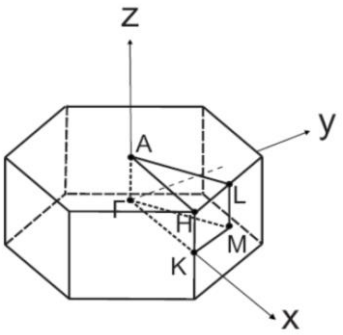



Рис. 3.11. Зона Бріллюена для просторової групи симетрії $C_{6V}^4$.

На рис. 3.12 представлено порівняння зонно-енергетичної структури кристалів ZnO для двох апроксимацій LDA та GGA. З рисунка видно, що метод GGA у параметризації PBE практично не відрізняється від апроксимації LDA, проте ширина забороненої зони зростає при переході від LDA до GGA від 0,75 до 0,81 еВ. Загальною властивістю розрахунків у межах теорії функціонала густини є заниження значення ширини забороненої зони напівпровідників, що також призводить до не точних енергій формування точкових дефектів [124]. У випадку кристалів ZnO апроксимація LDA занижує енергію 3*d* електронів Zn. *d*-стани Zn зв'язуються з *p*-станами O, які утворюють верхню частину валентної зони, штовхаючи її вгору та ефективно зменшуючи ширину забороненої зони [125].

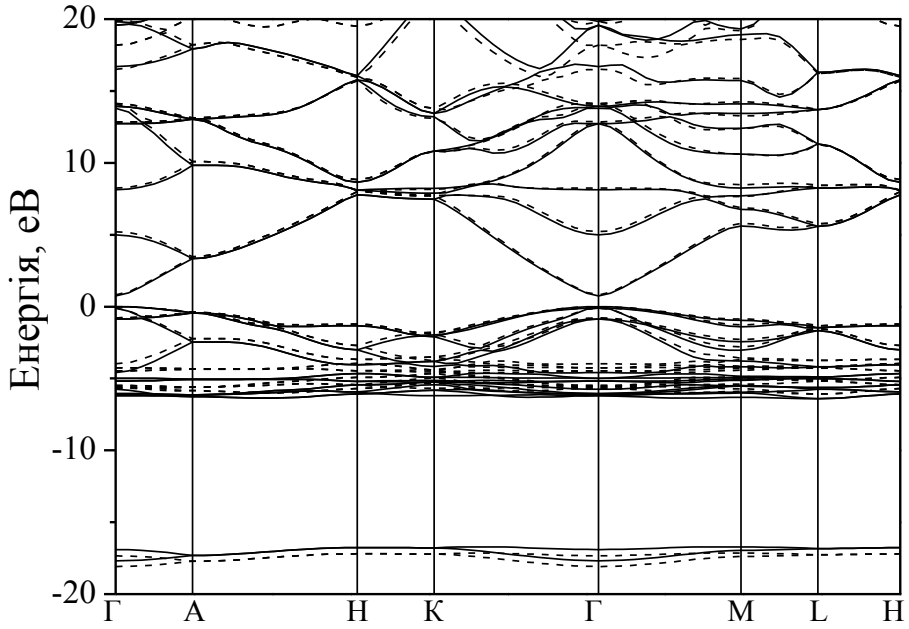



Рис. 3.12. Зонно-енергетична діаграма монокристалів ZnO з використанням різних видів обмінно-кореляційного потенціалу: LDA (суцільні лінії), GGA (пунктирні лінії).

Подолання проблеми повного зв'язування *d*-станів Zn – це включення поправки Хабарда на кулонівську взаємодію, використовуючи метод LDA+*U* [126]. LDA+*U* коригує положення *d*-зон Zn, а також впливи від максимуму валентної зони та мінімуму зони провідності [126]. Поправка *U* для 3*d*-електронів Zn (позначаємо як $U_{\mathrm{d}}$) впливає на їхні енергії та 3*d*-зони рухаються вниз, що має вплив на ширину забороненої зони [125].

З метою апробації даної теорії проведено розрахунки з використанням апроксимацій LDA+*U* та GGA+*U*. Для цих розрахунків ми розглядаємо дві величини для параметра *U*: $U_d$ для 3*d*-орбіталей Zn та $U_p$ для 2*p*-орбіталей O. В роботі [127] припускається, що для оксидних матеріалів величина $U_{p,O}$ = 7 еВ підходить для першопринципних розрахунків. Ми розглядаємо обидві величини: $U_d$ = 10 еВ для 3*d*-орбіталей Zn та $U_p$ = 7 еВ для 2*p*-орбіталей O. За вказаних параметрів $U_d$ і $U_p$, обчислена ширина енергетичної щілини об'ємного кристала ZnO становить 3,38 еВ, щовідмінно узгоджуються з експериментальними даними.

Зонно-енергетичні діаграми на основі цих наближень для монокристалів ZnO представлені на рис. 3.13 та 3.14. Результати розрахунків показують адекватне відображення зонної структури кристалів оксиду цинку незалежно від методу наближення. Проте ширина енергетичної щілини залежить від вибору апроксима-

ції. Так, у випадку використання методу розрахунків у наближенні GGA+*U* дає значення ширини забороненої зони рівне 3,38 еВ, тоді як у випадку використання апроксимації LDA+*U* отримано значення $E_g$ = 3,26 еВ. Отже, використовуючи наближення GGA+*U*, ми отримали найкращі результати щодо ширини забороненої зони, які повністю відповідають експериментальним даним для монокристалів ZnO. Тобто даний метод розрахунків долає проблему заниження ширини забороненої зони та розміщення 3*d*-зон Zn у розрахунках з перших принципів.

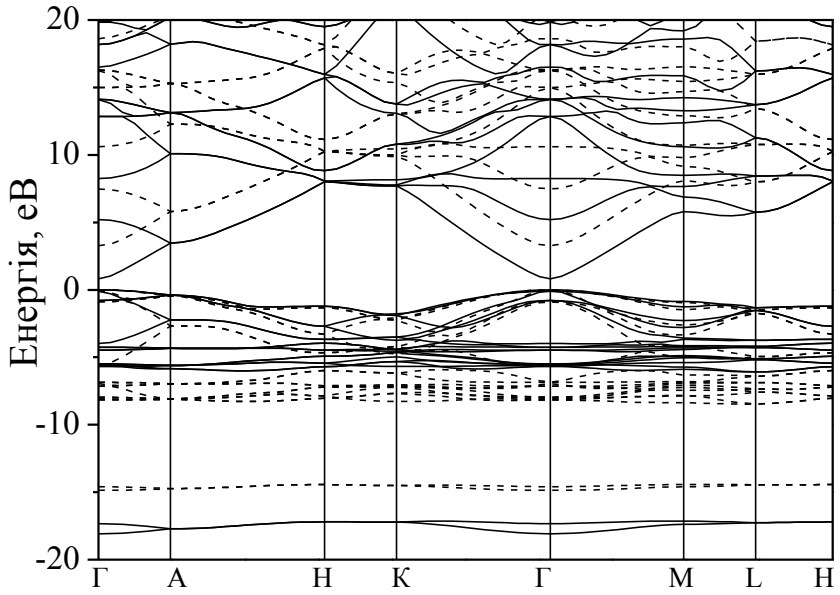



Рис. 3.13. Зонно-енергетична діаграма монокристалів ZnO з використанням різних обмінно-кореляційних потенціалів: GGA (суцільні лінії), LDA+*U* (пунктирні лінії).

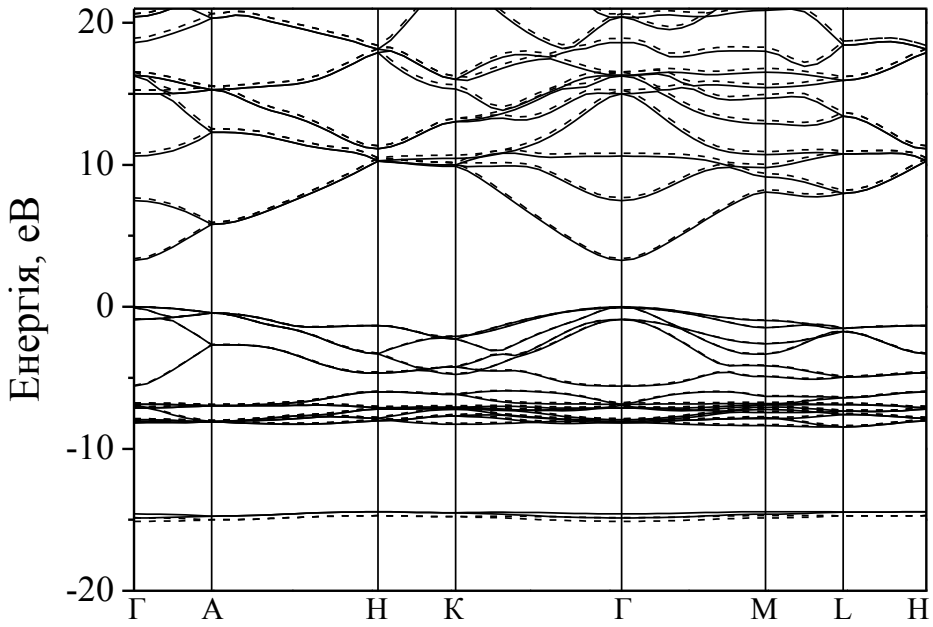



Рис. 3.14. Зонно-енергетична діаграма монокристалів ZnO з використанням різних обмінно-кореляційних потенціалів: LDA+*U* (суцільні лінії), GGA+*U* (пунктирні лінії).

Загалом зони, які створюють заборонений проміжок, відзначаються відносно слабкою дисперсією в **k**-просторі. Винятком тут є здебільшого лінії, спрямовані до точки Г. Структуру валентного комплексу проаналізуємо із розподілів повної густини станів та парціальних внесків у неї окремих орбіталей (рис. 3.15–3.16). Вершину валентної зони формують *s*-орбіталі Zn та *p*-орбіталі O. Дно зони провідності утворюється за рахунок змішування *s*-та *p*-орбіталей Zn.

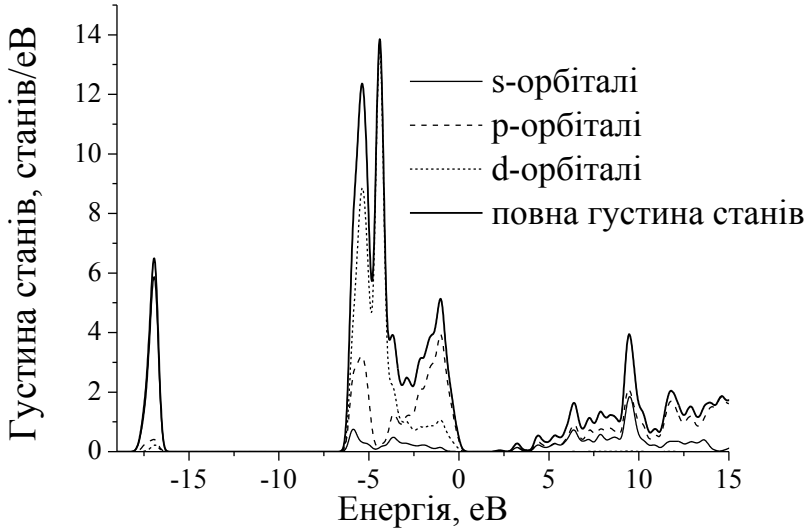



Рис. 3.15. Розподіл густини електронних станів ZnO.

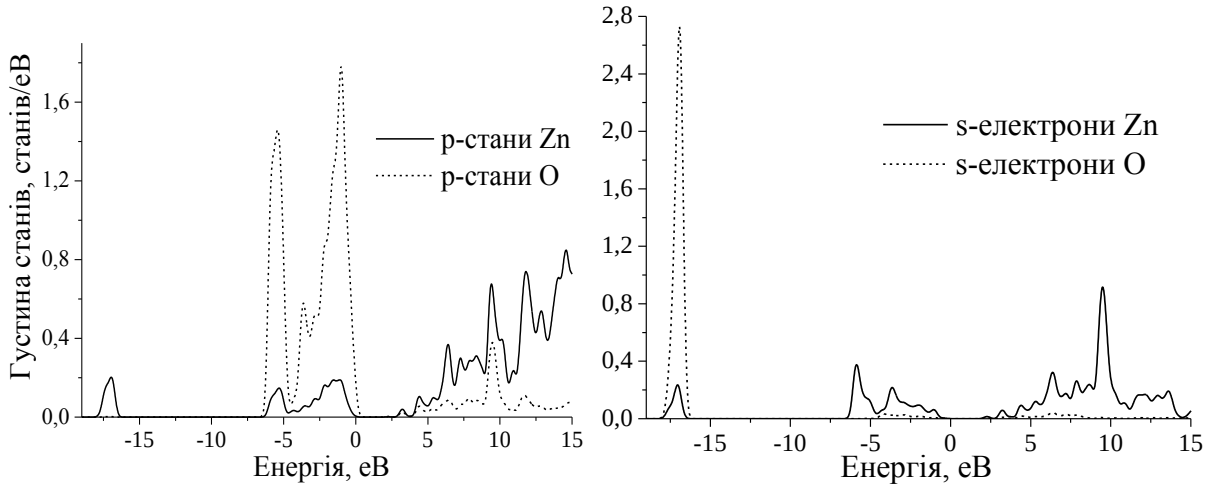



Рис. 3.16. Парціальні внески у густину станів ZnO орбіталей окремих атомів.

### 3.3 Властивості основного стану об’ємних кристалів

Шаруваті кристали моногалогенідів металів третьої групи (InI, InBr, InCl) є типовими представниками сполук з виразною анізотропією кристалічної структури та оптичних властивостей. Істотним є те, що подібні квазідвовимірні системи

схильні до виникнення різноманітних порушень трансляційної симетрії, як за рахунок виникнення дефектів, так і внаслідок цілеспрямованого зовнішнього впливу, коли розорієнтація кластерів спричиняє накладання асиметричного збурення на центросиметричну складову. Виявлення у цих сполуках низькотемпературних фазових переходів [128] робить їх привабливими об'єктами для вивчення та побудови моделей фазових переходів в сильно анізотропних середовищах.

Для того, щоб перевірити наскільки експериментальні параметри ґратки відрізняються від рівноважних, проведено оптимізацію моделі структури, яка полягає у знаходженні мінімуму повної енергії в залежності від об'єму елементарної комірки кристала. Під час оптимізації структурних параметрів кристалів в орторомбічній фазі рівноважний об'єм комірки знаходили при фіксованих експериментальних значеннях $a/b$ і $c/b$. Далі, використовуючи отриманий теоретичний об'єм комірки оптимізувались відношення параметрів ґратки $a/b$ та $c/b$.

При обчисленні повної енергії для різних об'ємів елементарної комірки проводилась релаксація позицій іонів на основі розрахованих атомних сил та визначалось інтегральне напруження комірки. Збіжність релаксаційної процедури вважалась досягнутою, коли величини сил, які діють на атоми ставали меншими 0,05 еВ/Å і об'ємне напруження було менше за 0,1 ГПа. Отримані результати (рис. 3.17) апроксимувались рівнянням стану (2.67), на основі якого отримано рівноважні величини $E_0$, $V_0$, $B_0^{'}$.

У таблиці 3.1 приведено експериментальні та розраховані значення рівноважних параметрів ґратки і позицій іонів в елементарній комірці кристалів, мінімум повної енергії $E_0$, об'єм елементарної комірки рівноважного стану $V_0$, модуль об'ємного гідростатичного стиску $B_0$ та його перша похідна по тиску $B_0'$. Розраховані значення параметрів ґратки кристалів відрізняються від експериментальних параметрів у межах 3,1 %, а позиції іонів – не більше ніж на 4,2 %. Певна переоцінка теоретично отриманих параметрів $a$, $b$ і $c$ ґратки зумовлена нехтуванням нульових коливань та завищенням величини енергії зв'язку у межах формалізму апроксимації локальної густини [129].

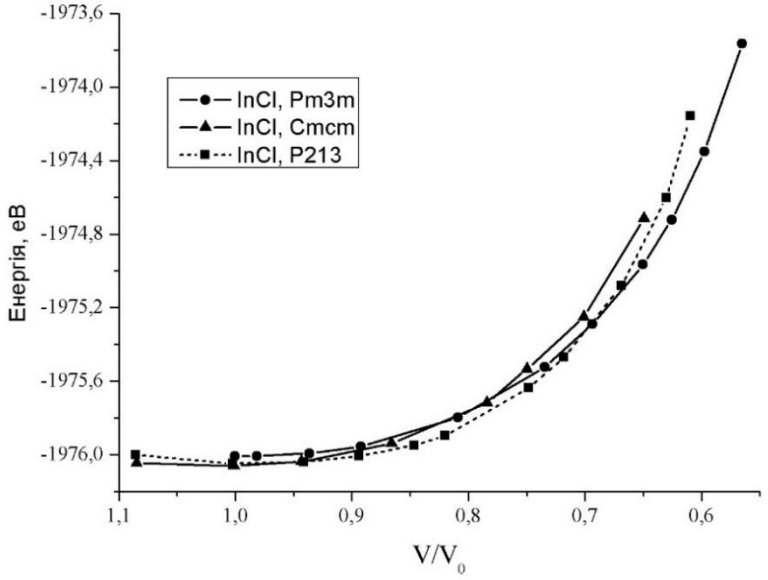



Рис. 3.17. Повна енергія з розрахунку на одну формульну одиницю кристалів InCl у трьох структурних типах.

Таблиця 3.1.

Експериментальні та теоретичні рівноважні структурні параметри кристалів в орторомбічній фазі

| Кристал | InI | | InCl | | TlI | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Експер. | Теор. | Експер. | Теор. | Експер. | Теор. |
| *a*, Å | 4,75 | 4,815 | 4,242 | 4,242 | 4,57 | 4,66 |
| *b*, Å | 12,76 | 12,811 | 12,32 | 12,320 | 12,92 | 12,99 |
| *c*, Å | 4,91 | 4,921 | 4,689 | 4,689 | 5,24 | 5,31 |
| *y/b* (In, Tl) | 0,40 | 0,407 | 0,388 | 0,112 | 0,37 | 0,375 |
| *y/b* (I, Cl) | 0,14 | 0,147 | 0,155 | 0,155 | 0,11 | 0,121 |
| Об'єм примітивної комірки ($V_0$,Å$^3$) | 148,80 | 151,77 | 122,53 | 245,05 | 154,7 | 160,7 |
| $E_0$, еВ | - | −3765,0 | - | −3952,1 | - | −3400,12 |
| $B_0$, ГПа | - | 21,2 | - | 26,30 | - | 20,9 |
| $B_0^{'}$, ГПа | - | 6,7 | - | 9,6 | - | 7,6 |

На рис. 3.18 зображено залежність теоретичних параметрів ґратки орторомбічного InCl від прикладеного зовнішнього гідростатичного тиску. Варто відзначити добре узгодження отриманих структурних параметрів із експериментальними даними [130]. Зміна параметрів ґратки InCl зі зростанням тиску є анізотропною. Кристалічна структура є більш стисливою у *(b,c)*-площині, яка містить катіонні ланцюжки In–In.

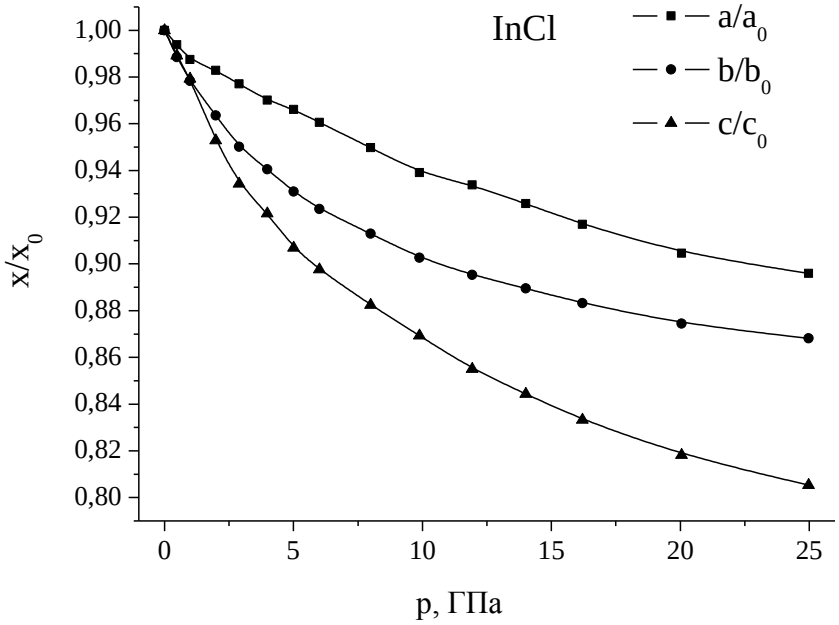



Рис. 3.18. Залежність відносних параметрів ґратки InCl від тиску.

Для вивчення можливості структурних переходів обчислено також залежності повних енергій кристалів InCl, InI, InBr, та TlI від об'єму елементарної комірки у кубічному структурному типі CsCl. Для кристала InI структура TlI-типу стає менш стабільною ніж CsCl-типу при значенні $V/V_0$=0,65, тобто при тиску 19 ГПа. Подібне спостерігається в кристалі InBr, в якому проте значення тиску структурного переходу є значно меншим (3,2 ГПа, тобто $V/V_0$=0,73). Ці значення добре узгоджуються з експериментальними даними тиску переходу у високосиметричну фазу: 3,5 ГПа [131]. Для орторомбічного TlI перехід у структурний тип CsCl відбувається при тиску 0,5 ГПа ($V/V_0$=0,91), що узгоджується із експериментом [132].

Із рис. 3.18 бачимо, що для кристалів InCl характерними є два структурні переходи: перший перехід відбувається із деформованої кубічної фази (група симетрії $P2_13$) у структуру TlI-типу (група симетрії *Cmcm*) при значенні $V/V_0$=0,94, тобто при тиску 0,7 ГПа; другий перехід – у високосиметричну фазу CsCl при тиску 14,5 ГПа ($V/V_0$=0,7).

На основі отриманих структурних параметрів ґратки при різних тисках проведено вивчення баричних змін зонно-енергетичного спектра кристалів InI, InCl, InBr, TlI. Виявлено, що внаслідок зближення іонів при деформації ґратки зростає дисперсія електронних зон у **k**-просторі та зменшується ширина забороненої щілини. При тиску 16 ГПа (рис. 3.19) вздовж високосиметричних ліній зони Бріллюена T→Y та Γ→Z, які характеризують взаємодії вздовж *c*-осі кристала,

незаповнені $p_z$-стани In у зоні провідності змішуються зі станами найвищої валентної зони, що походять від *s*-орбіталей In.

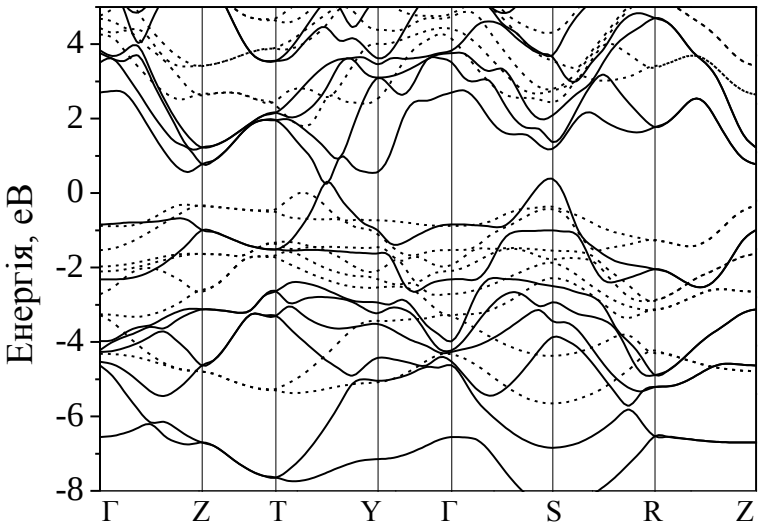
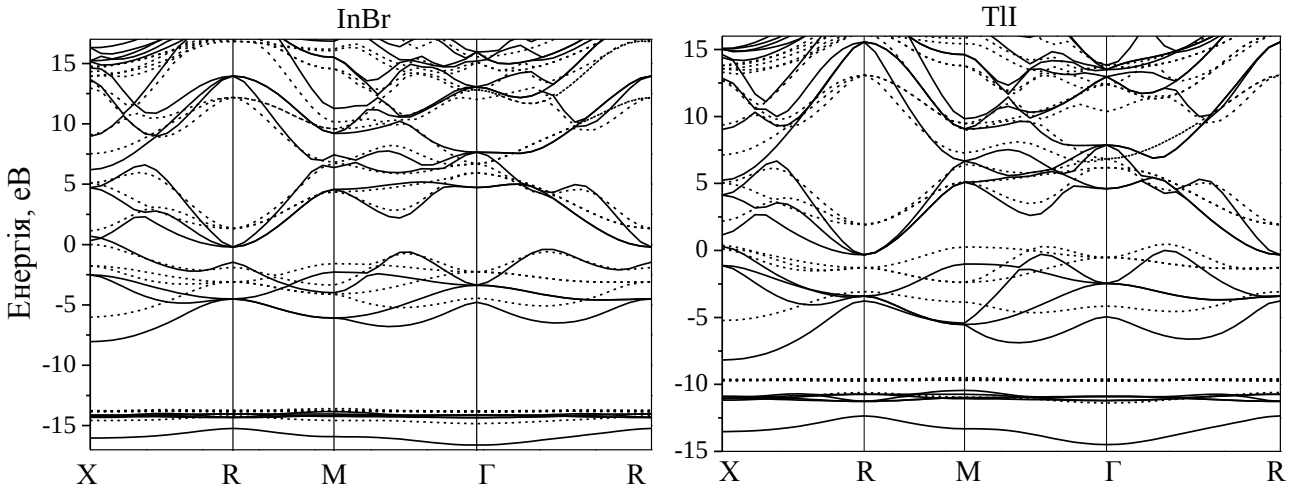



Рис. 3.19. Зонно-енергетична діаграма InI під тиском: а) 0 ГПа (пунктирні лінії), б) 16 ГПа (суцільні лінії).

Така взаємодія приводить до зникнення прямої $E_g$ на лінії T→Y, тобто металізації зв'язків In–In вздовж кристалічної осі *c*. Величина $E_g$ зменшується одночасно зі скороченням міжкатіонної відстані, що вказує на визначальну роль $5s^2$-орбіталі індію у фазовому переході кристала у металічний стан [133]. Ці міркування підтверджуються розрахунками енергетичних параметрів одномірних зигзагоподібних ланцюжків, сформованих молекулами InI. Вектор трансляції у такій модельній структурі відповідає параметру *c* ґратки тривимірного кристала. Дослідження показали, що зростання *sp*-гібридизації орбіталей In приводить до сильних зв'язуючих взаємодій і перетину валентної зони та зони провідності при тиску 15 ГПа. Однак у реальній структурі кристала присутні також додаткові взаємодії катіона з аніонами, що формують тригональну призму.

Скорочення міжкатіонних віддалей приводить до сильнішої взаємодії між станами In (5*s*)/In (5*p*) і I (5*p*) і, отже, до подальшого зростання зв'язуючої взаємодії між катіонами. Цей ефект є достатньо сильним, щоб компенсувати невигідну електростатичну та структурну ситуацію, яка виникає зі зростанням зовнішнього тиску, і тому, лише при дуже високому тиску, відбувається фазовий перехід кристалу InI із низькосиметричного типу TlI у високосиметричний структурний тип CsCl. Граничне значення тиску фазового структурного переходу – 19 ГПа. Отже, перехід InI у металічний стан передує фазовому переходу у структуру CsCl-типу.

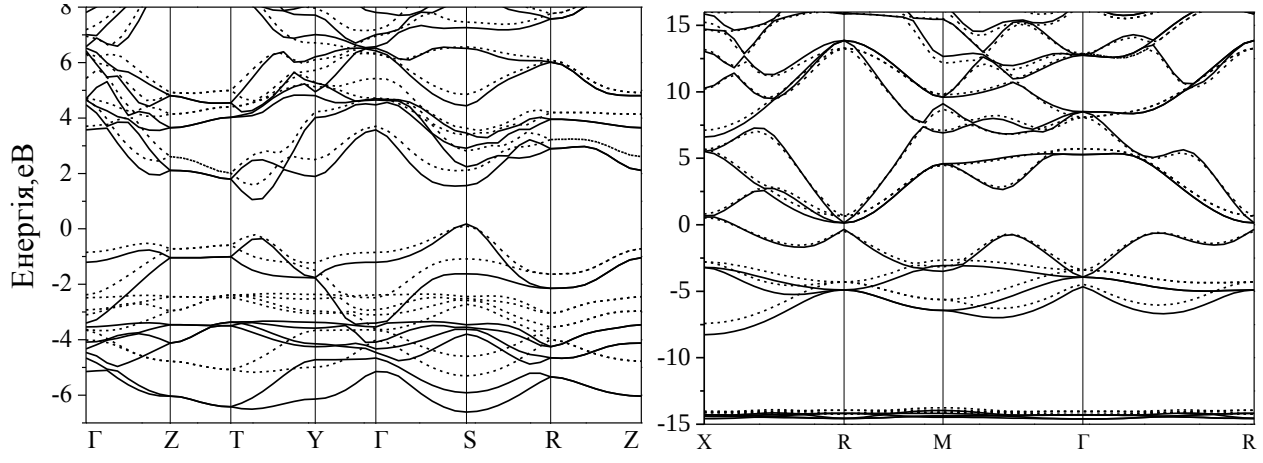



а) б)

Рис. 3.20. Зонно-енергетичні діаграми InBr (а) та TlI (б) у структурі CsCl-типу під тиском: а) 3,2 ГПа (пунктирні лінії), 6,5 ГПа (суцільні лінії); б) 0,5 ГПа (пунктирні лінії), 14 ГПа (суцільні лінії).

На рис. 3.20 приведено розраховані зонно-енергетичні діаграми InBr та TlI у кубічній структурі після фазового переходу. Із розгляду діаграм випливає, на відміну від InI, у кристалах InBr і TlI перехід у металічний стан відбувається після фазового переходу у структурний тип CsCl. Граничні тиски переходів у металічний стан становлять для InBr 6,5 ГПа, а для TlI – 14 ГПа.

На рис. 3.21 представлено зміну зонної діаграми кристала InCl в орторомбічній фазі TlI –типу під впливом тиску. Пряма і непряма енергетичні щілини зменшуються при зростанні тиску.




а) б)

Рис. 3.21. Зонно-енергетичні діаграми InCl: а) в орторомбічній фазі під тиском: 0,7 ГПа (пунктирні лінії), 6,5 ГПа (суцільні лінії); б) в кубічній фазі CsCl-типу під тиском: 14,5 ГПа (пунктирні лінії), 17,5 ГПа (суцільні лінії).

Перехід у металічний стан для кристалів InCl відбувається вже у високосиметричній фазі CsCl-типу (у цю фазу InCl переходить при тиску 14,5 ГПа). Тиск переходу в металічний стан становить 17,5 ГПа (рис. 3.21 б) [129].

Згідно з апробованою на кристалах групи $A^3B^7$ методикою проведено дослідження структурних властивостей об'ємних кристалів ZnO у структурі в'юрциту. На рис. 3.22 приведено залежність повної енергії для різних об'ємів елементарної комірки кристала отриманої із оптимізаційних обчислень.

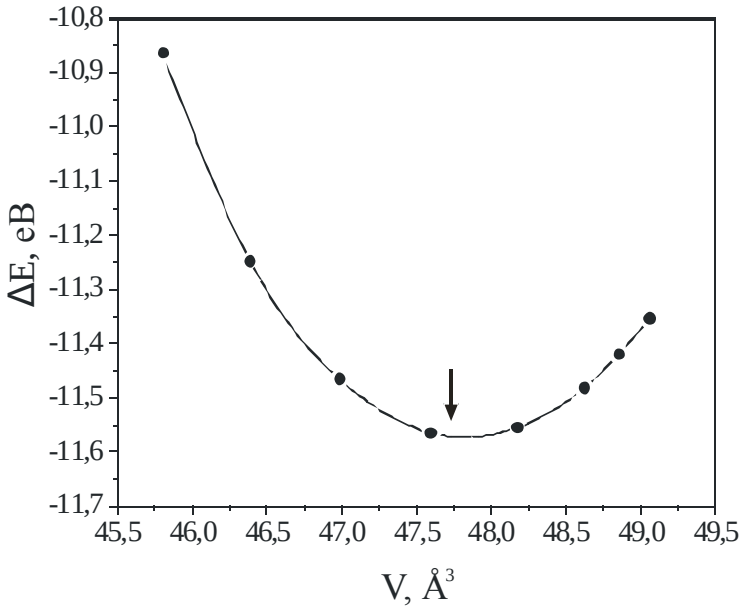



Рис. 3.22. Залежність повної енергії від об'єму елементарної комірки ZnO. Стрілкою показано експериментальне значення об'єму комірки [135]. $\Delta E=E+4300$.

У таблиці 3.2 приведено експериментальні та розраховані значення рівноважних параметрів ґратки і позицій іонів в елементарній комірці ZnO.

Таблиця. 3.2.

Експериментальні та теоретичні рівноважні структурні параметри кристалів ZnO

| *a*, Å | *c*, Å | *c/a* | *u* | |
|---|---|---|---|---|
| 3,2496 | 5,2042 | 1,6018 | 0,3819 | експеримент [134] |
| 3,2501 | 5,2071 | 1,6021 | 0,3817 | експеримент [135] |
| 3,2475 | 5,2075 | 1,6035 | | експеримент [136] |
| 3,286 | 5,241 | 1,595 | 0,383 | Теоретичні розрахунки [137] |
| 3,2712 | 5,234 | 1,600 | 0,3828 | Наші теоретичні розрахунки |

Розраховані значення параметрів ґратки кристалів відрізняються від експериментальних параметрів у межах 0,5%, а позиції іонів відрізняються від відповідних експериментальних даних не більше ніж на 1 %.

### 3.4 Оптичні властивості кристалів ZnO

Аналіз зв'язку міжзонних переходів з їхнім оптичним відгуком оптимально проводити шляхом порівняння експериментальної та теоретичної спектральних залежностей уявної частини діелектричної проникності $\varepsilon_2$. Обчислені за результатами зонно-енергетичного розрахунку, залежності $\varepsilon_2$ демонструють (рис. 3.23) незначну анізотропію, яка знаходить своє підтвердження при порівнянні з експериментальними даними [138] для двох поляризацій світла: $E \| c$ і $E \perp c$.

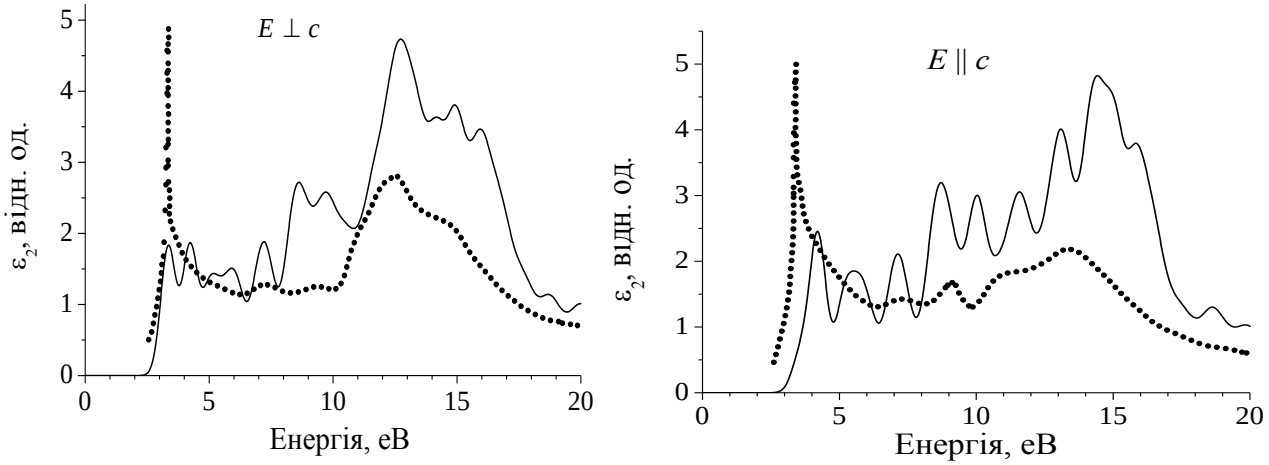



Рис. 3.23. Уявна $\varepsilon_2$ частина діелектричної проникності для поляризації світла $E \perp c$ та $E \| c$: суцільна лінія –розрахований спектр; точки – експериментальні дані [138].

Усі основні піки, які спостерігаються на експериментальних спектрах, задовільно відтворюються у теоретичних спектрах. Отримані результати добре узгоджуються із попередніми розрахунками [139]. Певні неузгодження у спектрах виникають за рахунок завищених значень матричних елементів оптичних міжзонних переходів, ефектів локального поля. Крім того, при розрахунку уявної частини діелектричної проникності, враховуються оптичні переходи із заповнених станів валентної зони на незаповнені стани зони провідності для фіксованого вектора **k**.

Розглянуті залежності оптичних констант кристалів ZnO можна розділити на три головні групи піків, локалізованих у наступних спектральних областях: 3,1–3,4 еВ, 7–10 еВ, 10–15 еВ. Піки при 3,37 еВ для поляризації $E \perp c$ та 3,43 еВ для $E \| c$ у спектрах $\varepsilon_2$ та відбивання $R$ (рис. 3.24) пов'язуємо із переходами в області краю фундаментального поглинання. Енергетична різниця між цими двома піками співпадає із енергетичними відстанями між структурами A, B (для $E \perp$

*c*) і C (для *E*||*c*), які формують вершину валетної зони кристалів ZnO (див. п. 1.2).

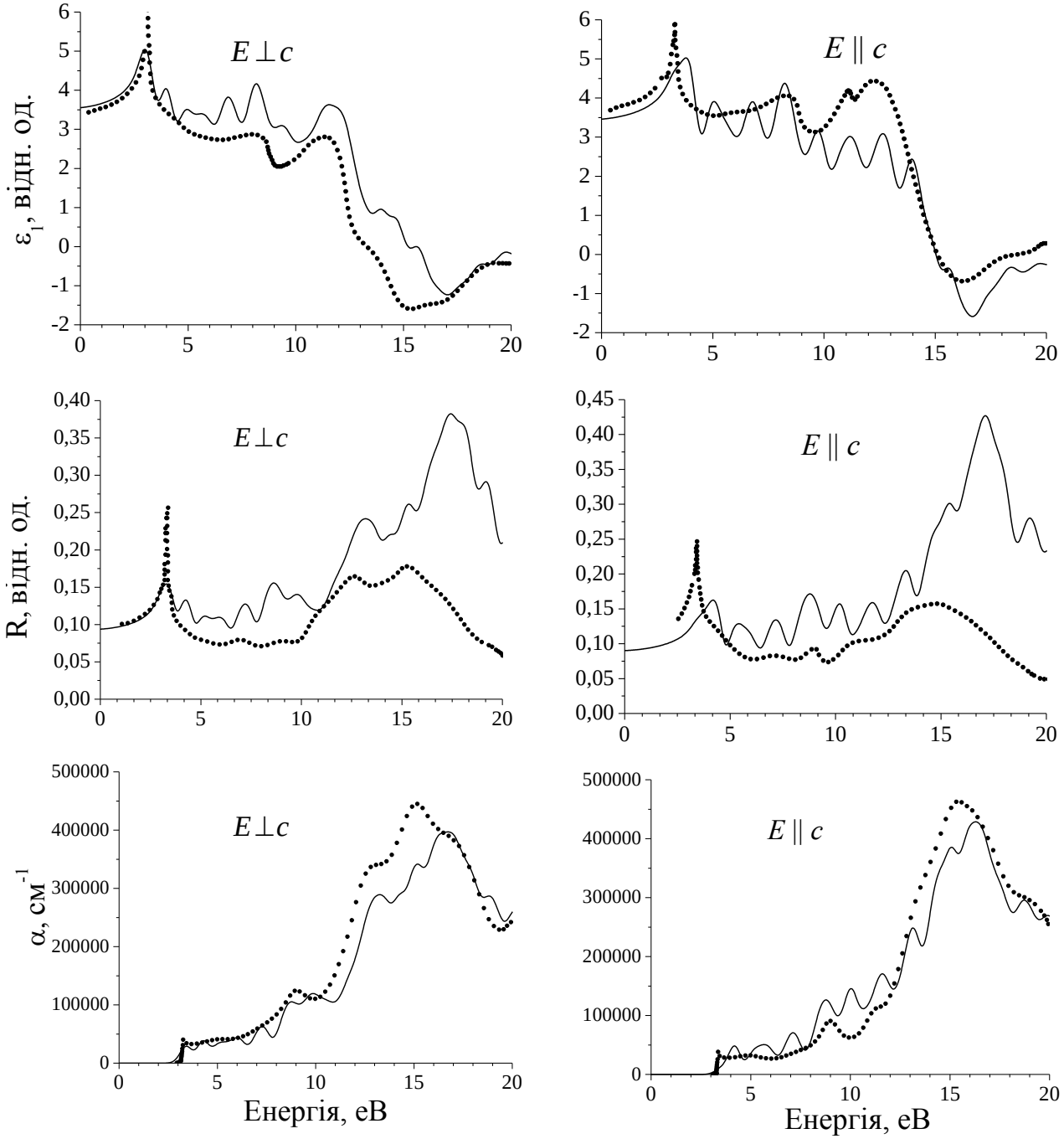



Рис. 3.24. Спектри дійсної $\varepsilon_1$ частини діелектричної проникності, відбивання *R* та поглинання $\alpha$ об'ємних кристалів ZnO для двох поляризацій світла: суцільна лінія – розрахований спектр; точки – експериментальні дані [138].

## 3.5 Структурні та електронні властивості неорганічних наноструктур

Наноструктури на основі напівпровідникових матеріалів привертають увагу дослідників завдяки їхньому високому технологічному потенціалу.

Унікальні властивості наноматеріалів, які є наслідками великої площі

активної поверхні та квантово-розмірних ефектів, відіграють важливу роль у розвитку нанотехніки.

### 3.5.1 Електронний спектр вуглецевих нанотрубок

З метою вибору адекватних методик для теоретичного дослідження структури електронного спектра 1D-наноструктур, зокрема нанотрубок оксиду цинку, проведено розрахунки розподілів густини станів вуглецевих нанотрубок із використанням ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербільта та узагальненої градієнтної апроксимації (GGA) для опису обмінно-кореляційного потенціалу. Отримані результати порівнюються з літературними даними.

Згортання фрагмента графіту в нанотрубку створює напруження в шестикутниках. Це впливає на властивості нанотрубки, які можуть залежати як від діаметра трубки, так і від її хіральності. Відомо, що в залежності від діаметра та хіральності, які визначаються хіральним вектором *(n,m),* де *n* і *m* цілі числа, одношарові нанотрубки можуть проявляти або напівпровідникові (тип *(n,m),* де *n, m* – різні цілі числа), або металічні властивості (тип (*n; n*) або (*n; m*), $n - m = 3q$, *q* – ціле число).

У даному пункті проводимо комп'ютерне моделювання для підтвердження цих фактів шляхом першопринципних розрахунків електронної структури нанотрубок різних типів, зокрема, (5,5) типу "крісло" та (7,0) типу "зигзаг".

Одне кільце нанотрубки типу (5,5) містить 20 атомів вуглецю. Обчислення проводились для нанотрубок трьох довжин, які містили 1, 2 та 4 кільця, відповідно. Розрахунки виконано у базисі 8146 плоских хвиль (гранична кінетична енергія $E_{cut} = 0,5G_{\max}^2 = 240\,\text{еВ}$.

Графіки розподілів густини станів для трубок (5,5) різної довжини представлені на рис. 3.25. Інтенсивні піки на графіках функції густини станів поблизу енергетичної мітки, яка відповідає положенню рівня Фермі вказують на те, що дані молекулярні структури є металами. Першопринципні розрахунки – це розрахунки енергетичного спектру модельного об'єкту, який знаходиться при 0 К. Як прийнято для таких розрахунків, в цій роботі рівень Фермі знаходиться

поблизу енергетичної відмітки 0 еВ і співпадає з вершиною валентної зони.

Порівнюючи отримані розподіли для трубок різної довжини (рис. 3.25) бачимо, що розподіл і положення піків функції густини станів не змінюються, а зростають лише їхні інтенсивності. Отже, можна зробити висновок, що для теоретичного дослідження електронних властивостей вуглецевих нанотрубок типу (5,5) можна обмежитись розглядом кількох структурних кілець. Така можливість значно зменшує затрати часу машинних обчислень, не зменшуючи при цьому точності та адекватності зонного моделювання наноструктур.

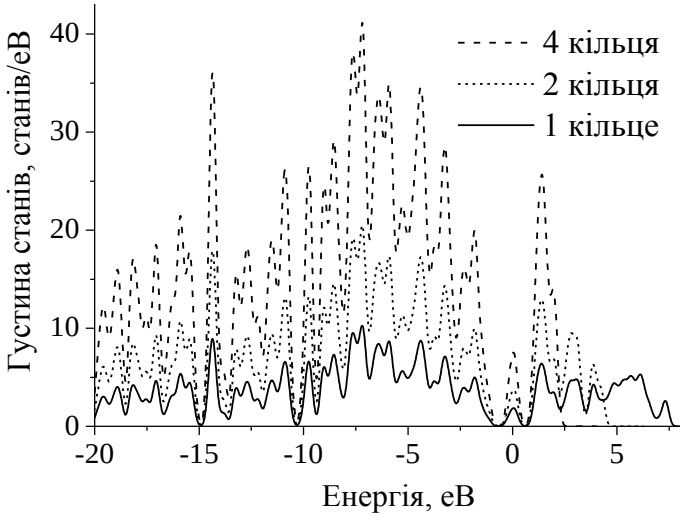



Рис. 3.25. Розподіл функції густини станів для нанотрубок (5,5) різної довжини.

На рис. 3.26 вздовж високосиметричних ліній зони Бріллюена представлено зонну діаграму нанотрубки (5,5). Із зонної діаграми бачимо, що зона провідності та валентна зона перетинаються в певних точках у зоні Бріллюена на лініях F(0,0,5,0)→Q(0,0,5,0,5) та Z(0,0,0,5)→Γ(0,0,0). Це в свою чергу підтверджує передбачення, що даній структурі властивий металічний зв’язок.

Одне кільце нанотрубки типу “зигзаг” (7,0) містить 28 атомів вуглецю. Обчислення проводились аналогічно до нанотрубок (5,5) для трьох довжин, які містили 1, 2 та 4 кільця, відповідно. Розподіли густини станів для трубок (7,0) різної довжини представлені на рис. 3.27. Теорія та експериментальні дослідження показують, що хіральні нанотрубки типу (7,0) є напівпровідниками. Аналіз розподілу функції густини станів для нанотрубки одиничної довжини вказує на протилежне – бачимо виразну присутність заповнених електронних станів на рівні Фермі. Проте, вже для довших нанотрубок (7,0) розрахунок густини станів (рис. 3.27) підтверджує існування забороненої зони в розподілі

електронних станів, тобто напівпровідникові властивості даної молекулярної структури.

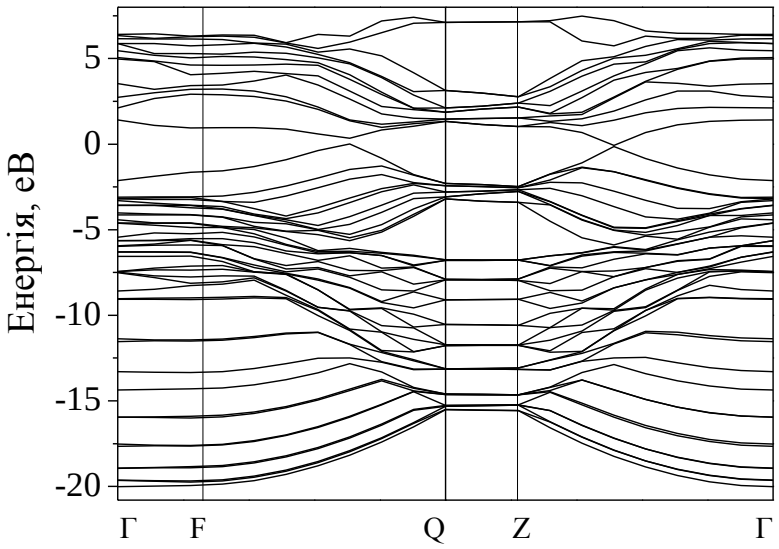



Рис.3.26. Зонна діаграма нанотрубки (5,5) типу „крісло”.

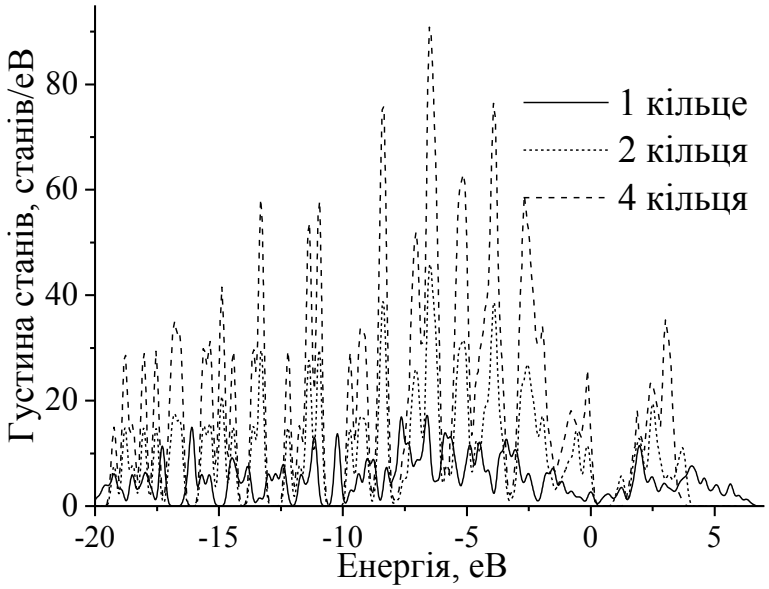



Рис. 3.27. Густина станів для нанотрубок (7,0) різної довжини.

Порівнюючи результати розрахунків для різної довжини вуглецевих нанотрубок, бачимо, що зі зростанням довжини нанотрубки ширина забороненої зони зростає, змінюється відносна інтенсивність піків та розподіл станів, особливо для вершини валентної зони та дна зони провідності. На основі цих результатів можна зробити висновок, що для знаходження оптимальних вихідних параметрів розрахунків для адекватного опису електронних властивостей напівпровідникових нанотрубок потрібно для кожної системи проводити дослідження залежності обчислювальних параметрів від довжини нанотрубки.

### 3.5.2 Вплив дефектів на електронну структуру напівпровідникових вуглецевих нанотрубок

Для вивчення зміни властивостей вуглецевих нанотрубок під впливом дефектів у графітовій структурі проведено розрахунки електронної структури ідеальної нанотрубки (14,0) (рис. 3.28) і нанотрубки з рядом дефектів (дефект Стоуна–Велса, подвійна вакансія у вуглецевій сітці (2V дефект), ad dimmer дефект (вбудовування двох додаткових вуглецевих атомів у вуглецеву сітку), і дефекти 2OH та 2H (насичення одного з подвійних вуглецевих зв'язків групами OH та H)).

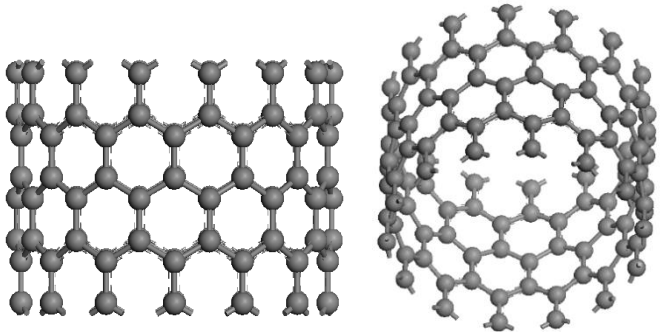


Рис. 3.28. Модель вуглецевої нанотрубки (14,0) типу "зигзаг".

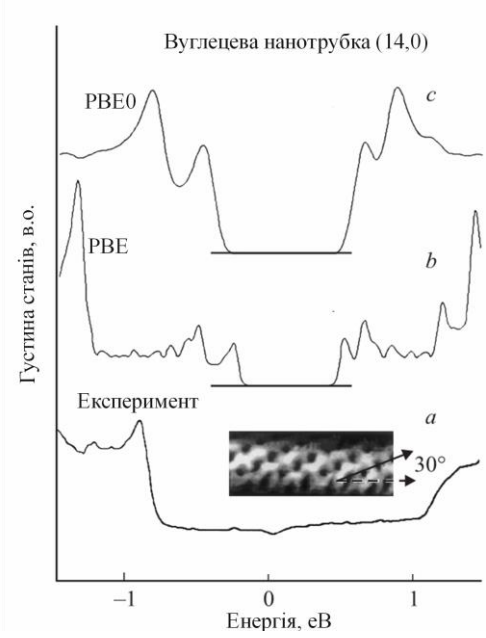



Рис. 3.29. Експериментальні СТС спектри [141] (а) і теоретичні PBE (б) і PBE0 (в) густини станів вуглецевої нанотрубки (14,0). На вставці наведене зображення цієї структури, отримане скануючим тунельним мікроскопом [143].

Усі розрахунки проводилися з використанням наближення GGA (PBE) [103] і зонного підходу. Для коректного опису електронної структури ізольованих дефектів довжина елементарних комірок становила 20 Å. Оптимізація геометрії дефектних структур проводилася методом аналітичного градієнта ППЕ. Кількість атомів в елементарній комірці варіювалася від 226 для дефектів 2H і 2OH до 334 для 2V дефекту. Електронна структура ідеальної нанотрубки (14,0) розраховувалася із використанням функціоналу PBE і гібридного функціоналу PBE0 [140], особливістю якого є підмішування до чистого потенціалу PBE – 25% точного Хартрі–Фоківського обміну, що дозволяє більш точно враховувати електронні кореляції в системі.

На рис. 3.29 наведені експериментальні

спектри скануючої тунельної спектроскопії (СТС) ((а), [141]) і теоретична густина електронних станів, отримана з використанням потенціалів PBE (б) і PBE0 (в) для ідеальної нанотрубки (14,0). Як видно з рис. 3.29 а, експериментальні спектри демонструють металевий тип провідності, що не відповідає теоретичному прогнозу. На відмінну від експериментального спектру, теоретичні густини станів, отримані і з використанням PBE та PBE0 потенціалів, відповідають попереднім теоретичним результатам [142], і характеризуються наявністю $E_g$ близько 1 еВ.

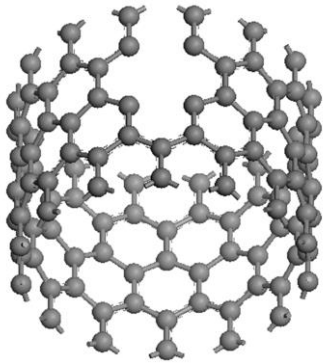


Рис. 3.30. Нанотрубка (14,0) із 2V дефектом.

Розгляд нанотрубки (14,0) із 2V дефектом (рис. 3.30) дає результати збіжні з експериментом. На розподілі густини станів (рис. 3.31) чітко видно появу дефектного рівня у забороненій зоні нанотрубки. Отже, такий підхід дозволяє кількісно описати експериментальну густину станів, отриману в роботі [143] для нанотрубки (14,0). Розгляд інших видів дефектів у вуглецевій структурі приводить до виникнення додаткових станів у забороненій зоні. У всіх випадках добре описуються основні особливості експериментальних густин станів з енергіями −0,9 і −1,4 еВ. Структура із дефектом Стоуна–Велса демонструє густину станів із присутністю забороненої щілини, всі інші дефекти формують густину станів металічного типу.

Рис. 3.31. Розподіл густини станів у вуглецевій нанотрубці (14,0) із 2V дефектом.

Описані вище розрахунки демонструють високу якість результатів, що отримуються для дефектних вуглецевих наноструктур, що в свою чергу дозволяє сподіватися на якісний опис електронної структури наноструктур на основі ZnO.

## Висновки з розділу 3

1. Проведено апробацію методики розрахунків електронної енергетичної структури та дослідження структурних властивостей об'ємних кристалів на прикладі квазідвомірних шаруватих представників галогенідів індію і талію. Встановлено зонно-енергетичну діаграму кристалів InCl у різних структурних модифікаціях. Проведено аналіз розподілів повної густини станів та електронної густини. Встановлено рівноважні структурні параметри кристалів групи $A^3B^7$ в орторомбічній фазі та проведено вивчення баричних змін їхнього зонно-енергетичного спектра.

2. На основі проведеного аналізу результатів розрахунків із використанням різних функціоналів електронної густини у гамільтоніані системи для подальших досліджень параметрів електронного спектру структур ZnO вибрано ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта для опису йонних потенціалів та узагальнену градієнтну апроксимацію з поправкою Хабарда (GGA+*U*) для опису потенціалу електрон-електронної взаємодії.

3. Проведено самоузгоджені розрахунки повної енергії, рівноважних структурних параметрів і атомних характеристик кристалів ZnO. Отримані теоретичні рівноважні параметри ґратки та йонні позиції в елементарній комірці задовільно корелюють із експериментальними даними. Використовуючи рівноважні параметри ґратки, визначено зонно-енергетичну діаграму кристалів ZnO. Розгляд розподілу густини станів дозволив встановити генетичне походження зон валентної зони та дна зони провідності досліджуваної сполуки.

4. На основі електронних хвильових функцій блохівського типу, отриманих за результатами самоузгоджених розрахунків зонної структури, обчислено міжзонні матричні елементи дипольного моменту та енергетичні залежності $\varepsilon_2$ для різної поляризації світла кристалів ZnO.

5. Встановлено оптимальні параметри розрахунків, які забезпечують точність та адекватність зонного моделювання наноструктур на основі ZnO. Обчислено густину електронних станів ідеальних і ряду можливих дефектних структур вуглецевих нанотрубок. Показано, що введення дефектів в ідеальну структуру нанотрубки дозволяє достовірно описати існуючі експериментальні дані з електронної структури нанотрубки.

# РОЗДІЛ 4
# ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА, ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ 2D НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ZnO

В даному розділі представлено першопринципні розрахунки зонно-енергетичної структури, а також оптичні та адсорбційні властивості найбільш типових 2D наноструктур на основі оксиду цинку: тонких плівок та моношарів ZnO. В результаті розрахунків очікуємо, що ця робота може запропонувати теоретичну основу для постановки експериментів та застосування поверхонь ZnO.

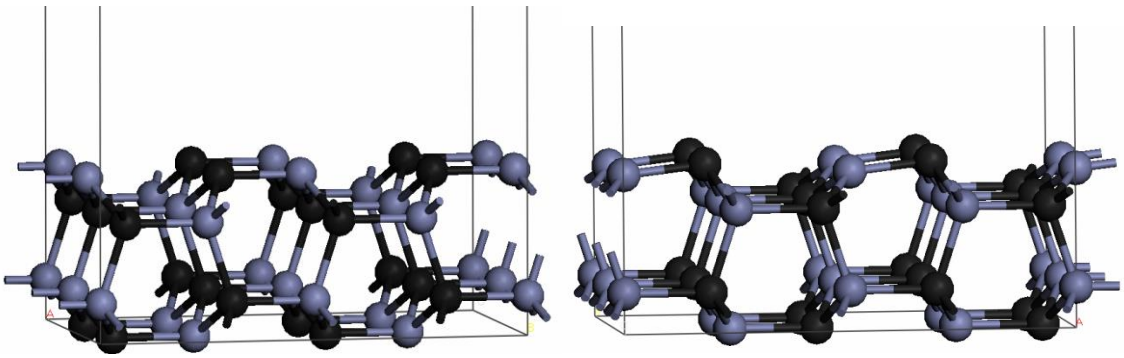
## 4.1 Електронна структура тонких плівок ZnO

У даному пункті ми розглядаємо плівки із активними неполярною $(10\bar{1}0)$ та полярною (0001) поверхнями ZnO. Для наших розрахунків ми використовували модель триперіодичної пластини. Ширина вакуумної щілини над поверхнею становила 15 Å. Критерієм збіжності ітераційної процедури самоузгодження, тобто різниці електронних енергій на послідовних кроках встановлено величину $2\cdot10^{-6}$ еВ. Квазіостовні $3d$-орбіталі атомів цинку розглядались як стани валентної зони. Аналіз заселеностей електронних орбіталей та, відповідно, перенесення заряду проводились за методом Маллікена. Вибір даної схеми надзвичайно корисний при порівнянні тенденцій в результатах розрахунків, виконаних з використанням аналогічних моделей.

Ідеальна неполярна поверхня $(10\bar{1}0)$, перпендикулярна до осі *c*, складається з димера Zn–O з нейтральним зарядом, що служить критерієм її стабільності. Модель тонкої плівки, являла собою 4 шари ZnO, у якій два верхні шари відображали поверхню, а два нижні – шари об'ємного кристала. На рис. 4.1 а зображено структуру поверхні $(10\bar{1}0)$ до оптимізації геометрії, а на рис. 4.1 б – після. В результаті релаксації атоми Zn опускаються всередину поверхні на 0,4 Å, що узгоджується із попередніми дослідженнями [144].

Величина релаксації може бути визначена комбінацією між гібридизацією

атомних орбіталей та ефектів перенесення заряду. Завдяки існуванню вільних зв'язків Zn та O на поверхні, поверхневі атомні орбіталі рекомбінують відповідно до принципу найнижчої енергії. Поверхневі іони $Zn^{2+}$ регібридизовані від тетраедральних $sp^3$-конфігурацій до планарних $sp^2$-конфігурацій та рухаються всередину. Регібридизація орбіталей $O^{2-}$ прямує в напрямку *p*-зв'язків до сусідніх атомів, які релаксують назовні і приводить до нахилу поверхневих зв'язків Zn–O. Одночасно, електронегативність атома O є більшою, ніж атома Zn, що забезпечує перенесення заряду від вільних зв'язків Zn до вільних зв'язків O, яке результує у сильних електростатичних взаємодіях та зменшенні довжини поверхневих зв'язків.



а) б)

Рис. 4.1. Неполярна поверхня $(10\bar{1}0)$ моделі плівки ZnO (темні і світлі кульки – атоми O та Zn, відповідно): а) неоптимізована поверхня; б) поверхня після оптимізації.

На рис. 4.2 а наведено зонну діаграму чистої неполярної поверхні ZnO $(10\bar{1}0)$, розраховану вздовж високосиметричних ліній поверхневої зони Бріллюена (рис.4.2в). Пряма заборонена щілина знаходиться у т. Г зони Бріллюена. Після перебудови поверхні повна енергія системи зменшується, частка електронної густини $\Delta q = 0{,}034e_0$ ($e_0$ – елементарний заряд) переходить із поверхні в об'єм кристала. Це приводить до зростання ширини забороненої зони ($E_g$) у порівнянні з об'ємним кристалом до значення 1,02 еВ для розглядуваної моделі поверхні $(10\bar{1}0)$ і створює потенціальний бар'єр, який обмежує рух електронів.

Отримане значення $E_g$ для неполярної поверхні ZnO менше за експериментальне значення ширини забороненої зони. Проте таке заниження $E_g$ не має впливу на аналіз електронної структури у подальшій роботі, оскільки ми будемо, зокрема, порівнювати різниці енергій чистої поверхні ZnO і поверхні з адсорбованими молекулами газів, використовуючи при цьому той самий метод розрахунків.

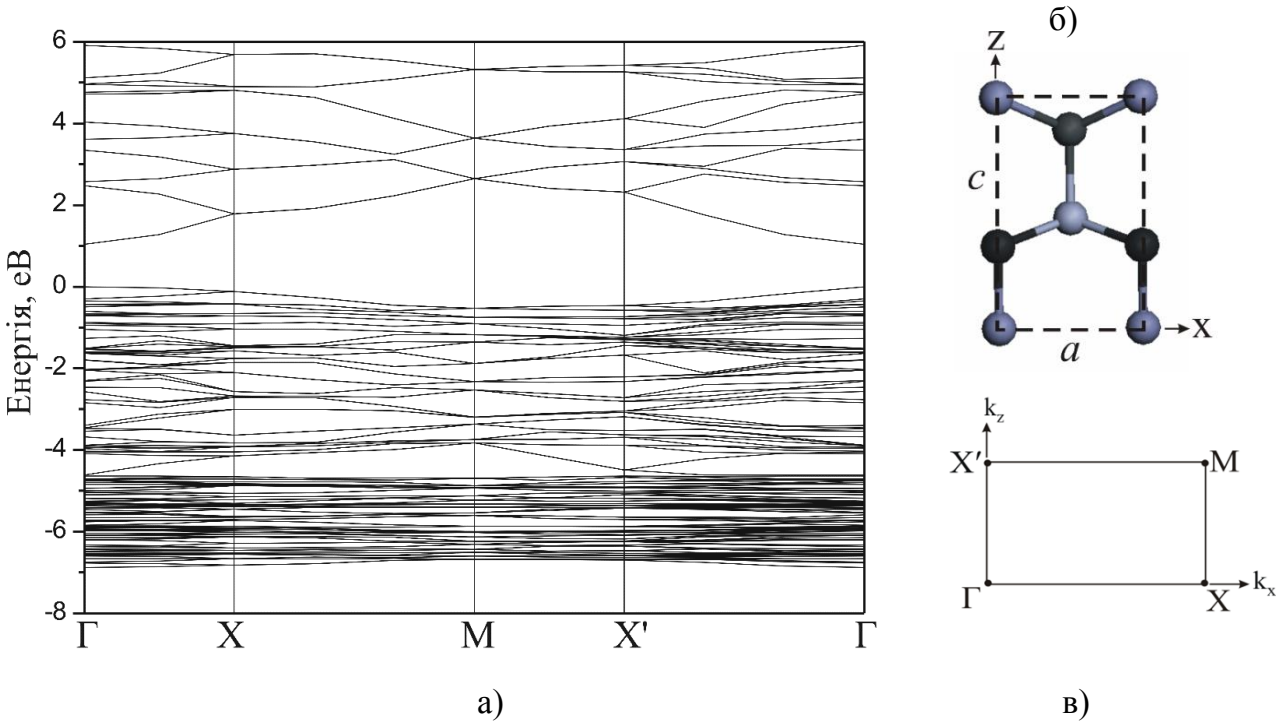



Рис. 4.2. Зонна діаграма (а), елементарна комірка (б) та зона Бріллюена (в) для неполярної поверхні ZnO $(10\bar{1}0)$.

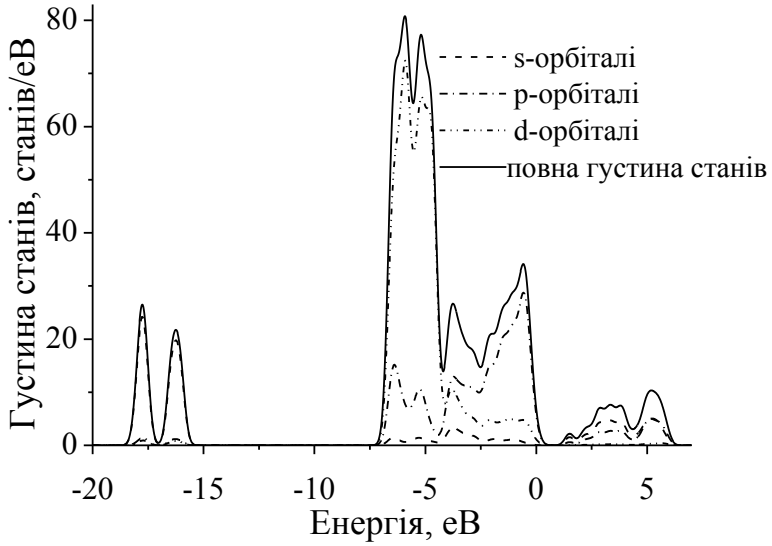



Рис. 4.3. Густина станів неполярної поверхні $(10\bar{1}0)$ кристала ZnO.

Для того, щоб інтерпретувати генезис зон та внески різних атомів у поверхневі стани, розраховано густину станів, подану на рис. 4.3. Вершину валентного комплексу ZnO формують зв'язуючі атомні *s*-орбіталі Zn та *p*-орбіталі O. Дно зони провідності утворюється за рахунок змішування розрихлюючих *s*-та *p*-орбіталей цинку. Дані результати є подібними до параметрів об'ємного кристала ZnO.

На основі отриманих результатів зонно-енергетичного розрахунку були обчислені спектральні залежності $\varepsilon_2$ представлені на рис. 4.4 для двох поляризацій

світла: $E \| c$ і $E \perp c$. Як відомо, уявна частина діелектричної функції є критичною характеристикою оптичних властивостей для всіх оптичних матеріалів.

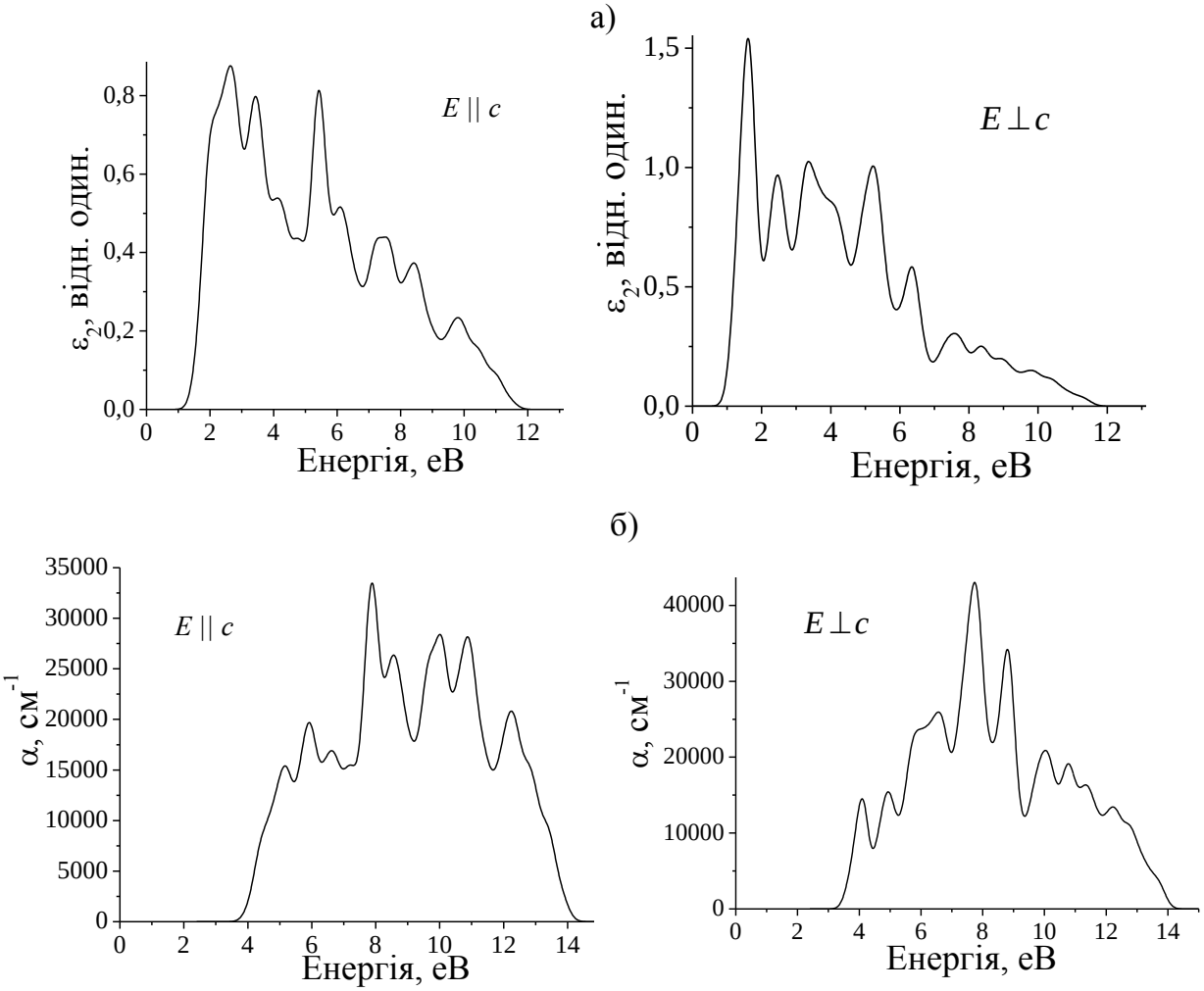
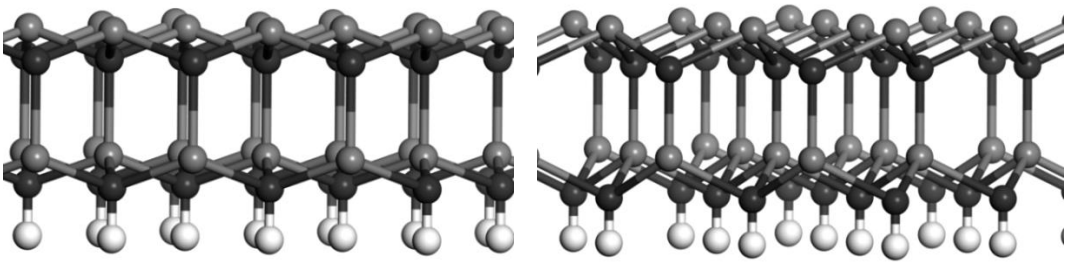



Рис. 4.4 Спектри уявної $\varepsilon_2$ частини діелектричної проникності (а) та поглинання α (б) для двох поляризацій світла поверхні ZnO $(10\bar{1}0)$.

Уявну частину діелектричної функції $\varepsilon_2$ для поверхні ZnO $(10\bar{1}0)$ можна умовно розділити на три області: низькоенергетичну від 1 до 5 еВ, середню від 5 до 9 еВ і високоенергетичну від 9 до 14 еВ (рис. 4.4 а). Кількість піків в трьох енергетичних областях, пов'язані зі збудженням електронів з валентної зони в зону провідності через прямі або непрямі переходи. Порівнюючи дані розрахунків для $\varepsilon_2$ з розподілом густини станів неполярної поверхні, бачимо, що піки поглинання в області низьких енергій в основному визначаються 2*p*-станами O та 4*s*-станами Zn; в той час як піки в області середніх енергій в основному походять від переходів між 3*d*-станами Zn та 2*p*-станами O. В області високих енергій, піки в основному пов'язані з переходами електронів з 2*s*-станів O до 3*d*-станів Zn. Ці піки також пояснюють оригінальні структури в спектрах поглинання (рис. 4.4 б).

Розрізаючи кристал ZnO перпендикулярно осі *c*, отримуємо дві нецентросиметричні полярні поверхні. В даній роботі розглядаємо модель тонкої плівки ZnO з активною полярною поверхнею (0001), яка являє собою два шари Zn–O. Оскільки така поверхня не володіє ідеальним тетракоординатним оточенням атомів у структурі, як це було у випадку неполярної поверхні, то зрозуміло, що кожен шар Zn–O генерує дипольний момент перпендикулярний до поверхні. Якщо заряд кристалу не скомпенсований, то цей дипольний момент повинен розходитися по всій поверхні зі збільшенням її товщини. Проте, незважаючи наскільки збільшувати товщину поверхні, вона ніколи не стане подібною до об'ємного кристала і, отже, не стане стабільною. Для того, щоб запобігти перенесенню зарядів насичуємо порушені поверхневі зв'язки в нижньому шарі оксигену атомами гідрогену. Такий спосіб стабілізації полярних поверхонь підтверджується попередніми теоретичними дослідженнями [145–146].

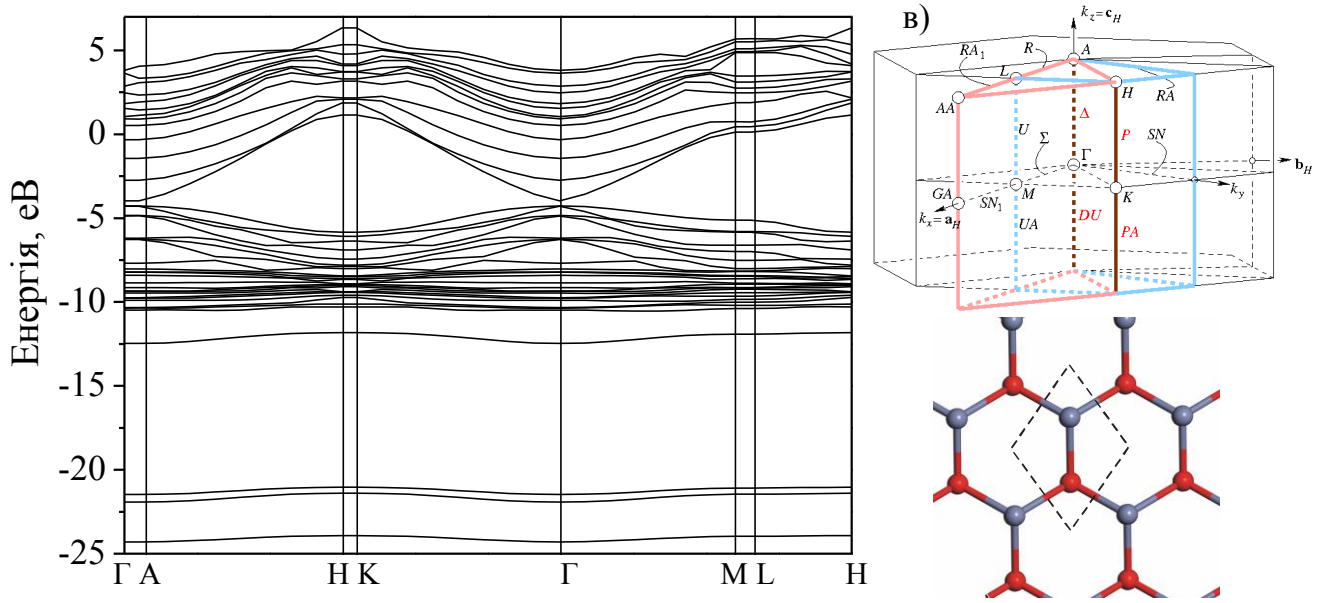
На рис. 4.5 зображено структуру полярної поверхні (0001) до та після структурної оптимізації. Після структурної релаксації поверхнева структура практично не змінюється, проте атоми Zn нижнього шару Zn–O переміщаються ближче до першого шару кисню, на що вказує довжина зв'язку між шарами Zn–O, яка зменшується від 1,99 до 1,94 Å. Крім того, такий характер релаксації зв'язків підтверджують експериментальні дані [33].



а) б)

Рис. 4.5. Полярна поверхня (0001) моделі плівки ZnO (темні і світлі кульки відображають атоми O та Zn, відповідно, білі кульки – атоми H): а) не оптимізована поверхня; б) поверхня після оптимізації.

Після оптимізації структури спостерігаємо зростання довжини зв'язку Zn–O в шарах до значення 2,06 Å у верхньому шарі, а в нижньому – до 2,08 Å. Також розрахунки показують зменшення довжини зв'язку O–H від 1,06 до 0,99 Å.




а) б)

Рис. 4.6. Зонна діаграма (а), елементарна комірка (б) та зона Бріллюена (в) полярної поверхні ZnO (0001).

Ширина забороненої зони полярної поверхні (рис. 4.6а) є меншою за відповідне значення для об'ємного кристала і становить в точці Г зони Бріллюена (рис. 4.6в) 0,31 еВ. Крім того, спостерігаємо зсув рівня Фермі в зону провідності, що призводить до частково зайнятих поверхневих станів нижче рівня Фермі. Зменшення ширини забороненої зони поверхні (0001) та зсув рівня Фермі в зону провідності вказують, що поверхня (0001) являє собою напівпровідник *n*-типу, що підтверджено експериментально в роботі [147]. Така модель поведінки провідності полярної поверхні пов'язана з перерозподілом густини поверхневого заряду. Це можна пояснити тим фактом, що поверхневий атом Zn має тенденцію забезпечувати більшу кількість електронів і виступає як донор.

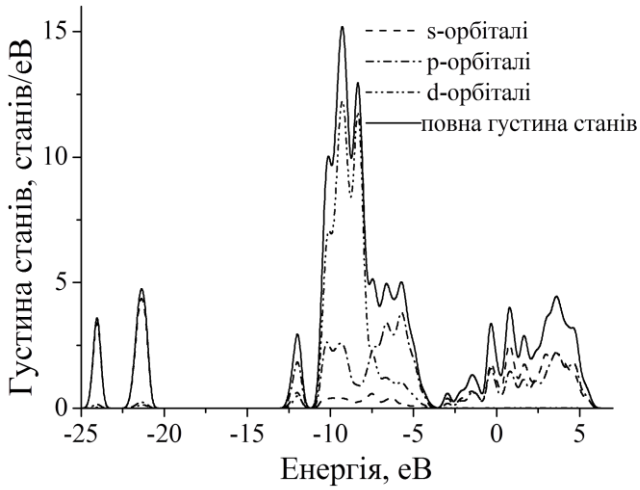



Рис. 4.7. Густина станів полярної поверхні ZnO (0001).

Для того, щоб інтерпретувати внески різних атомів в поверхневі стани полярної поверхні, була розрахована парціальна густина станів, показана на рис. 4.7. Поверхневі стани ZnO–Zn головним чином походять від 4*s*-станів Zn, завдяки сильній гібридизації між атомами Zn та O. Звуження ширини забороненої зони поверхні (0001) призво-

дить до того, що енергія фотона збудження від зайнятих 2*p*-станів O до 4*s*-станів Zn зменшується і приводить до зсуву експериментальних піків у низькоенергетичну область [148].

### 4.2 Електронно-адсорбційні властивості поверхонь ZnO

У даному пункті на основі першопринципних розрахунків розглянуто взаємодію молекул $H_2O$, CO, $NH_3$, $H_2O$, $O_2$, $H_2$, а також парів етанолу ($C_2H_5OH$), метанолу ($CH_3OH$) та, чи не вперше, ацетону ($C_3H_6O$) з найбільш стабільною неполярною поверхнею $(10\bar{1}0)$ та полярною поверхнею (0001) ZnO для кращого розуміння фізики та хімії газових сенсорів на основі ZnO. Вибір даних молекул не випадковий, так як, наприклад, водень, який містить лише один електрон в 1*s*-стані, є модельним об'єктом в теорії адсорбції, тоді як у випадку $O_2$, в адсорбції приймає участь ряд молекулярних станів, тощо.

Для моделей поверхонь $(10\bar{1}0)$ та (0001) ZnO спочатку були проведені оптимізації геометричних параметрів, представлені в попередньому пункті, а потім на поверхні додавались молекули газів, параметри яких також були оптимізовані. Геометричні параметри цих систем знову оптимізувались.

Енергію адсорбції молекул газу на поверхні розраховано за таким виразом:

$$E_{ad} = E_{ПМ} - (E_{П} + E_{М}), \qquad (4.1)$$

де $E_{П}$ і $E_{М}$ – відповідають енергіям чистої поверхні ZnO і вільної молекули газу, а $E_{ПМ}$ – повна енергія системи після адсорбції. Вище від'ємне значення енергії адсорбції вказує на більш енергетично вигідну конфігурацію системи.

Для кожного типу адсорбату на поверхнях розглянуто різні можливі геометричні положення молекул над поверхнею (над атомами Zn і O, над зв'язком Zn–O) та різні типи адсорбції, такі як фізична адсорбція, хемосорбція та молекулярна хемосорбція. Остання є проміжним випадком між фізичною адсорбцією та хемосорбцією і характеризується слабким переносом заряду між адсорбованою молекулою та поверхнею.

Принцип дії напівпровідникових газових сенсорів базується на зміні елект-

ропровідності напівпровідникового газочутливого шару при хімічній адсорбції газів на його поверхні. У газочутливому шарі резистивного напівпровідникового сенсора при взаємодії із адсорбованими молекулами газу протікає сукупність взаємопов'язаних процесів: електронні процеси обміну між адсорбатом і адсорбентом, поверхнева та об'ємна дифузія адсорбованих атомів і молекул, перенесення носіїв між гранулами полікристалічних зразків. Відповідно опис відклику газового сенсора проводять на основі теорій, що встановлюють взаємозв'язок між молекулярними та електронними процесами на поверхні кристала, переважно за електронною теорією хемосорбції.

Характер міжмолекулярної взаємодії обговорюємо у світлі розгляду розподілів густини електронних станів і вигляду найвищої заповненої молекулярної орбіталі (HOMO) і найнижчої незаповненої молекулярної орбіталі (LUMO) молекул адсорбату. Розглядаються два механізми перенесення заряду: а) перенесення заряду виникає в залежності від взаємного розташування на графіку густини станів системи HOMO- і LUMO-орбіталей адсорбату. Якщо HOMO, у порівнянні із LUMO, лежить ближче до рівня Фермі чистої поверхні, то відбувається перенесення заряду до ZnO. Якщо LUMO знаходиться ближче до рівня Фермі, то відбувається перенесення заряду до адсорбованої молекули; б) перенесення заряду між молекулою адсорбату і поверхнею ZnO частково зумовлюється гібридизацією HOMO- і LUMO-орбіталей молекули із електронними орбіталями поверхні ZnO.

Таблиця 4.1.

Параметри взаємодії молекулярних адсорбатів із неполярною поверхнею $(10\bar{1}0)$ ZnO

| | $E_{ad}$, еВ | $\Delta q$ ($e$) | $\Delta E_g$, меВ | $d$ (Å) | $d_1$ (Å) |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | −1,14 | 0,109 | −35 | 2,13 | 1,53 |
| CO | −0,50 | 0,142 | 50 | 2,21 | |
| етанол | −1,29 | 0,103 | −22 | 2,10 | 1,57 |
| метанол | −1,25 | 0,096 | −20 | 2,11 | 1,57 |
| $NH_3$ | −1,41 | 0,184 | 10 | 2,10 | 1,76 |
| $H_2$ | −0,16 | 0,084 | 52 | 2,23 | 2,43 |
| $O_2$ | −0,61 | −0,252 | 100 | 2,21 | |
| ацетон | −2,71 | 0,113 | 0 | 2,16 | 2,06 |

У таблицях 4.1–4.2 наведено отримані значення енергії адсорбції $E_{ad}$ (еВ),

зміну ширини забороненої зони при адсорбції молекули на поверхні ZnO $\Delta E_g$ (еВ), перенесення заряду $\Delta q$ ($e$), довжини зв'язку між молекулою і атомом поверхні $d$ (Å) і довжини водневого зв'язку $d_1$ (Å) у найбільш стабільних конфігураціях системи молекула–поверхня ZnO.

### 4.2.1 $H_2O$ на поверхнях ZnO

Важливу інформацію про адсорбцію води можна отримати, знаючи енергію зв'язку молекул на поверхні кристала. Точне визначення цієї величини експериментальним шляхом є важким завданням внаслідок впливу дефектів поверхні, тобто відповідь на питання, чи вода на ідеальній поверхні адсорбується у молекулярній чи у дисоційованій формі експериментально визначити важко, оскільки вода дисоціює на кисневих вакансіях. Експериментальні дослідження адсорбції і конденсації води на неполярній поверхні ZnO показали, що дисоціація води не відбувається, тобто $H_2O$ на поверхні перебуває у молекулярній формі [149].

Таблиця 4.2.

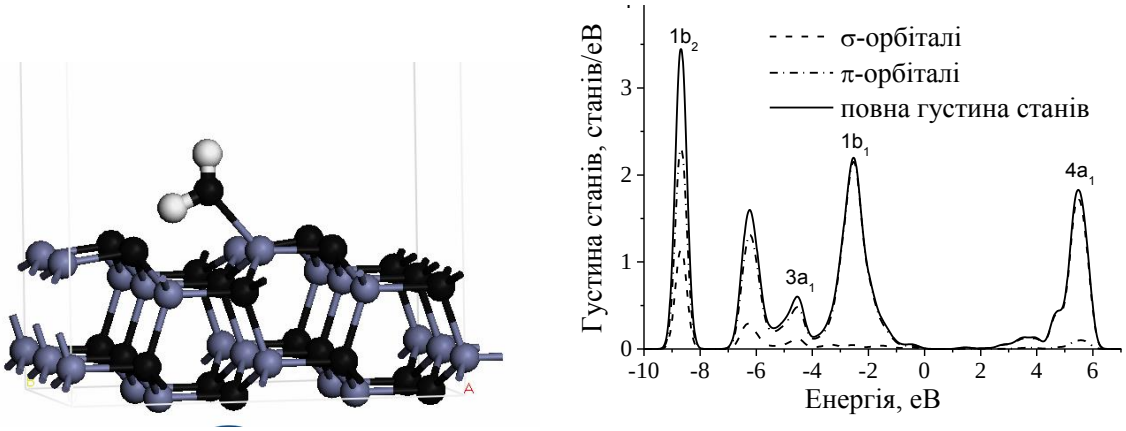
Енергії адсорбції $E_{ad}$, перенесення заряду $\Delta q$ від молекули газу до поверхні та довжини зв'язку між молекулою і атомом поверхні $d$ (Å) для полярної поверхні (0001) ZnO

| | $E_{ad}$, еВ | $\Delta q$ ($e$) | $d$ (Å) |
|---|---|---|---|
| $H_2O$ | −0,69 | −0,127 | 2,20 |
| CO | −0,94 | −0,255 | 2,07 |
| $NH_3$ | −0,88 | −0,003 | 2,13 |
| етанол | −0,54 | 0,150 | 2,21 |
| метанол | −0,50 | 0,142 | 2,19 |
| $H_2$ | −0,10 | −0,063 | 3,07 |
| $O_2$ | −3,88 | −0,926 | 2,05 |
| ацетон | −2,30 | −0,365 | 2,09 |

У роботі [150] на основі спектрів випромінювання термічної десорбції атомів гелію вдалося визначити енергію зв'язку $H_2O$ (1,02 еВ), адсорбовану на бездефектних частинах поверхні $(10\bar{1}0)$ кристала ZnO. Це дозволяє зробити пряме порівняння і перевірку адекватності теоретичних розрахунків, які у свою чергу можуть стати основою для цілеспрямованої постановки експериментів.

Розрахунки для адсорбції $H_2O$ на поверхні $(10\bar{1}0)$ показують, що HOMO-орбіталь ($1b_1$) у молекулі $H_2O$ повністю локалізована на атомі O, тоді як LUMO-орбіталь ($4a_1$) переважно на атомах H (рис. 4.11 б). Перенесення заряду між адсо-

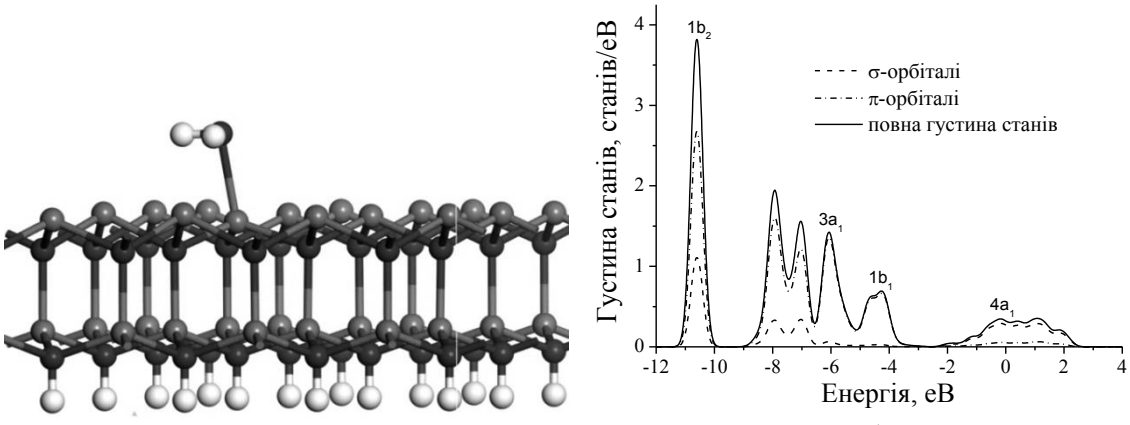
рбентом та поверхнею $(10\bar{1}0)$ частково визначене гібридизацією HOMO- та LUMO-орбіталей молекули $H_2O$ із електронними орбіталями поверхні, в результаті чого відбувається перенесення заряду на поверхню ZnO. Це є наслідком форми HOMO- і LUMO-орбіталей молекули $H_2O$ та їхнього розташування відносно рівня Фермі (див. рис. 4.8 б).




а) б)

Рис. 4.8. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули $H_2O$ на поверхні $(10\bar{1}0)$ ZnO (темні і світлі кульки відображають атоми O та Zn, відповідно, білі кульки – атоми H).

Молекула в результаті адсорбції стає додатньо зарядженою ($\Delta q = 0{,}109e_0$), тобто є донорною. Достатньо велике значення (за модулем) енергії зв'язку ($E_{\text{ad}} = -1{,}14$ еВ) пов'язується із формуванням водневого зв'язку (на що вказує мале значення параметра $d_1$ у табл. 4.1) між атомом гідрогену молекули $H_2O$ та атомом оксигену поверхні ZnO [151].




а) б)

Рис. 4.9. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули $H_2O$ на поверхні (0001).

У випадку адсорбції молекули води на полярній поверхні ZnO (рис. 4.9)

бачимо зменшення значення енергії адсорбції у порівняні з неполярною поверхнею. Довжина зв'язку між поверхневим атомом Zn та атомом O ($H_2O$) зростає після оптимізації структури на 0,30 Å і є більшою, ніж у випадку неполярної поверхні (0,19 Å). Значення величини перенесення заряду ($\Delta q = -0{,}127 e_0$) вказує на те, що перенесення заряду відбувається з полярної поверхні до молекули води.

### 4.2.2 CO на поверхнях ZnO

Стабільною конфігурацією адсорбції молекули чадного газу (CO) на поверхні $(10\bar{1}0)$ є випадок зв'язування атома вуглецю із поверхневим атомом цинку (рис. 4.10 а). У випадку адсорбції молекул CO відзначимо залежність величини перенесення заряду від орієнтації молекули відносно поверхні ZnO. Ця залежність виникає внаслідок різного ступеня перекриття $5\sigma$ HOMO орбіталей CO зі станами ZnO ($\Delta q = 0{,}142 e_0$). Хоча LUMO $2\pi$-орбіталь знаходиться ближче до рівня Фермі поверхні (рис. 4.10 б), ніж HOMO-орбіталь, проте вона не відіграє визначальної ролі у донорному характері зв'язування даних молекул із сенсорною поверхнею. Для розуміння цього потрібно розглянути симетрію $2\pi$-орбіталі CO і станів вершини валентної зони поверхні оксиду цинку. Вершину валентного комплексу ZnO формують зв'язуючі атомні *s*-орбіталі цинку та *p*-орбіталі кисню. Дно зони провідності утворюється за рахунок змішування розрихлюючих *s*-та *p*-орбіталей цинку. Повністю асиметрична $2\pi$-орбіталь CO взаємодіє зі станами дна зони провідності ZnO, що не приводить до виникнення жодного перенесення заряду [152].

Значення довжини зв'язку для молекули $CO^+$ становить 1,115 Å, тоді як для CO – 1,128 Å [144]. Тому, іншим підтвердженням донорного зв'язування CO із поверхнею ZnO є зменшення довжини зв'язку C–O від 1,141 Å для оптимізованої вільної молекули CO до 1,137 Å для адсорбованої молекули. Отримане зменшення довжини зв'язку C–O узгоджується із експериментальними даними [153]. Величина енергії зв'язку у випадку адсорбції молекули CO на неполярній поверхні ZnO складає 48,2 кДж/моль, що відповідає експериментальному значенню енергії зв'язку (50 кДж/моль) [154]. При адсорбції також спостерігається зростання ширини забороненої зони до значення $E_g$ = 1,07 еВ.

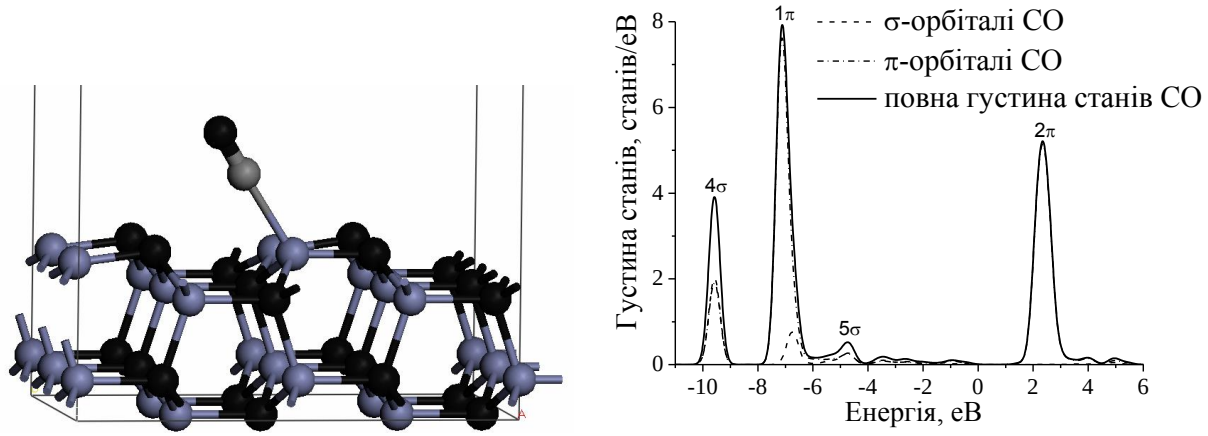



Рис. 4.10. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули CO на поверхні $(10\bar{1}0)$ кристалу ZnO.

У випадку адсорбції молекули CO на полярній поверхні (0001) ZnO вона орієнтується перпендикулярно до поверхні та зв'язана з поверхневим атомом цинку атомом вуглецю (рис. 4.11а), подібно до випадку неполярної поверхні.

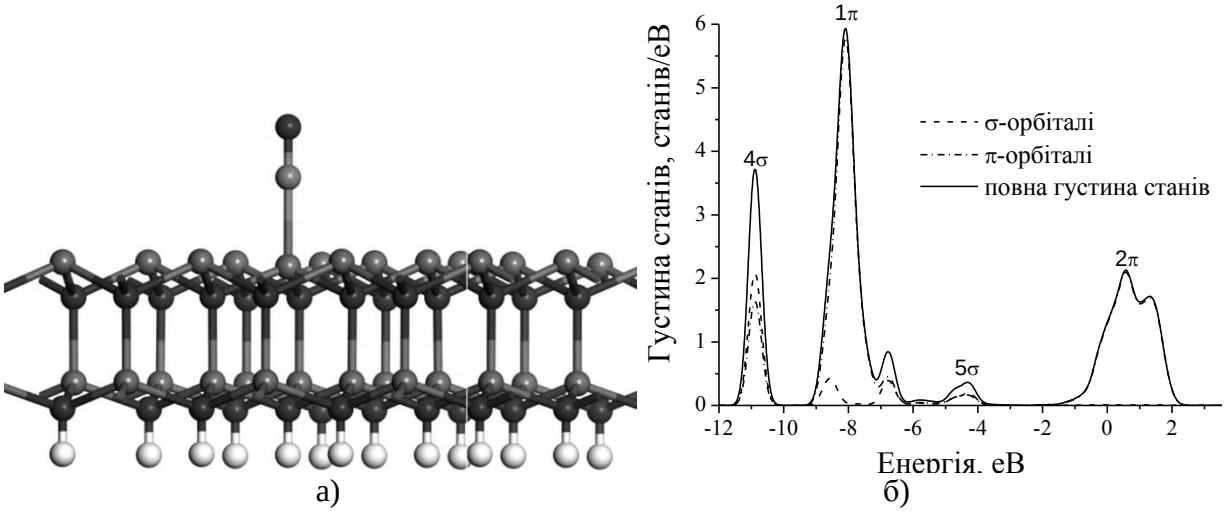


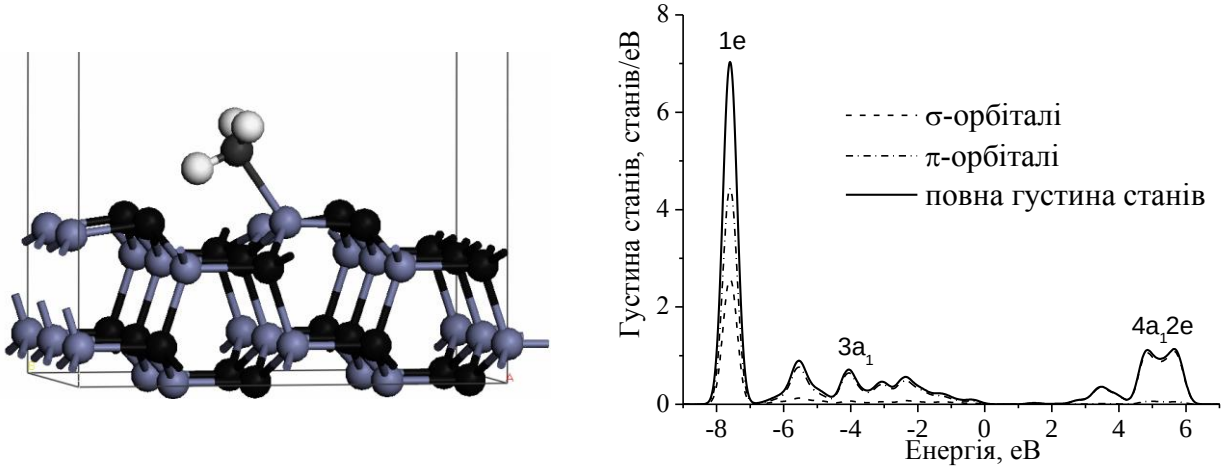

Рис. 4.11. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули CO на поверхні (0001) кристалу ZnO.

Таке геометричне розміщення молекули CO на полярній поверхні спостерігали експериментально [155], а наші теоретичні розрахунки, в яких розглянуто низку конфігурацій розміщення молекули на поверхні, підтверджують, що при перпендикулярній орієнтації молекули CO отримуємо локальний мінімум енергії, що є ознакою стабільності адсорбційної конфігурації. Довжина зв'язку збільшується на 0,125 Å і менша у порівнянні з неполярною поверхнею, для якої значення довжини цього зв'язку становить 0,27 Å. Розрахунки показують збільшення

енергії адсорбції при взаємодії молекули CO з полярною поверхнею у порівнянні з неполярною, що свідчить про меншу чутливість поверхні до цієї молекули.

### 4.2.3 $NH_3$ на поверхнях ZnO

Стабільна конфігурація адсорбції $NH_3$ на поверхні $(10\bar{1}0)$ – зв'язування атома нітрогену ($NH_3$) з поверхневим атомом Zn (рис. 4.12 а). Відстань між атомами H ($NH_3$) та O (ZnO) складає 1,761 Å, що вказує на присутність водневого зв'язку і підтверджується експериментально [156]. Взаємодія молекули $NH_3$ з поверхнею $(10\bar{1}0)$ ZnO має велику енергію зв'язку ($E_{ad}$= −1,41 еВ), так як і у випадку адсорбції води та узгоджується з експериментальними даними [157].




а) б)

Рис. 4.12. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули $NH_3$ на поверхні $(10\bar{1}0)$.

У випадку адсорбції молекули аміаку ситуація є подібною до адсорбції молекули CO. Молекули $NH_3$ зазнають молекулярної хемосорбції на поверхні кристала і стають донорами носіїв заряду (рис. 4.12 б). HOMO ($3a_1$) є єдиною орбіталлю, яка зазнає суттєвого перекриття зі станами поверхні поблизу рівня Фермі. Аналіз заселеності окремих орбіталей вказує, що заряд втрачають іони гідрогену, тоді як нітроген у молекулі практично не змінює заряду [158].

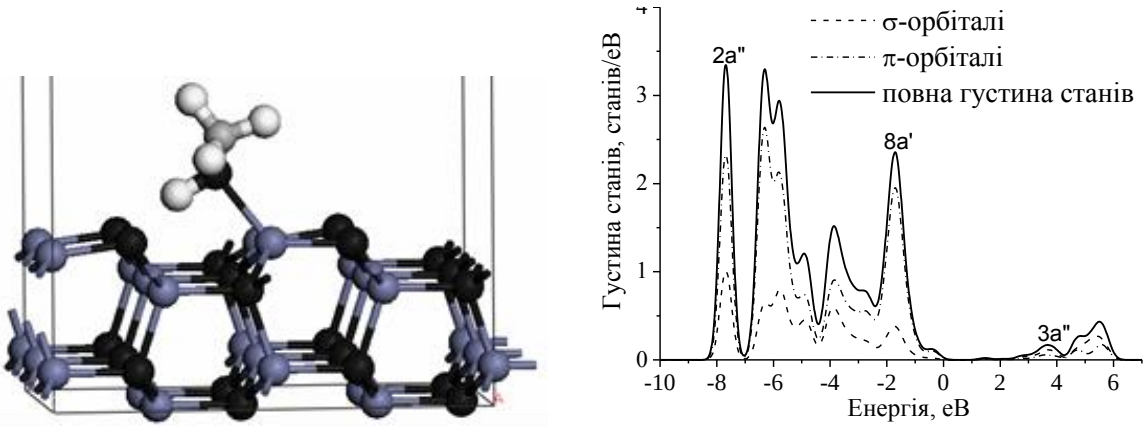
Такий донорний характер перенесення заряду узгоджується із даними експериментальних досліджень, згідно з якими електронна провідність у тонких плівках оксиду цинку зростає під впливом парів $H_2O$, $NH_3$ і CO [159–160].

Подібно до випадку адсорбції молекул $H_2O$ взаємодія молекули $NH_3$ з пове-

рхнею (0001) ZnO призводить до зниження енергії адсорбції у порівняні з неполярною поверхнею, що можна також пояснити тим фактом, що молекула аміаку на полярній поверхні не формує водневого зв'язку. Також після оптимізації структури зростає довжина зв'язку між поверхневим атомом Zn та атомом N молекули $NH_3$ на 0,044 Å, а внутрішні зв'язки в молекулі N–H на 0,035 Å.

### 4.2.4 $CH_3OH$ та $C_2H_5OH$ на поверхнях ZnO

На рис. 4.13 – 4.14 зображено результат взаємодії молекул метанолу та етанолу із поверхнями ZnO. При наближенні молекул до поверхонь їхня взаємодія порушує початкову конфігурацію, індукуючи процес хемосорбції молекул газу на поверхні. Атоми O ($CH_3OH$, $C_2H_5OH$) формують зв'язок із атомом Zn поверхні, атоми метилової (етилової) групи не взаємодіють із поверхнею (рис. 4.13).




а) б)

Рис. 4.13. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули $CH_3OH$ на поверхні $(10\bar{1}0)$.

Відстань між атомами H ($CH_3OH$, $C_2H_5OH$) та O (ZnO) становить 1,57 Å, що вказує на присутність водневого зв'язку, так як вона є суттєво меншою суми відповідних Ван-дер-Ваальсових радіусів атомів (2,72 Å). Вісь C–O метанолу (етанолу) нахилена від нормалі до поверхні на кут 50,84° (50,79°). Відстані між атомами OH–груп, які взаємодіють із поверхнею, зростають на 0,06 Å для обидвох молекул у порівнянні з відповідними значеннями для вільних молекул. На відміну від згаданого зростання довжини молекулярного зв'язку у OH–групах, геометрія молекул метанолу та етанолу після адсорбції на поверхні ZnO практично не змінюється. Значення кута COH зростає лише на 1°, довжини зв'язків C–O зростають не більше, ніж на 0,015 Å. Зміни у довжинах зв'язків C–H є

незначними, тоді як кут HCH змінюється в межах 1,5°. Тоді як геометричні зміни у молекулах $CH_3OH$ і $C_2H_5OH$ є незначними, адсорбція цих молекул приводить до значних змін у структурі поверхні ZnO. Найбільш значною зміною є зміщення атомів Zn вздовж нормалі до поверхні на 0,2–0,25 Å (10,3% від довжини зв'язку ZnO) [161].

Енергетичний виграш адсорбції молекул метанолу та етанолу по відношенню до чистої поверхні кристала та вільних молекул у газовій фазі становить 1,25 та 1,29 еВ, відповідно (табл. 4.1). Як згадано вище, адсорбція молекул приводить до значних деформацій поверхні $(10\bar{1}0)$ кристала ZnO. Отже, енергія адсорбції складається із енергетичних затрат на деформацію поверхні та енергетичного виграшу від утворення зв'язку молекула–поверхня, яке приводить до змін електронної густини. Обчислені затрати на деформацію поверхні становлять 0,13 та 0,14 еВ, відповідно. Це становить 10% від енергії адсорбції, що вказує на значний внесок зміни геометрії поверхні у енергетику адсорбційного процесу [162].

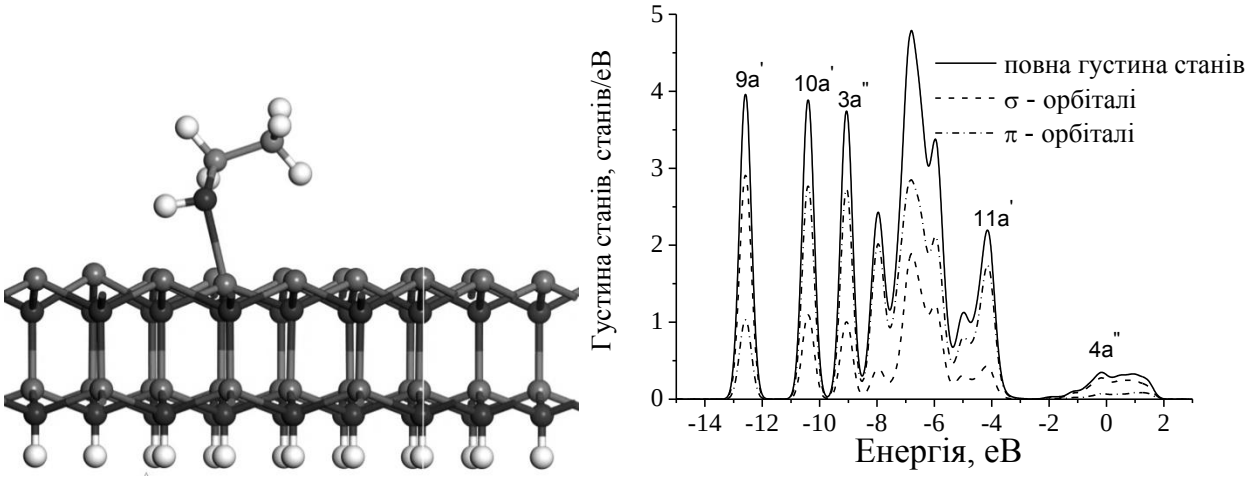



Рис. 4.14. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули $C_2H_5OH$ на поверхні (0001).

Аналіз заселеностей орбіталей за Маллікеном вказує на те, що HOMO-орбіталі молекул $CH_3OH$ і $C_2H_5OH$ відіграють визначальну роль у перенесенні заряду завдяки суттєвому змішуванню із електронними станами ZnO поблизу рівня Фермі (рис. 4.13 б). Перенесення заряду від молекул газів до атомів поверхні кристалу супроводжується зростанням електронної густини між атомами O ($CH_3OH$, $C_2H_5OH$) та Zn і формуванням донорно-акцепторного зв'язку, в якому

“одинока” електронна пара О є донором для акцептора – іона Zn. У поверхневій області найбільш значні зміни полягають в перерозподілі електронної густини поряд із іонами О поверхні внаслідок відштовхувальної взаємодії з іонами оксигену молекул. Зменшення електронної густини на атомі Н узгоджується зі зростанням О–Н зв’язку у молекулах, і є додатковим підтвердженням внеску водневого зв’язку у механізм зв’язування молекул з поверхнею кристалу.

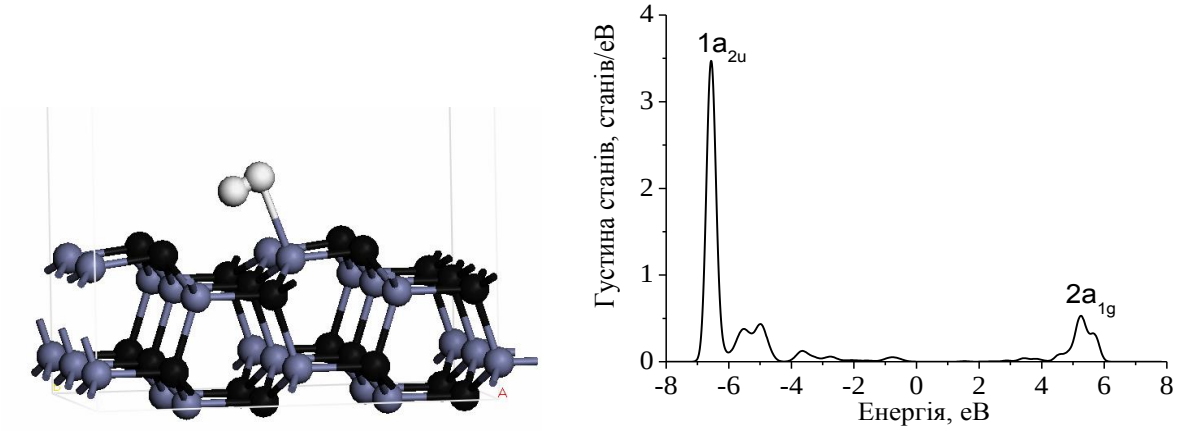
При адсорбції молекул $CH_3OH$ і $C_2H_5OH$ на поверхні (0001) бачимо збільшення довжини зв’язку між поверхневим атомом Zn та атомом О ($CH_3OH$, $C_2H_5OH$) на 15%. Проте взаємодія атома Н гідроксильної групи цих молекул не підлягає явищу фізісорбції на полярній поверхні, тобто ці молекули не формують водневого зв’язку з поверхнею як спостерігали для неполярної поверхні (рис. 4.14а). Результати розрахунків показують значне зменшення $E_{ad}$ (−0,54 еВ для $C_2H_5OH$ та −0,50 еВ для $CH_3OH$) при взаємодії цих молекул на поверхні (0001) у порівнянні з результатами взаємодії на неполярній поверхні. Це можна пояснити тим фактом, що при взаємодії на поверхні $(10\bar{1}0)$ ZnO молекули $CH_3OH$, $C_2H_5OH$ формують два зв’язки з поверхнею (один зв’язок Zn–O та водневий зв’язок H−O), тоді як при взаємодії на поверхні (0001) молекули формують лише зв’язок Zn–O з поверхнею. Отже, у випадку взаємодії молекул $CH_3OH$, $C_2H_5OH$ стабільнішою є адсорбція на неполярній поверхні. Також, у випадку адсорбції цих молекул на полярній поверхні спостерігається перенесення заряду від поверхні до молекули, що відрізняється від результатів отриманих для неполярної поверхні (рис. 4.14б). Більше того, значення перенесення заряду у випадку неполярної поверхні є більшим у ~ 2–3 рази за модулем (див. табл. 4.1.–4.2.), ніж у випадку поверхні (0001). З цього можемо зробити висновок, що неполярна поверхня є чутливою та може бути хорошим сенсором газу для таких молекул як метанол та етанол.

### 4.2.5 $H_2$ на поверхнях ZnO

Взаємодія молекули $H_2$ із поверхнею $(10\bar{1}0)$ ZnO описується процесом фізичної адсорбції (рис. 4.15 б), який супроводжується незначним зростанням довжини внутрішнього зв’язку Н–Н до 0,762 Å від значення 0,748 Å для вільної

молекули $H_2$. Відстань між поверхневим атомом Zn і адсорбованою молекулою $H_2$ є більшою, ніж довжина зв'язку Zn–O для кристалу ZnO, яка становить 1,890 Å.

Мала величина енергії адсорбції (−0,16 еВ = 15,4 кДж/моль) узгоджується із даними розрахунків напівемпіричним методом ЛКАО (13,1 кДж/моль) [163] та з експериментальними підтвердженнями стабільної фізичної адсорбції молекулярного гідрогену за низьких температур [164].




а) б)

Рис. 4.15. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули $H_2$ на поверхні $(10\bar{1}0)$.

У випадку адсорбції молекули водню на полярній поверхні ZnO спостерігається збільшення довжини зв'язку між поверхневим атомом Zn та атомом H ($H_2$) з до значення 3,07 Å після оптимізації структури, а також молекула $H_2$ не формує водневого зв'язку з поверхневими атомами оксигену, що призводить до меншого зв'язування з поверхнею. На це вказує і менше значення $E_{ad}$ у порівнянні з неполярною поверхнею.

### 4.2.6 $O_2$ на поверхнях ZnO

Взаємодія молекулярного кисню із неполярною поверхнею ZnO описується процесом фізичної адсорбції. Довжина зв'язку вільної молекули дорівнює 1,226 Å, а адсорбованої – 1,286 Å. При взаємодії молекули $O_2$ на поверхні $(10\bar{1}0)$ в зоні провідності з'являється акцепторний рівень (рис. 4.16 б). В результаті процесу адсорбції молекула $O_2$ отримує заряд, тобто відбувається перенесення заряду від поверхні ZnO на молекулу: утворюється негативно заряджена поверхня та позитивно заряджені донори у межах поверхневої області просторового заряду. Отримані результати узгоджуються з даними експерименту [165].

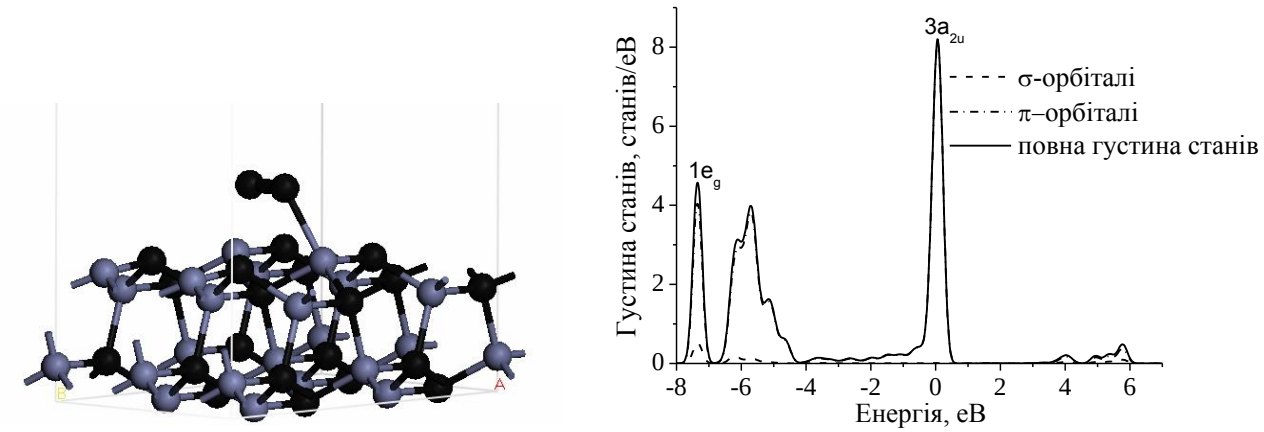



Рис. 4.16. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули $O_2$ на поверхні $(10\bar{1}0)$.

При адсорбції молекули $O_2$ на поверхні (0001) ZnO бачимо, що обидва атоми О формують зв'язки з атомами Zn полярної поверхні (рис. 4.17 а). Такий розподіл зв'язків призводить до слабшої взаємодії між атомами в молекулі.

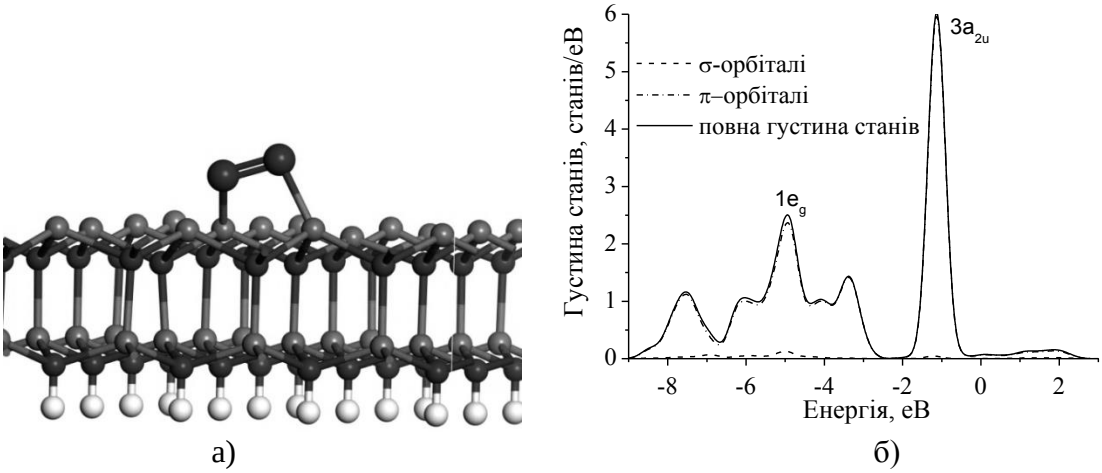



Рис. 4.17. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули $O_2$ на поверхні (0001).

Значення величини перенесення заряду вказує на його перенесення від поверхні до молекули як і у випадку неполярної поверхні. Це значення є більшим приблизно у 4 рази, що вказує на більшу чутливість полярної поверхні до молекули $O_2$. Стабільність такої конфігурації також підтверджується значно вищою енергією адсорбції ($E_{ad}$ = −3,88 еВ) при взаємодії на поверхні (0001) у порівнянні з неполярною поверхнею ($E_{ad}$ = −0,61 еВ).

### 4.2.7 $CH_3(CO)CH_3$ на поверхнях ZnO

У випадку адсорбції молекули ацетону ($CH_3(CO)CH_3$) на неполярній поверхні атом О формує зв'язок з атомом цинку (ZnO), при цьому кут нахилу

зв’язку С–О ацетону до нормалі поверхні становить 43,1° (рис. 4.18 а). Внаслідок релаксаційної процедури довжина зв’язку С–О молекули ацетону змінюється на 0,02 Å, а довжини зв’язків С–С всередині молекули зменшуються приблизно на 0,01–0,02 Å. Значення кутів ОСС змінюються в межах 2,5°, а значення кутів НСН − в межах 1°, при цьому зміни в довжинах зв’язків С–Н є незначними.

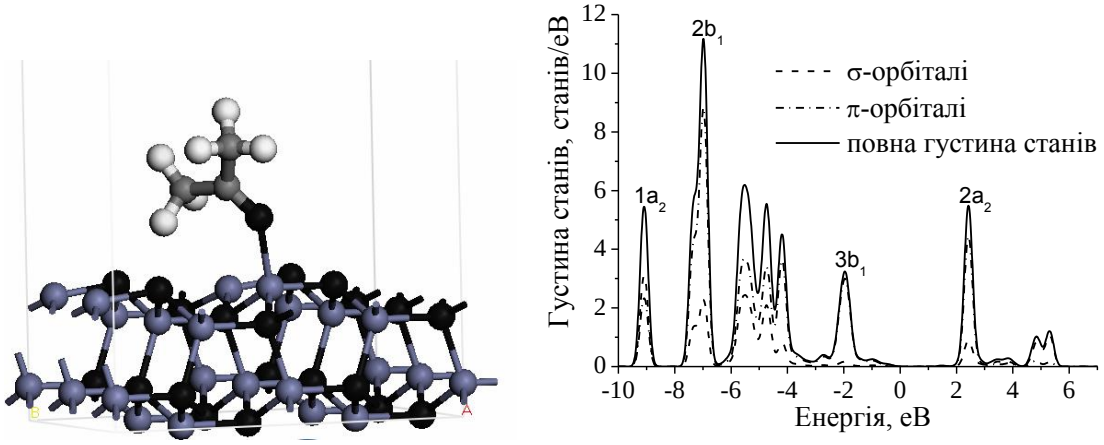


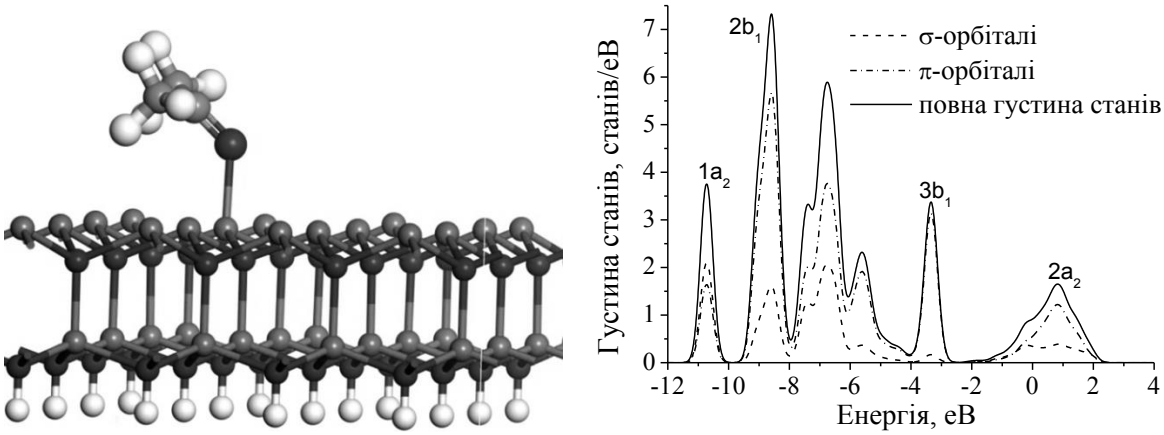

Рис. 4.18. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули ацетону на поверхні $(10\bar{1}0)$.

Варто відзначити найбільше значення енергії адсорбції серед досліджуваних молекул, отримане при хемосорбції молекул ацетону на неполярній поверхні ZnO ($E_{ad}$ = −2,71 еВ). Аналіз заселеностей за Маллікеном показує внутрішній перерозподіл заряду у молекулі та частковий перехід зарядової густини від молекули на поверхню $(10\bar{1}0)$ ($\Delta q = 0{,}113e_0$).

Важливість структурної релаксації досліджуваних моделей молекула–поверхня кристалу підтверджується розрахунком енергії адсорбції молекул газів на ідеальній чистій поверхні $(10\bar{1}0)$ ZnO, в якій усі атоми є “замороженими” у своїх просторових позиціях. Наприклад, для молекули ацетону обчислена енергія адсорбції без релаксації геометричних параметрів поверхні є меншою на 0,83 еВ у порівнянні із розрахунками, що передбачають релаксаційну процедуру [152].

При взаємодії молекули $CH_3(CO)CH_3$ на полярній поверхні довжина зв’язку між поверхневим атомом Zn та атомом О ($CH_3(CO)CH_3$) після оптимізації структури практично не відрізняється від значення довжини зв’язку Zn–O, отриманого у випадку взаємодії з неполярною поверхнею (2,09 та 2,06 Å, відповідно). Спостерігаємо нахилення молекули ацетону по відношенню до поверхні під кутом 68º, а

також молекула ацетону не формує водневого зв'язку з полярною поверхнею (рис. 4.19а). Результати розрахунків показують незначне зменшення енергії адсорбції та значне у порівнянні з іншими молекулами перенесення заряду від поверхні до молекули ацетону ($\Delta q = -0{,}365 e_0$).



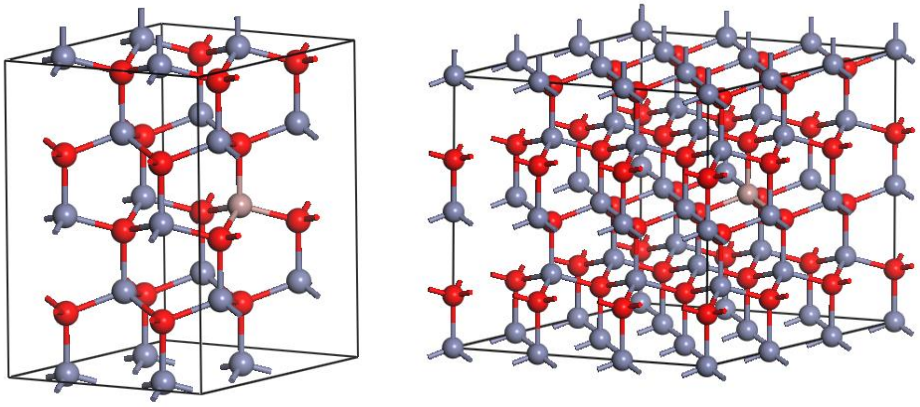

а) б)

Рис. 4.19. Оптимізована конфігурація (а) та розподіл густини станів (б) молекули ацетону на поверхні (0001).

Аналізуючи результати розрахунків для обох поверхонь бачимо, що адсорбція молекул на різних поверхнях дає різні зміни їхньої електронної структури. Як видно з таблиці 4.1 при взаємодії молекул з неполярною поверхнею, молекули CO та $H_2$ приводять до збільшення ширини забороненої зони, тоді як інші донорні молекули приводять до зменшення $E_g$, найбільший влив серед яких має молекула води. Вищі значення енергії адсорбції у порівнянні з полярною поверхнею вказують на стабільніші конфігурації поверхня–адсорбат. У випадку полярної поверхні результати показують, що перенесення заряду відбувається від поверхні до молекули, що призводить до меншої чутливості поверхонь при взаємодії з молекулами газів, за винятком молекули кисню, для якої адсорбція на поверхні (0001) є стабільнішою, ніж у випадку неполярної поверхні (див. табл. 4.2).

## 4.3 Вплив сильного легування атомами In, Ga та Al на електронну структуру оксиду цинку

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 [166].



а) б)

Рис. 4.20. Надґратки 2×2×2 (а) та 3×3×2 (б) ZnO із домішкою заміщення.

Для моделювання легування з різною концентрацією атомів домішок були розглянуті моделі надґраток 3×3×2 та 2×2×2 (рис. 4.20), в яких один із атомів Zn замінювали на атом домішки, що відповідає ступеню легування 3% і 6%. Під час розрахунків використано псевдопотенціали, що описують електронні конфігурації $3d^{10}4s^2$ для Zn, $2s^22p^4$ для O, а також $3s^22p^1$ для Al, $4d^{10}5s^25p^1$ для In, $3d^{10}4s^24p^1$ для Ga. Для точного опису електронного спектра використано наближення GGA+*U*.

У результаті проведеної оптимізації структурних моделей надґраток отримано зростання параметрів ґратки базової елементарної комірки ZnO у випадку легування атомами In, незначні зміни – у випадку Ga, та їхнє зменшення у випадку Al (табл. 4.3). Відповідні зміни відображають вплив заміщення іонів $Zn^{2+}$ іонами з іншими радіусами: $In^{3+}$, $Ga^{3+}$, $Al^{3+}$.

Таблиця 4.3

Оптимізовані параметри ґратки елементарних комірок ZnO із домішками In, Ga та Al

| Ступінь легування, % | ZnO | | ZnO:In | | ZnO:Ga | | ZnO:Al | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *a*, Å | *c*, Å | *a*, Å | *c*, Å | *a*, Å | *c*, Å | *a*, Å | *c*, Å |
| 0 | 3,251 | 5,213 | – | – | – | – | – | – |
| 3 | – | – | 3,256 | 5,224 | 3,252 | 5,218 | 3,221 | 5,174 |
| 6 | – | – | 3,267 | 5,233 | 3,254 | 5,223 | 3,194 | 5,137 |

На рис. 4.21 представлені зонно-енергетичні діаграми надґраток ZnO із домішками In, Ga та Al з концентрацією 6%. Внаслідок пониження симетрії в домішкових зразках бачимо зняття виродження зон на високосиметричних лініях зони Бріллюена.

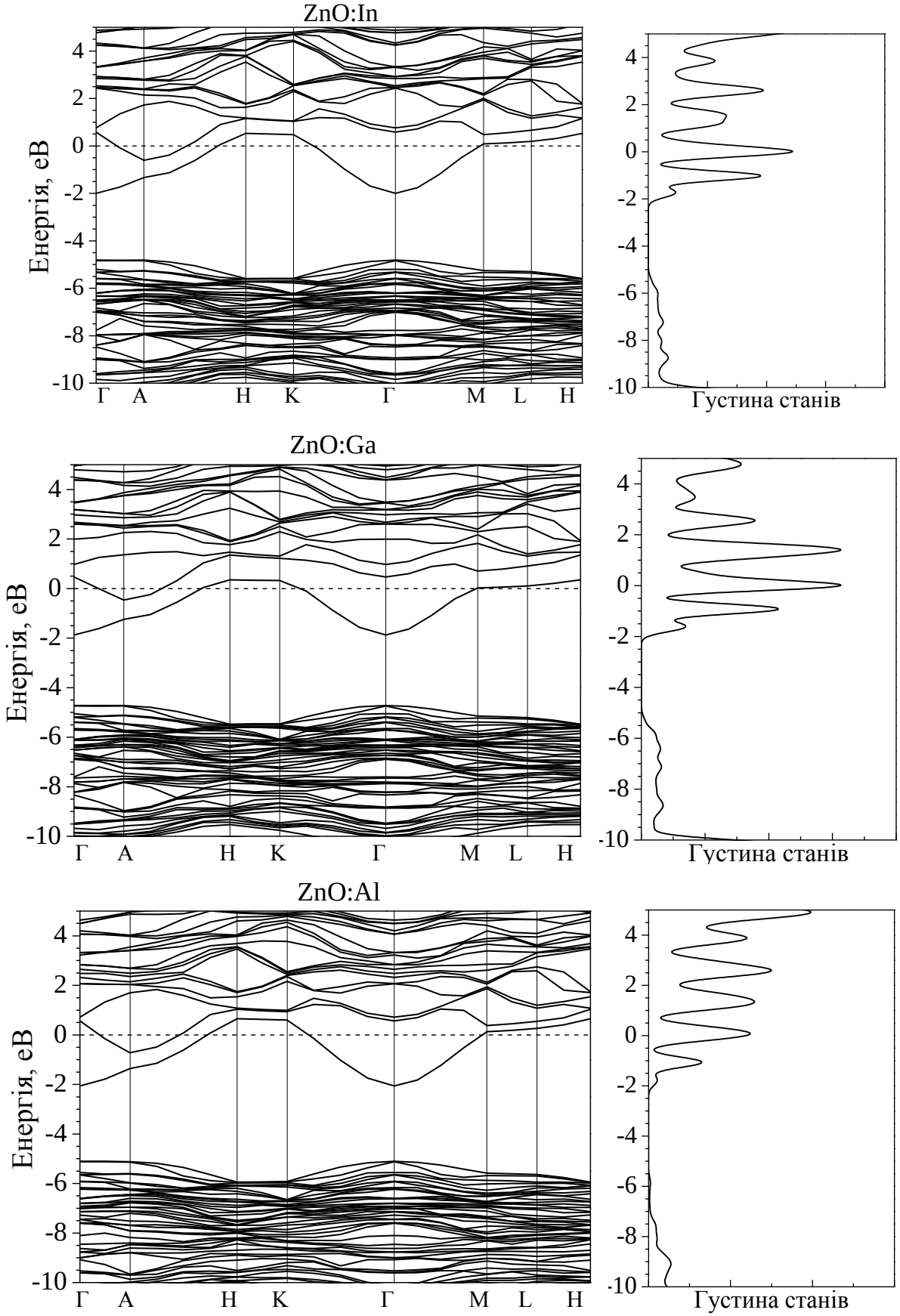



Рис. 4.21. Зонно-енергетичні діаграми надґраток 2×2×2 ZnO із домішками In, Ga та Al та графіки парціальної густини *s*-станів домішок. Пунктирною лінією вказано розташування рівня Фермі.

Фундаментальна ширина забороненої зони між вершиною валентної зони та дном зони провідності зменшується (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 оптичної ширини забороненої зони для концентрації домішок 6% 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. Згідно з цим ефектом, спектр поглинання сильно легованих або сильно дефектних (вироджених) напівпровідників подібний до спектру поглинання у невиродженому напівпровіднику, але його край зміщений в область більших енергій. Розгляд зонних діаграм показує, що у зоні провідності виникають невеликі енергетичні щілини розташовані у точках поблизу краю зони Бріллюена, а саме A, H, K та L. Вказане розщеплення виникає внаслідок появи у зоні провідності ZnO локалізованих антизв'язувальних станів домішкових атомів. Хоча гібридизація домішкових *s*-станів із станами зони провідності базової ґратки не створює енергетичної щілини для всіх **k**-векторів у зоні Бріллюена, така дисперсія нижніх зон провідності впливає і на абсолютну величину зміни оптичної ширини забороненої зони у сторону її зменшення.

Найвищим згадане розщеплення зон поблизу рівня Фермі спостерігаємо у зразках ZnO:In (0,94 еВ), для ZnO:Ga воно становить 0,78 еВ, а найменшим є у ZnO:Al (0,63 еВ). Проте, така взаємодія станів домішкових атомів із станами базової структури, яка створює конкуруючий до ефекту Бурштейна–Мосса механізм модифікації зонного спектра, не може пояснити факт зменшення ширини оптичної щілини зі зростанням рівня легування, зокрема у випадку ZnO:In, який спостерігається під час низки експериментальних досліджень, зокрема у [36]. Тому, ми додатково розглянули вплив дефектів кристалічної ґратки на властивості електронного спектру сильно легованого ZnO, зокрема вакансій Zn та O.

Присутність кисневих вакансій приводить до появи глибокого донорного рівня у забороненій зоні (рис. 4.22 а), який не впливає на оптичну щілину. Варто

відзначити зменшення дисперсії електронної зони поблизу рівня Фермі у порівнянні з ідеальною надграткою ZnO:In (рис. рис. 4.21 а), що відповідає зростанню ефективної маси носіїв заряду і відповідного зменшення їхньої рухливості.

Присутність у структурі вакансій цинку приводить до появи на зонній діаграмі незайнятих 2*p*-станів іонів оксигену, розташованих поблизу дефектів. Ці акцепторні стани захоплюють електрони з донорних домішкових станів In, що приводить до опускання рівня Фермі до вершини валентної зони. Ширина забороненої зони у цьому випадку також зменшується до 1,18 еВ.

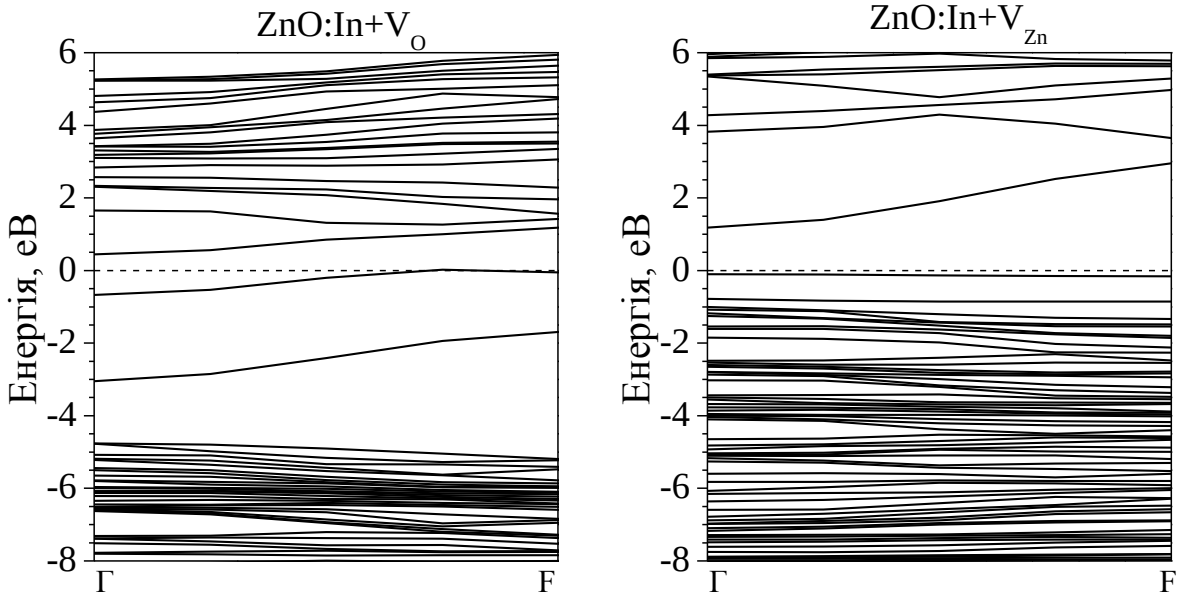



Рис. 4.22. Зонно-енергетичні діаграми надграток 2×2×2 ZnO:In із вакансіями O (а) та Zn (б). Пунктирною лінією вказано розташування рівня Фермі.

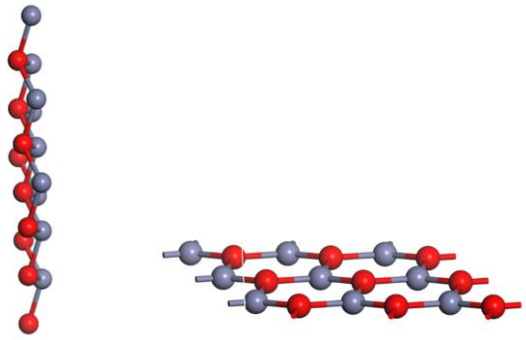
У реальних зразках ZnO:In кількість дефектів заміщення є значно більшою, ніж вакансій $V_{Zn}$, тому донорні рівні In не будуть повністю компенсуватись акцепторними рівнями $V_{Zn}$ і тому рівень Фермі буде знаходитись поблизу дна зони провідності, проте значення оптичної ширини забороненої зони буде зменшуватись.

### 4.4 Електронна структура моношару ZnO

У даному пункті представлені результати розрахунків електронної структури моношару оксиду цинку – 2D структури, з якої можна отримати, наприклад, нанотрубки ZnO.

Модель моношару ZnO являє собою надкомірку 3×3, вирізану з об’ємного

кристалу ZnO вздовж поверхні (0001) і містить 9 атомів Zn та 9 атомів O (рис. 4.23 а). Відстань між сусідніми поверхнями моношарів ZnO складає 10 Å для усунення міжповерхневих взаємодій.



а) б)

Рис. 4.23. Моношар ZnO (темні і світлі кульки відображають атоми O та Zn, відповідно): а) неоптимізована поверхня; б) поверхня після оптимізації.

Після оптимізації структура змінюється, атоми Zn опускаються вниз, в результаті чого структура стає планарною, подібною до шару графену (рис. 4.26 б). Довжина зв'язку Zn–O зменшується після релаксації структури від значення 1,97 до 1,88 Å. Також спостерігається зростання кута між зв'язками Zn–O у порівнянні з монокристалом ZnO від 108º для тетракоординатного оточення атомів у кристалі до 119º для планарного моношару ZnO. Слід зазначити, що довжина зв'язків Zn–O в моношарі ZnO є меншою, ніж в об'ємному кристалі, так як $sp^2$-зв'язування в моношарі сильніше, ніж тетраедричне $sp^3$-зв'язування в кристалі.

На рис. 4.24 подано зонно-енергетичну діаграму моношару ZnO після оптимізації. З діаграми видно, що двовимірний ZnO є напівпровідником та володіє прямою забороненою зоною в точці Г (рис. 4.25), яка складає 1,69 еВ. Дані результати розрахунків добре узгоджуються з попередніми теоретичними розрахунками для моношару ZnO [72, 167].

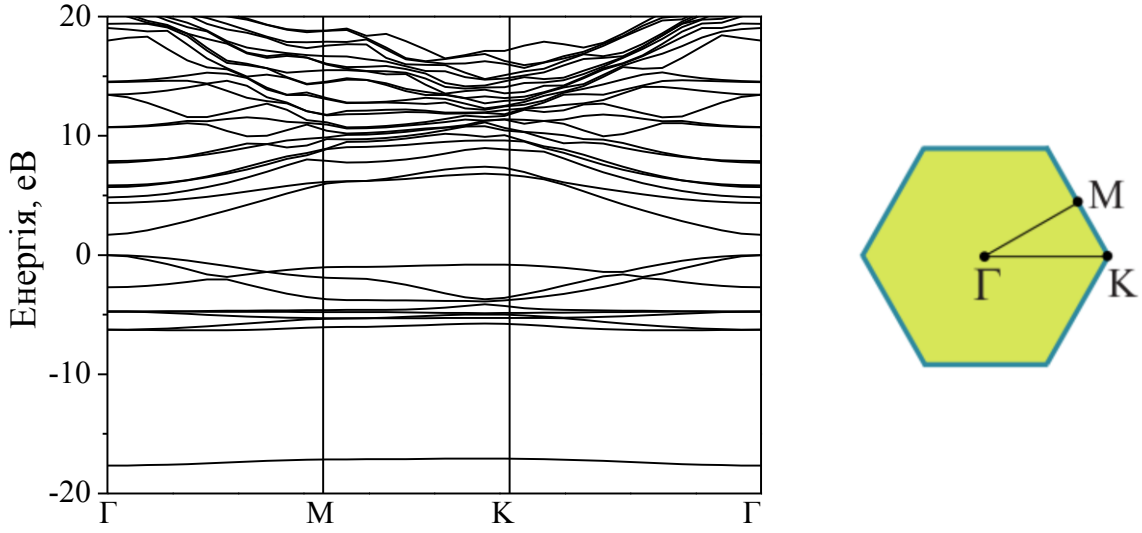



Рис. 4.24. Зонна діаграма та зона Бріллюена моношару ZnO.

Подібно до розташування зон у об'ємних кристалах ZnO, верхня частина валентної зони формується в основному з 2*p*-орбіталей O, в той час як нижня частина сформована 3*d*-орбіталями Zn. Смуги на краях зони провідності та валентної зони вздовж напрямку Г→K є похідними від комбінації зв'язування та антизв'язування O-2*p* і 4*p*-орбіталей Zn, які формують $\pi$- і $\pi^*$-стани. Найвища зона валентного комплексу вздовж напрямку Г→K складається в основному 2*p*-орбіталями O, але також бачимо невеликий внесок від 4*p*-орбіталей Zn. Найнижча зона провідності складається в основному з 4*p*-орбіталей Zn та небагатьох 2*p*-орбіталей O. Невеликий внесок від 4*p*-станів Zn підтверджується також розподілом густини станів (рис. 4.25).

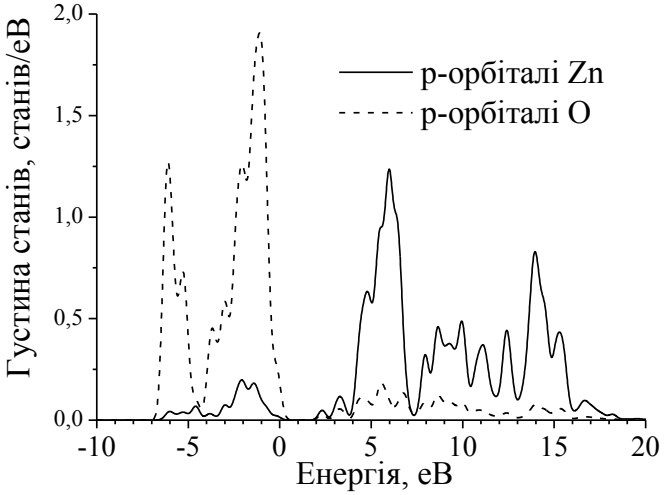



Рис. 4.25. Розподіл густини станів в моношарі ZnO.

Отже, планарна структура 2D моношару ZnO, досягається за рахунок зв'язування *p*-станів. Таку ж ситуацію спостерігали і для 2D моношару BN, яка є іонною сполукою родини III–V з широкою забороненою зоною між $\pi$- і $\pi^*$-станами [168]. Планарна стабільність графену також підтримується $\pi$- станами [168].

## Висновки до розділу 4

1. Проведено першопринципні розрахунки параметрів електронного спектра, а також досліджено оптичні та адсорбційні властивості тонких плівок ZnO з активними неполярною $(10\bar{1}0)$ та полярною (0001) поверхнями.

2. Внаслідок структурної перебудови плівки із неполярною поверхнею $(10\bar{1}0)$ відбувається перерозподіл електронної густини між поверхнею і об'ємом плівки, ширина забороненої зони зростає. У випадку плівки із полярною (0001) поверхнею спостерігається зменшення ширини забороненої зони та зсув рівня Фермі у зону провідності, що приводить до виникнення провідності *n*-типу.

3. Досліджено вплив взаємодії молекул різних газів ($H_2O$, CO, $NH_3$, $H_2$, $O_2$, $C_2H_5OH$, $CH_3OH$ та $C_3H_6O$) з поверхнями ZnO на структуру їхнього електронного спектру. Встановлено стабільні конфігурації розміщення молекул газів у системі поверхня–адсорбат і виявлено механізми перенесення заряду для обох поверхонь.

4. Результати розрахунків показали, що зонна структура поверхонь ZnO змінюється відповідно зі зміною типу адсорбату та енергії адсорбції. Адсорбція молекул газу приводить до реконструкції поверхні і сприяє обміну електронами між адсорбатом та адсорбентом. Показано важливість врахування релаксації поверхні для аналізу процесів адсорбції молекул газів на поверхнях ZnO.

5. Аналіз результатів розрахунків показує, що більш енергетично вигідною для застосування в сенсорах газів є поверхня $(10\bar{1}0)$ ZnO, на що вказує більше значення $E_{ad}$ для донорних молекул у порівнянні з поверхнею (0001), тоді як для акцепторних молекул енергетично вигіднішою стає полярна поверхня ZnO.

6. Проведено розрахунки зміни електронної структури ZnO внаслідок легування атомами In, Ga та Al. Встановлено, що для опису зміни оптичної ширини забороненої зони потрібно враховувати ефект Бурштейна–Мосса, вплив структурної деформації внаслідок сильного легування, гібридизацію електронних орбіталей домішки та йонів цинку, вплив точкових дефектів.

7. Розраховані структурні та зонно-енергетичні параметри моношару ZnO. Встановлено енергетичну стабільність планарної структури моношару, яка досягається за рахунок зв'язування *p*-станів.

# РОЗДІЛ 5
# ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ 1D і 0D НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ZnO

В попередньому розділі показано можливість побудови та енергетичну вигідність структур ZnO на основі моношарів. В цьому розділі представлені першопринципні розрахунки 1D та 0D наноструктур оксиду цинку: на основі моношарів (нанотрубки та нанострічки), нанодротиків та нанокластерів ZnO.

## 5.1 Нанотрубки ZnO

### 5.1.1 Електронні та оптичні властивості нанотрубок ZnO різної хіральності

В даному пункті представлено теоретичні дослідження в межах теорії функціонала густини електронної структури та оптичних властивостей модельних одностінкових нанотрубок ZnO різної хіральності.

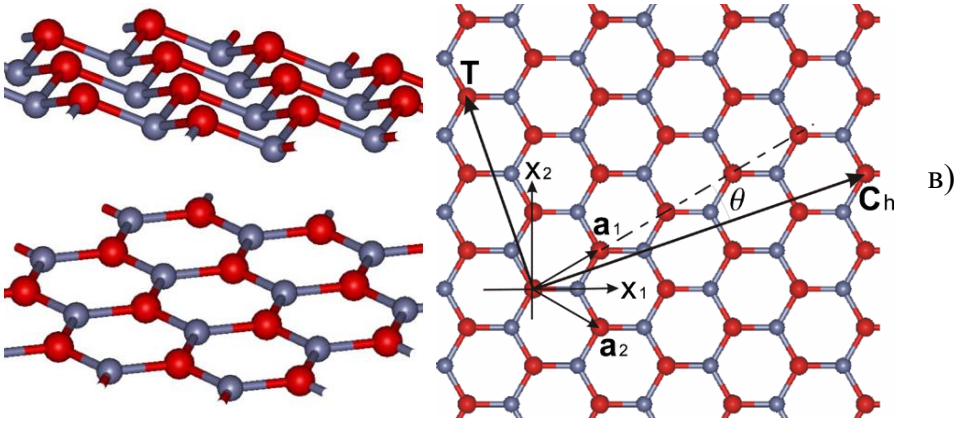



Рис. 5.1. а) Моношар кристалу ZnO у структурі в'юрциту; б) оптимізована структура моношару ZnO із планарною гексагональною граткою; в) базисна структура планарного шару ZnO. Маленькі і великі кульки відображають атоми Zn та O, відповідно.

У попередньому розділі було показано, що графітоподібна структура є більш енергетично вигідною ніж структура в'юрциту для моношарів ZnO. В експериментальній роботі [169] спостерігались такі графітоподібні планарні моношари ZnO, тому для побудови моделі нанотрубок ми використовували моношари ZnO планарної структури (рис. 5.1 б). Для наших досліджень були розглянуті моделі одностінкових нанотрубок ZnO у вигляді згортки одного шару ZnO так,

що два еквівалентні місця гексагональної ґратки співпадають. Подібно до опису одностінкових вуглецевих нанотрубок, хіральність нанотрубок ZnO може бути визначена парою цілих чисел (*n*, *m*). Вектори $\mathbf{a}_1$ та $\mathbf{a}_2$ є базисними векторами гексагональної гратки. Вектор трансляції **T** є перпендикулярний до $\mathbf{C}_h$ і спрямований вздовж осі нанотрубки (рис. 5.1 в).

Розрахунки проводились для гексагональної надґратки 18,5×18,5×9,8 Å у випадку нанотрубки (4,4) та 19×19×11 Å для (8,0), зокрема. За таких параметрів надгратки стінки сусідніх нанотрубок віддалені одна від одної на відстань 12 Å, що забезпечує можливість нехтування взаємодією між нанотрубками. Для вивчення електронної структури розглянуто ахіральні нанотрубки ZnO типу “крісло” (4,4), (5,5), “зигзаг” (8,0), (12,0) та хіральну нанотрубку (8,2). З метою отримання рівноважних структур, для кожної моделі, проведено структурну оптимізацію.

Одне кільце нанотрубки типу (5,5) містить 10 атомів цинку і 10 атомів оксигену. Діаметр цієї нанотрубки складає 9,153 Å. Обчислення проводились для нанотрубок трьох довжин, які містили 1, 2 та 4 кільця, відповідно (рис. 5.2).

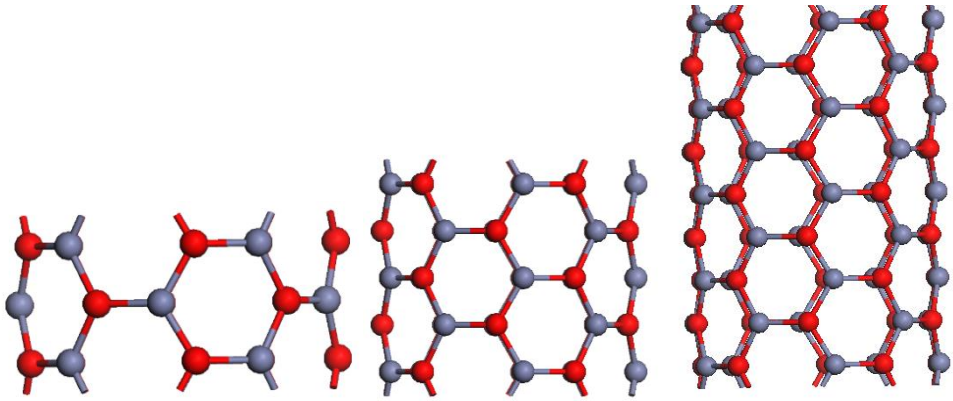


Рис. 5.2. Нанотрубки типу (5,5) оксиду цинку: 1, 2 та 4 кільця.

Графіки розподілів густини станів для нанотрубок ZnO (5,5) різної довжини представлені на рис. 5.3. Порівнюючи отримані розподіли, для трубок різної довжини, бачимо, що розподіл і положення піків функції густини станів не змінюються, а зростають лише їхні інтенсивності. Тобто, для теоретичного дослідження електронних властивостей нанотрубок оксиду цинку методом псевдопотенціалу можна обмежитись розглядом кількох структурних кілець. Така можливість значно зменшує затрати часу машинних обчислень, не зменшуючи при цьому точності та адекватності зонного моделювання наноструктур.

На рис. 5.4, вздовж високосиметричних ліній зони Бріллюена, представлено

зонну діаграму нанотрубки ZnO типу (5,5). Ширина забороненої зони нанотрубки (5,5) є більшою від значення $E_g$ для об'ємного кристалу ZnO на 1,1 еВ і становить 2,07 еВ. У представлених результатах розрахунків потрібно зважати на заниження ширини забороненої зони, притаманне методу DFT [170].

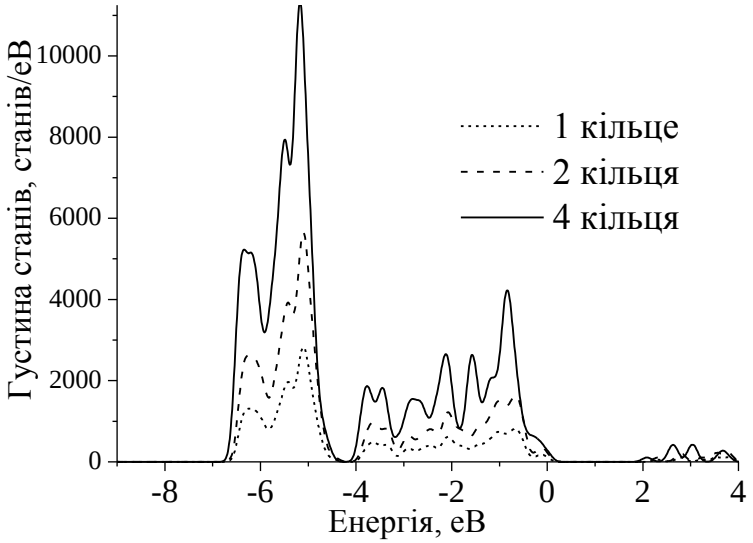



Рис. 5.3. Розподіл густини станів для нанотрубок (5,5) ZnO різної довжини.

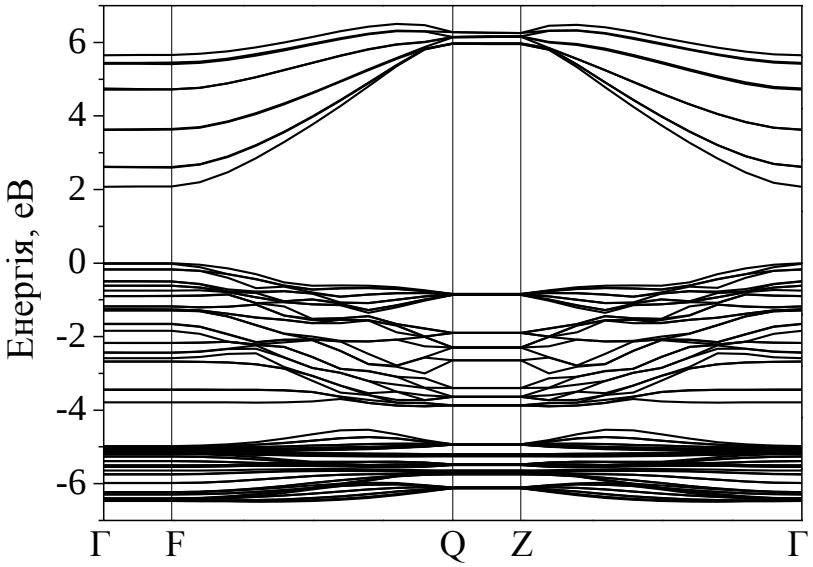
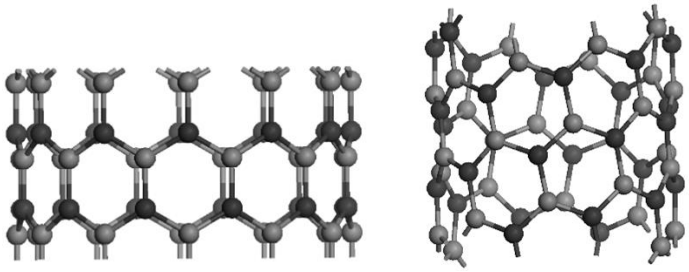



Рис. 5.4. Зонно-енергетична діаграма нанотрубки (5,5) оксиду цинку.

Одне кільце нанотрубки типу (12,0) містить 24 атоми цинку та 24 атоми оксигену (рис. 5.5 а). Діаметр нанотрубки (12,0) складає 12,45 Å. Одне кільце нанотрубки типу (8,2) містить 28 атомів цинку і 28 атомів оксисену (рис. 5.5 б). Діаметр такої нанотрубки складає 9,52 Å. Зонно-енергетичні структури нанотрубок (4,4) та (8,0) показані на рис. 5.6–5.7. Значення $E_g$ є близькими одна до одної і знаходяться в межах 2 еВ, незважаючи на те, що мають різний радіус та

геометрію. Із зонних діаграм бачимо, що нанотрубки ZnO, на відміну від вуглецевих нанотрубок аналогічних типів, проявляють напівпровідникові властивості.



а) б)

Рис. 5.5. Одне кільце нанотрубок типу (12,0) та (8,2) оксиду цинку, відповідно.

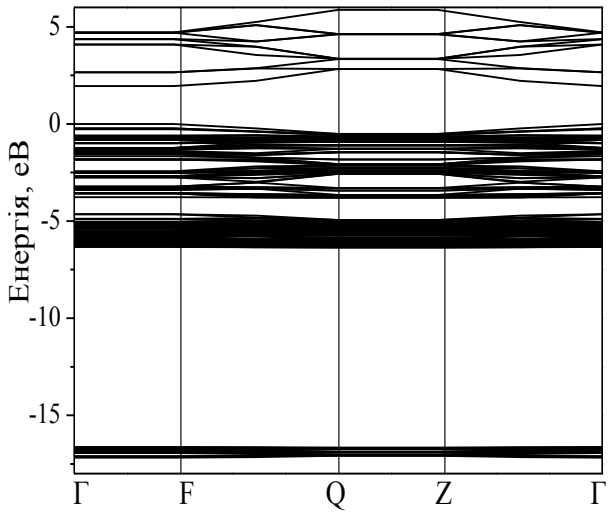



Рис. 5.6. Зонно-енергетична діаграма нанотрубки (4,4) оксиду цинку.

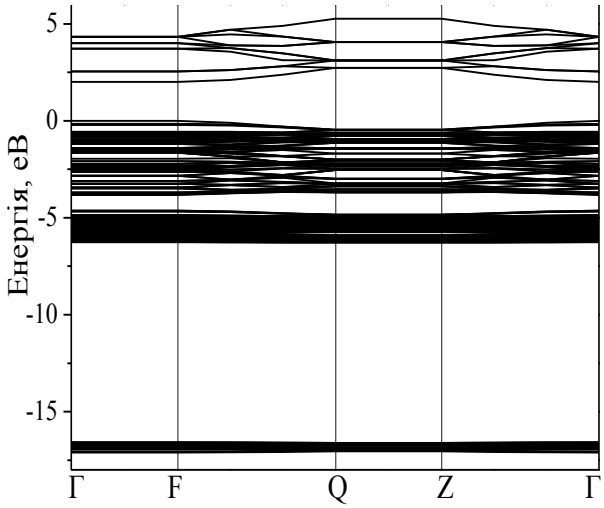



Рис. 5.7. Зонно-енергетична діаграма нанотрубки (8,0) оксиду цинку.

Обчислені розподіли функції густини станів для нанотрубок ZnO (5,5), (12,0) та (8,2) показані на рис. 5.8. Бачимо, що при зміні типу нанотрубки, тобто її хіральності та діаметру, розподіл енергетичних станів не змінюється.

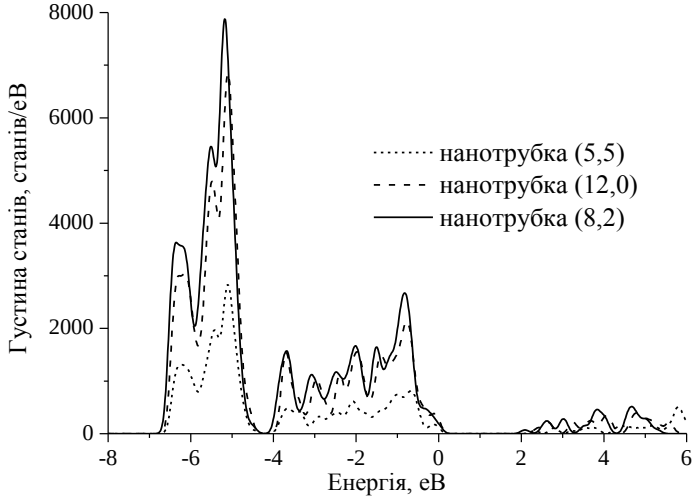



Рис. 5.8. Розподіл функції густини станів для нанотрубок ZnO різної хіральності.

Спостерігається зростання ширини забороненої зони за умови збільшення діаметра нанотрубки: для нанотрубки (8,2) $E_g$ = 2,08 еВ, для (12,0) – $E_g$ = 2,11 еВ. Порівняння розподілів густини станів для нанотрубки і об'ємного кристалу ZnO вказує на незначне зміщення 3*d*-станів цинку (область від −4 до −7 еВ) в електронному спектрі нанотрубки в область нижчих енергій (рис. 5.9) [171].

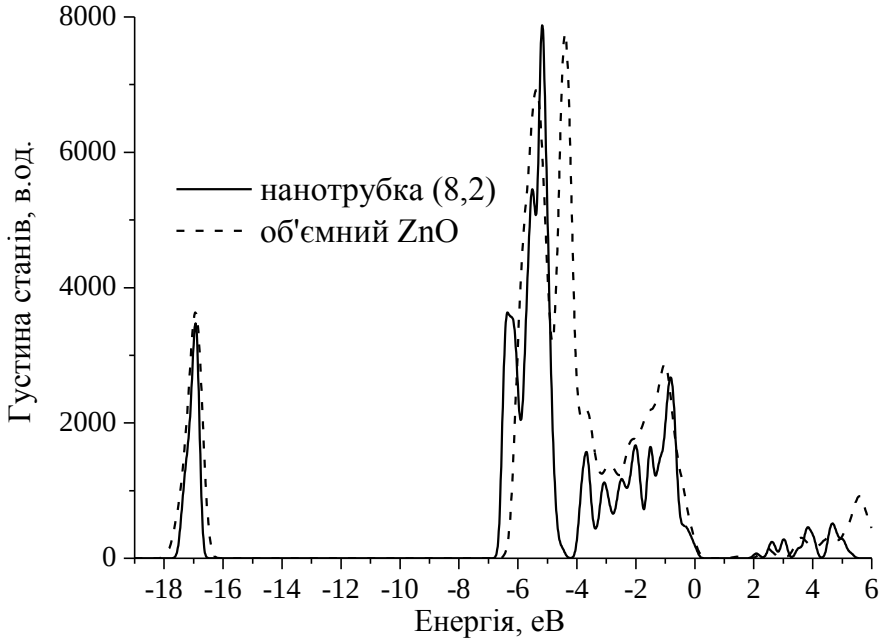



Рис. 5.9. Порівняння густини станів для нанотрубки (8,2) і монокристалу ZnO.

Спектри поглинання одностінкових нанотрубок ZnO (4,4) та (8,0), отримані на основі результатів зонних розрахунків, представлені на рис. 5.10–5.11. Суцільними лініями позначені прямі переходи, які відповідають поляризації $E \parallel c$, тоді як пунктирними лініями позначені непрямі переходи, які відповідають поляризації світла $E \perp c$. Розміщення першого піку для $E \parallel c$ пов'язане з забороненою зоною, чітко відповідає розглянутим структурам, незалежно від радіуса нанотрубки. Проте, розміщення другого паралельного піку знижується зі збільшенням радіуса нанотрубки. Так наприклад, радіуси нанотрубок (4,4) та (8,0) ZnO 3,8 та 4,25 Å, а розміщення їхнього другого піку – 2,9 та 2,81 еВ.

Інтерпретацію отриманих спектрів проводимо на основі симетрійного аналізу дозволених переходів для нанотрубок (4,4) та (8,0). Нанотрубка (8,0) типу "зигзаг" має $C_{4v}$ симетрію, тоді як (4,4) типу "крісло" – симетрію $C_4$.

У випадку нанотрубки (4,4) перший подвійний пік для поляризації $E \parallel c$ при 2,2 еВ відповідає прямому переходу між станами типу *a* (рис. 5.10).

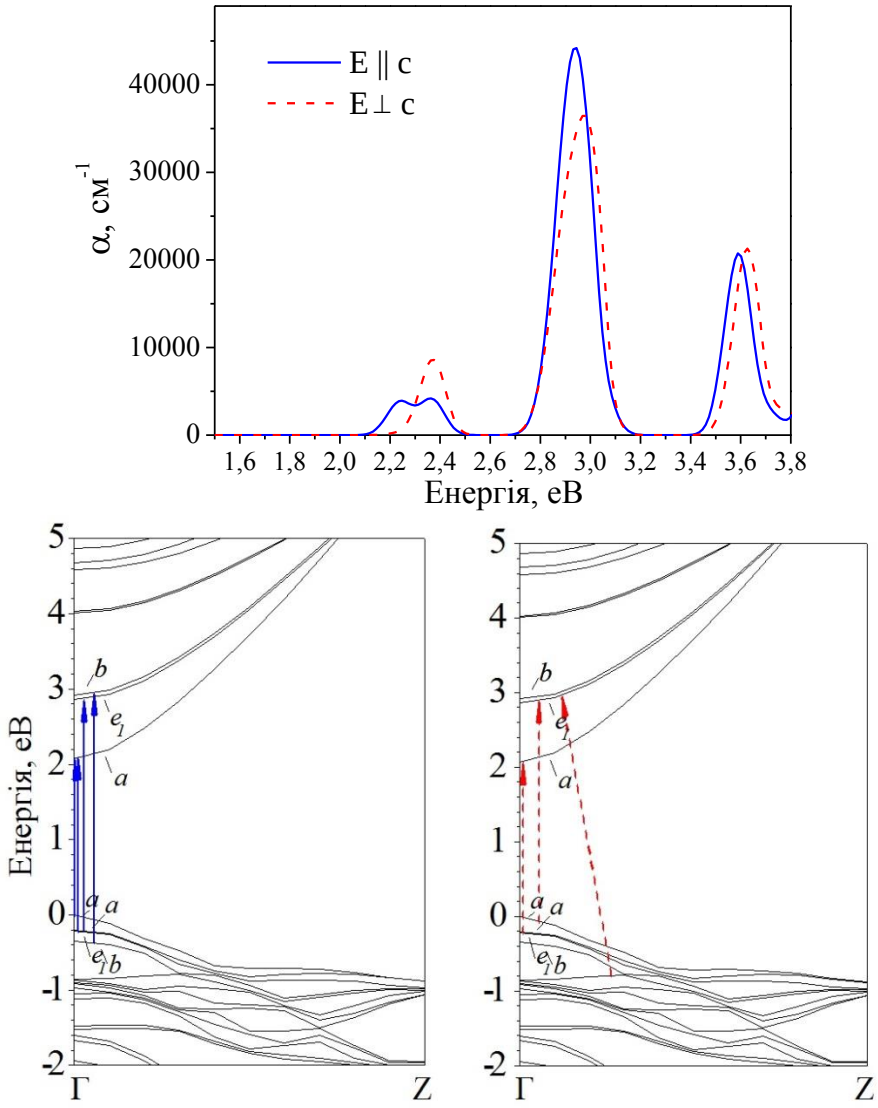



Рис.5.10. Розрахований спектр поглинання та його інтерпретація на зонній діаграмі для нанотрубки (4,4).

Другий пік при 2,9 еВ пов'язується із прямим переходом між зонами із симетрією $e_1$. Третій пік (3,6 еВ) утворюється внаслідок переходу між станами валентної зони та зони провідності $b$-типу. Піки для поляризації $E \perp c$ поблизу 2,35, 3,1 та 3,65 еВ є результатом прямих і непрямих переходів між станами $a$- та $e_1$-симетрії.

Для нанотрубки (8,0) із $C_{4v}$ симетрією перші дозволені переходи зображені на рис. 5.11. Перший пік для поляризації $E \parallel c$ знаходиться при 2,25 еВ. Це прямий перехід між двома зонами із симетрією $a_1$. Наступний пік (2,81 еВ) пов'язується із прямим переходом між двома зонами $e_1$-симетрії. Піки для $E \perp c$ утворюються внаслідок прямих переходів між зонами із $a_1$ ($a_2$) та $e_1$ симетрією.

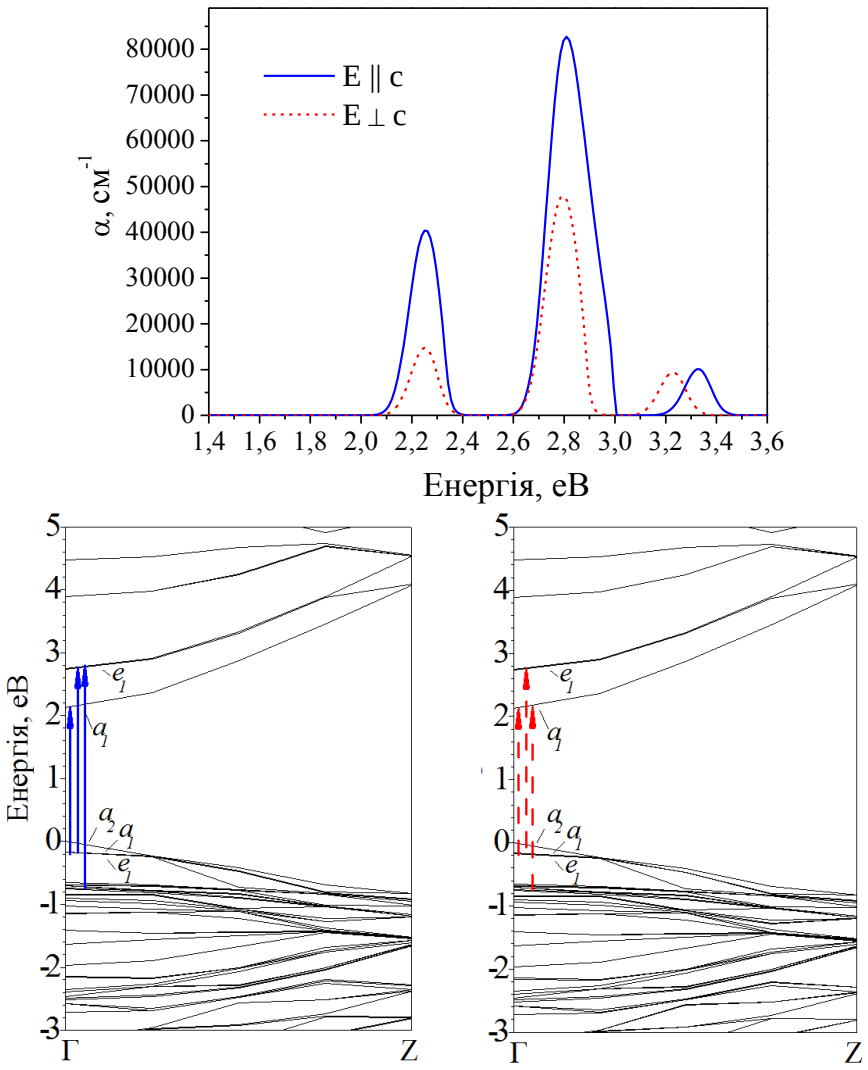



Рис. 5.11. Розрахований спектр поглинання та його інтерпретація на зонній діаграмі для нанотрубки (8,0).

### 5.1.2 Електронна структура нанотрубок ZnO із дефектами

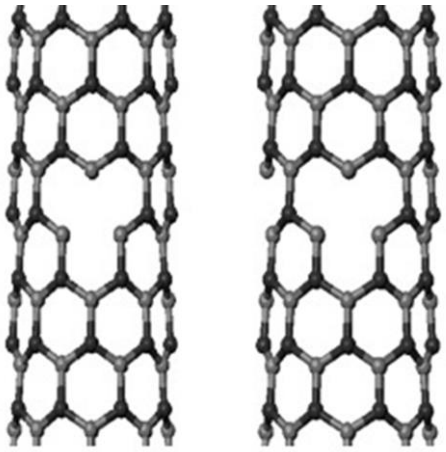


Рис. 5.12. Нанотрубки ZnO двома і трьома оксигеновими вакансіями, відповідно.

Відомо, що найбільш поширеними точковими дефектами у наноструктурах на основі ZnO є оксигенові вакансії. Для дослідження впливу дефектів на електронну структуру нанотрубок ZnO були розглянуті нанотрубки із вакансіями оксигену (рис. 5.12). Присутність вакансій індукує напруження у нанотрубці поблизу дефекту, що результує у зменшенні відстані між атомами цинку, які знаходяться поблизу дефекту. Розгляд зонних діаграм (рис. 5.13) та розподілів густини станів

(рис. 5.14) нанотрубок ZnO з дефектами показує, що нанотрубки залишаються напівпровідниками, проте у забороненій зоні поблизу вершини валентної зони та дна зони провідності виникають дефектні рівні. Присутність вакансій спрощує перехід носіїв заряду з валентної зони у зону провідності. Також поблизу зони провідності з'являється невелика енергетична щілина. При зростанні концентрації вакансій, найменша енергетична щілина переміщується із точки Г зони Бріллюена у точку Z (0, 0, 0,5) [172].

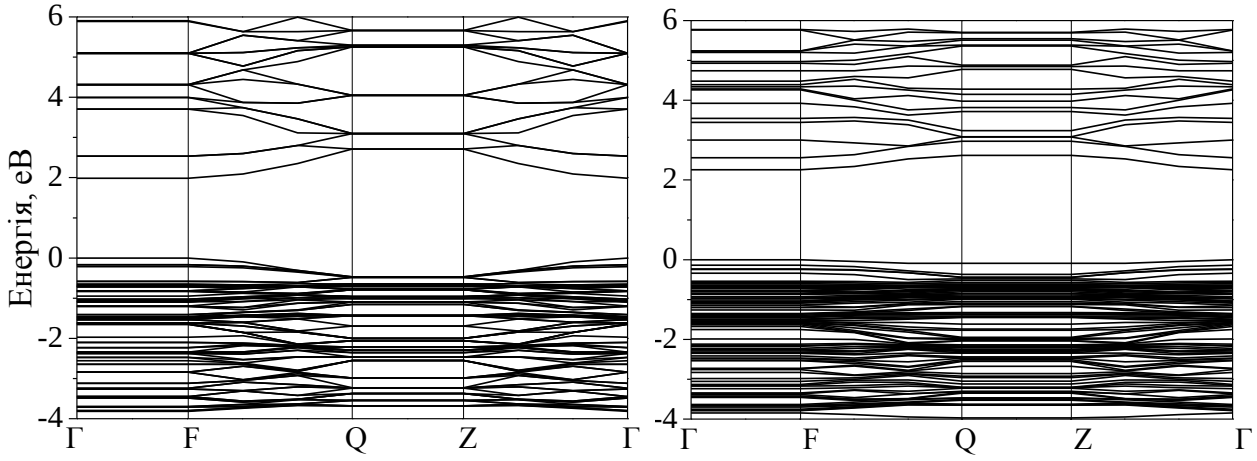



Рис. 5.13. Зонно-енергетичні діаграми нанотрубок оксиду цинку: а) ідеальної структури; б) із оксигеновими вакансіями.

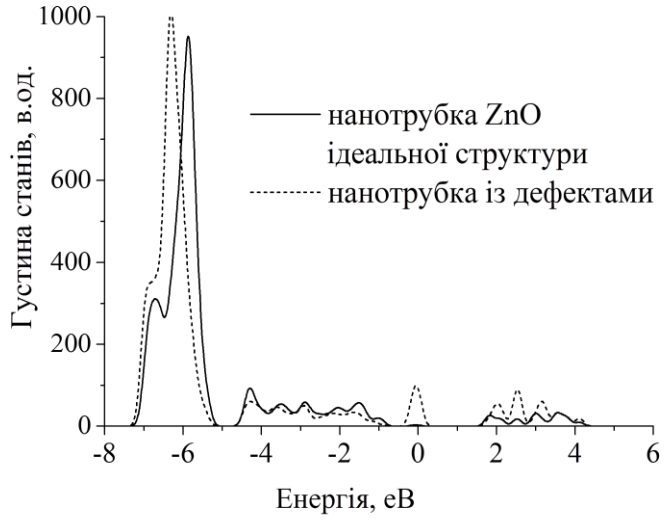



Рис. 5.14. Розподіл густини станів для атомів цинку у бездефектній і дефектній нанотрубці ZnO.

Енергія формування одного, двох, трьох дефектів, яка задається як різниця енергії ідеальної і дефектної нанотрубки + оксиген, становить 8,68, 16,5 і 24,91 еВ, відповідно. Аналіз заселеностей за Малікеном показує, що в ідеальній нанотрубці ZnO заряди іонів ($\Delta q$) $Zn^{\Delta q+}$ і $O^{\Delta q-}$ становлять 0,86$e$, а у нанотрубках із дефектами усереднене значення $\Delta q$ трьох атомів $Zn^{\Delta q+}$ (розподіл густини станів цих атомів зображено на рис. 5.14) поблизу дефектів зменшується до 0,56$e$.

### 5.1.3 Сенсорні властивості нанотрубок ZnO різної хіральності

У даному пункті представлено теоретичні дослідження адсорбції молекул різних газів ($O_2$, $H_2O$, CO, $NH_3$, $CH_3OH$ і $C_2H_5OH$, $C_3H_6O$) на поверхні чистих та дефектних нанотрубок ZnO. Відомо, що використання GGA у розрахунках приводить до кількісної недооцінки величини енергії зв'язку системи і завищених відстаней між адсорбатом і адсорбентом. Використання цього наближення дає можливість при аналізі результатів розрахунків стверджувати, що якщо система молекула–нанотрубка буде стабільною, то і реальна система також буде стабільною. Характерне для методів DFT заниження абсолютного значення ширини забороненої зони не має впливу на аналіз електронної структури у дослідженні сенсорних властивостей нанотрубок, оскільки ми порівнюємо різниці енергій чистої поверхні нанотрубок ZnO і поверхні з адсорбованими молекулами газів, використовуючи при цьому той самий метод розрахунків. При зміні типу нанотрубки, тобто її хіральності та діаметру, розподіл енергетичних станів не змінюється [173].

У дослідженні розглянуто нанотрубки ZnO (4,4) типу "крісло" і (8,0) типу "зигзаг". Для цих структур спочатку була проведена оптимізація (релаксація) геометрії, а потім на поверхню додавались молекули $O_2$, CO, $NH_3$, $H_2O$, етанолу, метанолу та ацетону. Геометричні параметри такої системи знову оптимізувались.

Для кожного типу адсорбату на поверхні нанотрубок розглянуто різні можливі геометричні положення молекул над поверхнею (над атомами Zn і O, над зв'язком Zn–O) та різні типи адсорбції, такі як фізична адсорбція, хемосорбція і молекулярна хемосорбція.

Енергія адсорбції молекул газу на поверхні нанотрубки ZnO обчислювалася за таким виразом:

$$E_{ad} = E_{НТМ} - (E_{НТ} + E_{М}), \qquad (5.1)$$

де $E_{НТ}$ і $E_{М}$ – відповідають енергіям чистої поверхні нанотрубки ZnO і вільної молекули газу, а $E_{НТМ}$ – повна енергія системи після адсорбції молекул газу. Вище від'ємне значення енергії адсорбції вказує на більш енергетично вигідну конфігурацію системи.

Далі ми описуємо взаємодію молекул із поверхнею нанотрубки ZnO у по-

рядку зростання комплексності механізму перенесення заряду. У таблицях 5.1 – 5.4 наведено отримані значення енергії адсорбції $E_{ad}$ (еВ), ширини забороненої зони системи молекула–нанотрубка ZnO $E_g$ (еВ), перенесення заряду $\Delta q$ (е) та довжини зв'язку між атомом молекули і атомом поверхні нанотрубки $d$ (Å) у найбільш стабільних конфігураціях системи молекула–нанотрубка ZnO. Адсорбція молекул на поверхні нанотрубки змінює її локальну геометричну структуру у місці зв'язку. Характер взаємодії обговорюємо у світлі розгляду розподілів густини станів і вигляду найвищої заповненої молекулярної орбіталі (HOMO) і найнижчої незаповненої молекулярної орбіталі (LUMO) молекул адсорбату.

Таблиця 5.1.

Енергія адсорбції $E_{ad}$ (еВ) , ширина забороненої зони $E_g$ (еВ), перенесення заряду $\Delta q$ (е) та довжина зв'язку $d$ (Å) адсорбатів на поверхні нанотрубки (4,4).

| | $E_{ad}$ (еВ) | $E_g$ (еВ) | $\Delta q$ (е) | $d$ (Å) |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | −0,62 | 1,96 | 0,105 | 2,24 |
| $NH_3$ | −0,89 | 1,94 | 0,195 | 2,16 |
| CO | −0,25 | 1,97 | 0,132 | 2,35 |
| $O_2$ | −0,26 | 1,70 | −0,154 | 2,29 |
| $CH_3OH$ | −0,60 | 1,94 | 0,099 | 2,22 |
| $C_2H_5OH$ | −0,59 | 1,96 | 0,112 | 2,21 |
| $C_3H_6O$ | −0,58 | 1,92 | 0,129 | 2,20 |
| Нанотрубка ZnO | | 1,96 | | |

Таблиця 5.2.

Енергія адсорбції $E_{ad}$ (еВ), ширина забороненої зони $E_g$ (еВ), перенесення заряду $\Delta q$ (е) та довжина зв'язку $d$ (Å) адсорбатів на поверхні нанотрубки (8,0).

| | $E_{ad}$ (еВ) | $E_g$ (еВ) | $\Delta q$ (е) | $d$ (Å) |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | −0,60 | 2,01 | 0,098 | 2,26 |
| $NH_3$ | −0,89 | 1,98 | 0,194 | 2,16 |
| CO | −0,24 | 2,00 | 0,123 | 2,93 |
| $O_2$ | −0,25 | 1,69 | −0,150 | 2,34 |
| $CH_3OH$ | −0,53 | 1,98 | 0,101 | 2,23 |
| $C_2H_5OH$ | −0,59 | 2,01 | 0,105 | 2,24 |
| $C_3H_6O$ | −0,51 | 1,96 | 0,121 | 2,21 |
| нанотрубка ZnO | | 2,01 | | |

У випадку адсорбції молекули $H_2O$ HOMO-орбіталь молекули повністю локалізована на атомі O, тоді як LUMO – на атомах H. HOMO відіграє визначальну роль у перенесенні заряду завдяки невеликому змішуванню з електронними ста-

нами нанотрубки вище рівня Фермі (рис. 5.15). Присутня також сильніша гібридизація зі станами нижче рівня Фермі, проте вона не викликає перенесення заряду, оскільки усі ці стани є заповненими. Отже, молекула $H_2O$ виступає донором носіїв заряду, підвищуючи провідність системи [174].

При адсорбції молекули води на дефектних нанотрубках (4,4) та (8,0) бачимо (табл. 5.3–5.4) різний вплив дефектів на адсорбційний процес. У випадку взаємодії нанотрубки (4,4) з молекулою $H_2O$ спостерігаємо зростання енергії зв'язку між адсорбатом та адсорбентом, тоді як, при взаємодії нанотрубки (8,0) з $H_2O$ бачимо зменшення енергії зв'язку між поверхнею нанотрубки та молекулою.

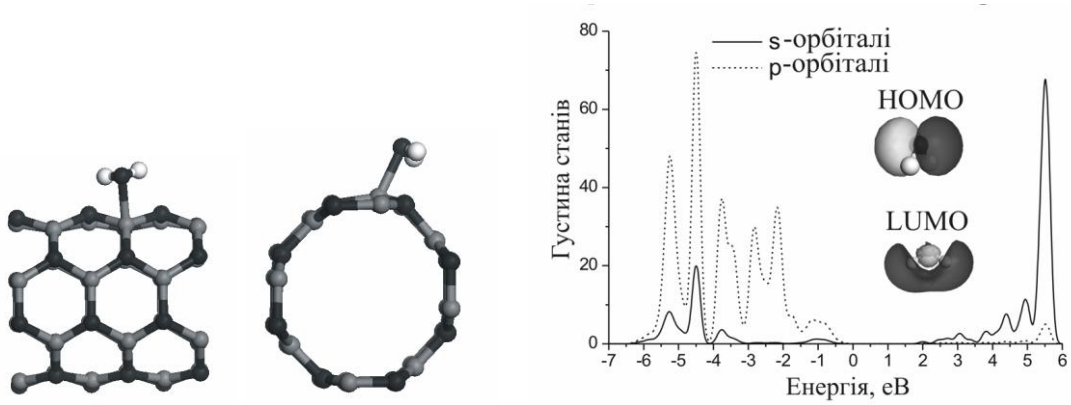



Рис. 5.15. Оптимізована структурна модель адсорбції $H_2O$ на поверхні нанотрубки (4,4), густина станів та HOMO і LUMO молекули $H_2O$ у системі нанотрубка–адсорбат.

У випадку адсорбції молекули аміаку ($NH_3$) ситуація є подібною. Молекули $NH_3$ зазнають молекулярної хемосорбції на поверхні нанотрубок і стають донорами носіїв заряду (рис. 5.16). HOMO орбіталь молекули $NH_3$ зазнає суттєвого перекриття зі станами нанотрубки поблизу рівня Фермі. Аналіз заселеностей орбіталей вказує, що заряд втрачають іони нітрогену ($\Delta q_N$ = 0,276), тоді як іони гідрогену у молекулі практично не змінюють заряду.

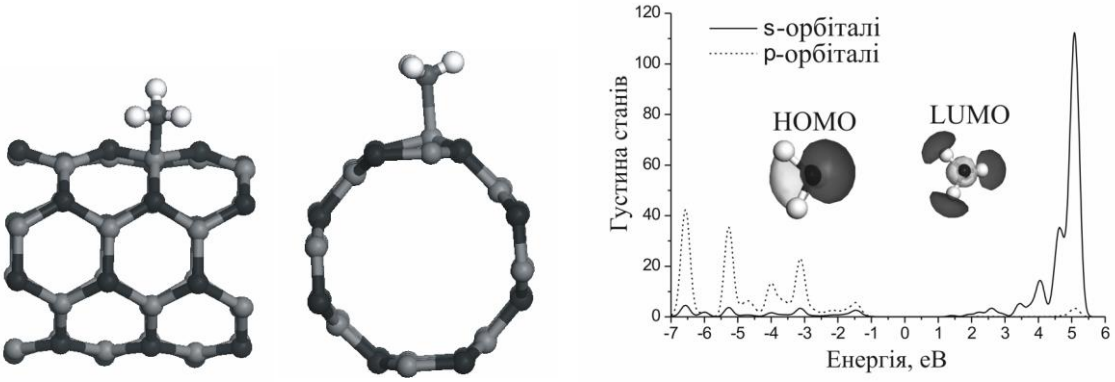



Рис. 5.16. Оптимізована структурна модель адсорбції $NH_3$ на поверхні нанотрубки (4,4), густина станів та HOMO і LUMO молекули $NH_3$ у системі нанотрубка–адсорбат.

Енергія зв’язку $NH_3$ на дефектних станах не значно знижується для обох нанотрубок: від $E_{ad}$ = −0,89 до−0,87 еВ, при цьому зменшується значення переносу заряду ($\Delta(\Delta q) \approx 0,004e$). Відповідно до цього можемо припустити, що адсорбція $NH_3$ для нанотрубок (4,4) та (8,0) слабко залежить від наявності вакансій О.

При адсорбції молекул СО на поверхнях нанотрубок ZnO встановлено, що молекули чадного газу є хемосорбованими на поверхні нанотрубок з приблизно однаковими енергіями адсорбції для нанотрубок різної хіральності. Також відзначимо залежність величини перенесення заряду від розміщення молекули відносно поверхні нанотрубки. Ця залежність виникає внаслідок різного ступеня перекриття HOMO орбіталей СО зі станами ZnO, незважаючи на те, що LUMO орбіталь знаходиться ближче до рівня Фермі нанотрубки, ніж HOMO (рис. 5.17).

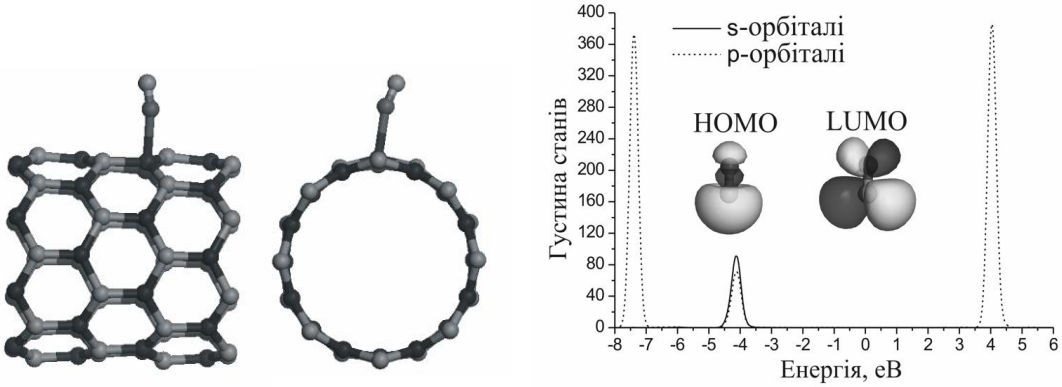



Рис. 5.17. Оптимізована структурна модель адсорбції СО на поверхні нанотрубки (8,0), густина станів та HOMO і LUMO молекули СО у системі нанотрубка–адсорбат.

Такий донорний характер перенесення заряду узгоджується із даними експериментальних досліджень, згідно з якими електронна провідність у наностержнях оксиду цинку *n*-типу зростає під впливом парів $H_2O$, $NH_3$ і СО [159, 175].

Взаємодія молекул $O_2$ із поверхнею нанотрубки індукує акцепторні домішкові стани вище рівня Фермі (рис. 5.18), що свідчить про перенесення електронів від нанотрубки до молекули $O_2$. Також це свідчить про те, що молекули кисню фізісорбовані на поверхні бездефектних нанотрубок (4,4) і (8,0) з енергіями адсорбції −0,26 та −0,25 еВ, відповідно. При адсорбції молекули $O_2$ на дефектних нанотрубках характер зв’язку змінюється від фізісорбції до дисоціативної хемосорбції для обох видів нанотрубок, на що вказує величина адсорбції (−2,21 еВ для (4,4) і −2,48 еВ для (8,0)) і значення перенесення зарядів (−0,913*e* для (4,4) і −0,905*e* для (8,0)). Фактично, атом О заповнює дефект спонтанно через

низькобар'єрну дисоціацію, коли молекула $O_2$ адсорбована на вершині вакансії O. Подібні результати отримані для сенсорних властивостей поверхонь ZnO [176].

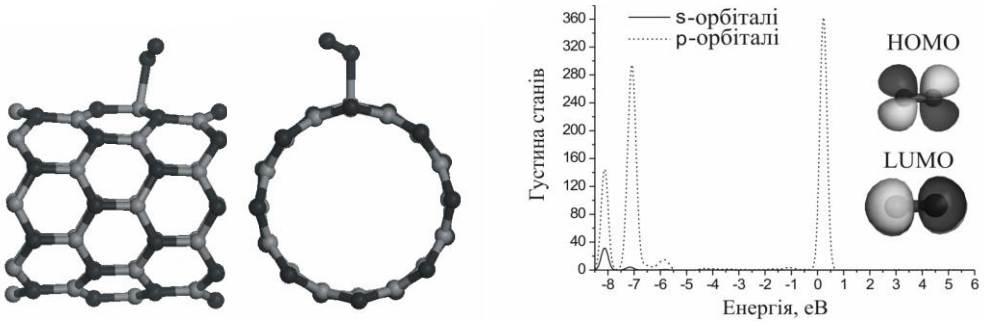



Рис. 5.18. Оптимізована структурна модель адсорбції $O_2$ на поверхні нанотрубки (8,0), густина станів та HOMO і LUMO молекули $O_2$ у системі нанотрубка–адсорбат.

На рис. 5.19 зображено результат взаємодії молекул метанолу та етанолу із нанотрубками ZnO. При наближенні молекул до нанотрубки їхня взаємодія порушує початкову конфігурацію, індукуючи процес хемосорбції молекул газу на поверхні. Атоми O молекул формують зв'язок із атомом Zn нанотрубки.

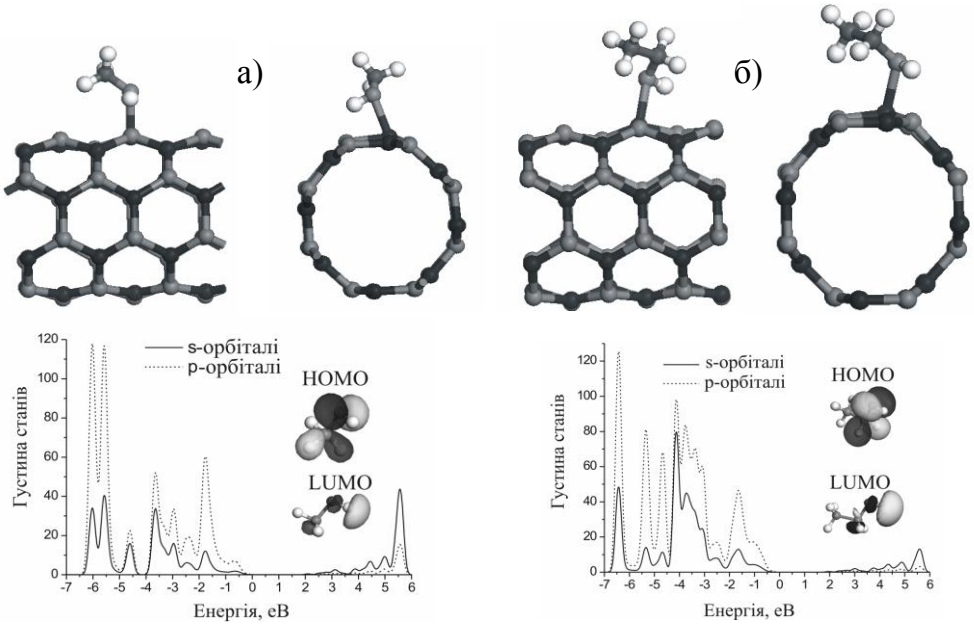



Рис. 5.19. Оптимізована структурна модель адсорбції $CH_3OH$ (а) та $C_2H_5OH$ (б) на поверхні нанотрубки (4,4), розподіл густини станів та HOMO і LUMO молекул $CH_3OH$ та $C_2H_5OH$ у системі нанотрубка–адсорбат.

Відстань між H ($C_2H_5OH$) та O (ZnO) рівна 1,94 Å, що вказує на присутність водневого зв'язку. Слабка взаємодія між молекулами газів і атомами нанотрубок спричинює повертання C–C зв'язку всередині молекули. HOMO відіграє визначальну роль у перенесенні заряду завдяки суттєвому змішуванню з електронними станами нанотрубки поблизу рівня Фермі. Спостерігається

залежність величини Δ*q* від хіральності нанотрубок.

У випадку адсорбції молекул $CH_3OH$, $C_2H_5OH$ на поверхнях нанотрубок ZnO з вакансією O спостерігаємо залежність величини $E_{ad}$ від хіральності нанотрубок: з табл. 5.2–5.4 бачимо, що при адсорбції молекул на дефектній нанотрубці ZnO (4,4) величина енергії адсорбції зменшується, а для нанотрубки ZnO (8,0) – збільшується у порівнянні з їхніми бездефектними аналогами.

При адсорбції молекули ацетону ($C_3H_6O$) на поверхні нанотрубок (рис. 5.20), після структурної релаксації, *d* Zn(ZnO)–O($C_3H_6O$) складає приблизно 2,2 Å для кожного типу бездефектних нанотрубок, при цьому довжини зв'язків C–O всередині молекули змінюються на 0,02 Å, кут CCO змінюється в межах 3º, *d* (C–C) стають меншими на 0,01 Å, а довжини зв'язків C–H – не змінюються [174].

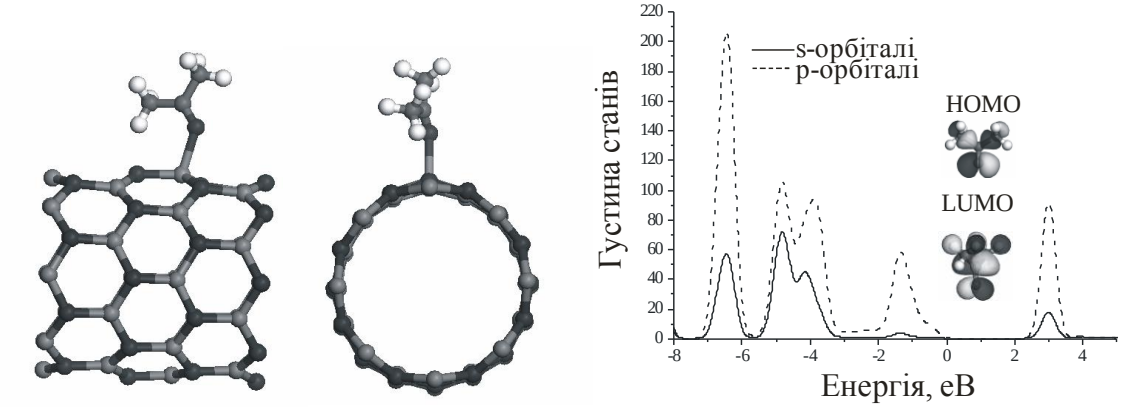



Рис. 5.20. Оптимізована модель адсорбції ацетону на поверхні нанотрубки (8,0), густина станів та HOMO і LUMO молекули $C_3H_6O$ у системі нанотрубка–адсорбат.

Таблиця 5.3.

Енергії адсорбції $E_{ad}$ (eB), ширина забороненої зони $E_g$ (eB), перенесення заряду Δ*q (e)* та довжина зв'язку *d* (Å) адсорбатів на поверхні нанотрубки (4,4) з кисневою вакансією.

| | $E_{ad}$ (eB) | $E_g$ (eB) | Δ*q (e)* | *d* (Å) |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | −0,67 | 2,19 | 0,100 | 2,27 |
| $NH_3$ | −0,87 | 2,07 | 0,190 | 2,19 |
| CO | −0,22 | 2,17 | 0,092 | 2,37 |
| $O_2$ | −2,21 | 1,74 | −0,913 | 1,95 |
| $CH_3OH$ | −0,52 | 2,13 | 0,097 | 2,23 |
| $C_2H_5OH$ | −0,62 | 2,15 | 0,104 | 2,25 |
| $C_3H_6O$ | −0,57 | 2,03 | 0,122 | 2,23 |
| нанотрубка ZnO | | 2,20 | | |

У випадку дефектних нанотрубок, при їхній взаємодії з молекулою ацетону, після структурної релаксації, молекула $C_3H_6O$ розміщується над центром кисневої

вакансії, при цьому кут нахилу до нормалі змінюється в межах 42º. Також спостерігається зменшення енергії адсорбції при взаємодії з дефектними нанотрубками (4,4) та (8,0). Адсорбція молекул також спричинює зменшення $E_g$ нанотрубок. Найрізкіше зменшення спостерігається для молекул $O_2$, а серед донорних молекул найбільший вплив здійснюють молекули $NH_3$, метанолу та ацетону.

Таблиця 5.4.

Енергії адсорбції $E_{ad}$ (еВ), ширина забороненої зони $E_g$ (еВ), перенесення заряду $\Delta q$ *(e)* та довжина зв'язку *d* (Å) адсорбатів на поверхні нанотрубки (8,0) з кисневою вакансією.

| | $E_{ad}$ (еВ) | $E_g$ (еВ) | $\Delta q$ *(e)* | *d* (Å) |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | −0,58 | 2,16 | 0,084 | 2,28 |
| $NH_3$ | −0,87 | 2,02 | 0,191 | 2,19 |
| CO | −0,195 | 2,15 | 0,097 | 2,36 |
| $O_2$ | −2,48 | 1,53 | −0,905 | 1,76 |
| $CH_3OH$ | −0,60 | 2,16 | 0,092 | 2,24 |
| $C_2H_5OH$ | −0,57 | 2,16 | 0,090 | 2,24 |
| $C_3H_6O$ | −0,40 | 2,03 | 0,116 | 2,25 |
| нанотрубка ZnO | | 2,16 | | |

### 5.1.4 Леговані нанотрубки ZnO

У цьому підпункті представлені теоретичні розрахунки впливу легування атомами 3*d* перехідних металів (ПМ) (Mn, Co, Cu) на структурні властивості та електронну структуру одностінкових нанотрубок ZnO різної хіральності, зокрема, (4,4) та (8,0). Для цих моделей спочатку була проведена оптимізація (релаксація) геометрії, а потім один із атомів Zn заміняли атомом 3*d* ПМ (Mn, Co, Cu). Геометричні параметри такої системи знову оптимізувались.

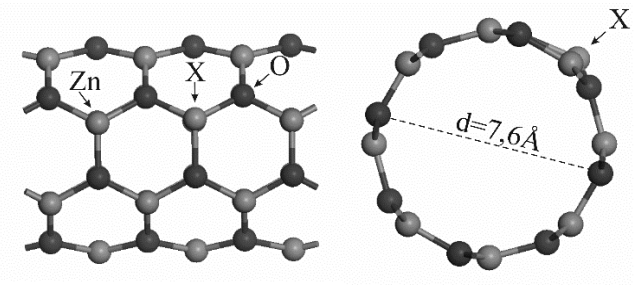



Рис. 5.21. Структурна модель (атоми Zn – світлі кульки, атоми O – темні кульки, X – атом домішки (Mn, Co, Cu)) легованої одностінкової нанотрубки типу (4,4).

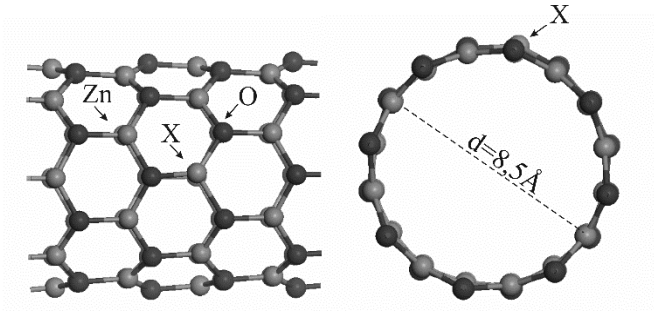



Рис. 5.22. Структурна модель (атоми Zn – світлі кульки, атоми O – темні кульки, X – атом домішки (Mn, Co, Cu)) легованої одностінкової нанотрубки типу (8,0).

Розглянуті моделі нанотрубок в елементарній комірці надгратки містили кластери $Zn_{23}(X)O_{24}$ і $Zn_{31}(X)O_{32}$ (X = Mn, Co, Cu) для нанотрубок (4,4) і (8,0), відповідно. Після структурної оптимізації бачимо, що атом ПМ незначно зміщується назовні від поверхні нанотрубки (рис. 5.21–5.22).

З розподілів повної густини станів чистих нанотрубок (4,4) і (8,0) ZnO, розглянутих у пункті 5.1.1. видно, що чисті нанотрубки є прямозонними напівпровідниками. Спін-поляризовані обчислення показують, що дані об'єкти є немагнітними матеріалами, оскільки розподіли густини станів для станів зі спіном вгору і спіном вниз є ідентичними (рис. 5.23).

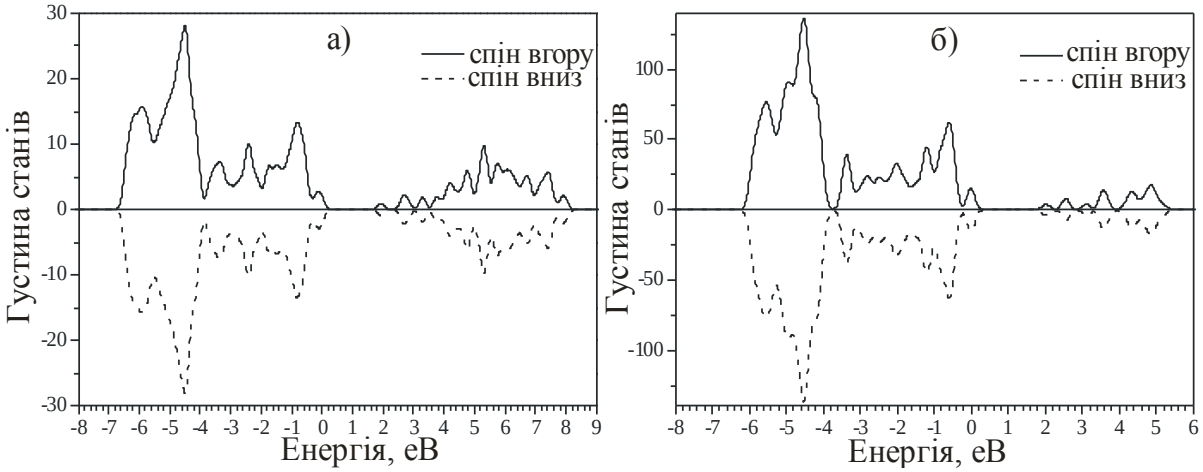



Рис. 5.23. Спін-поляризована густина станів чистих нанотрубок: а) (4,4) і б) (8,0).

З метою вивчення структурної стабільності легованих нанотрубок обчислено зміну повної енергії $\Delta E$ (табл. 5.5) нанотрубки при її легуванні за виразом:

$$\Delta E = E_{ЛНТ} - E_{НТ} + E_{Zn} - E_{3d}, \qquad (5.2)$$

де $E_{\text{ЛНТ}}$ – повна енергія легованої нанотрубки, $E_{\text{НТ}}$ – повна енергія чистої нанотрубки, $E_{\text{Zn}}$ – повна енергія ізольованого атома Zn, та $E_{\text{3d}}$ – повна енергія ізольованого атома 3*d* перехідного металу.

У таблиці 5.5 також приведені розраховані магнітні моменти (в магнетонах Бора, $\mu_{\text{B}}$) легованих нанотрубок та локальні магнітні моменти домішкових атомів ПМ та найближчих до них атомів кисню. Оскільки чисті нанотрубки є немагнітними системами, то найбільший внесок в індукований магнітний момент легованої нанотрубки дає домішковий атом ПМ. Проте, внаслідок гібридизації 3*d*-орбіталей атома ПМ із 2*p*-орбіталями атомів О, у першій координаційній сфері атома ПМ індукуються невеликі локальні магнітні моменти. Тобто атоми Mn, Co, Cu індукують магнітні взаємодії в сусідніх атомах О [177].

Таблиця 5.5

Енергія входження домішки в нанотрубку $\Delta E$ (еВ), повний магнітний момент легованої нанотрубки $\mu$ ($\mu_B$), магнітні моменти домішкового атома ПМ $\mu_{ПМ}$ ($\mu_B$) та атомів О, які утворюють зв'язки з атомом ПМ $\mu_O$ ($\mu_B$)

| Нанотрубка | Легуючий атом | $\Delta E$, еВ | $\mu$, $\mu_B$ | $\mu_{ПМ}$, $\mu_B$ | $\mu_O$, $\mu_B$ |
|---|---|---|---|---|---|
| (4,4) | Mn | −5,33 | 4,92 | 4,38 | 0,06 |
| | Co | −3,76 | 2,94 | 2,48 | 0,09 |
| | Cu | −2,07 | 0,98 | 0,54 | 0,07 |
| (8,0) | Mn | −5,66 | 4,92 | 4,38 | 0,07 |
| | Co | −3,86 | 2,94 | 2,48 | 0,09 |
| | Cu | −2,50 | 0,97 | 0,54 | 0,08 |

На рис. 5.24 наведено фрагменти енергетичних зонних діаграм чистої та легованої атомами ПМ нанотрубок ZnO (4,4).

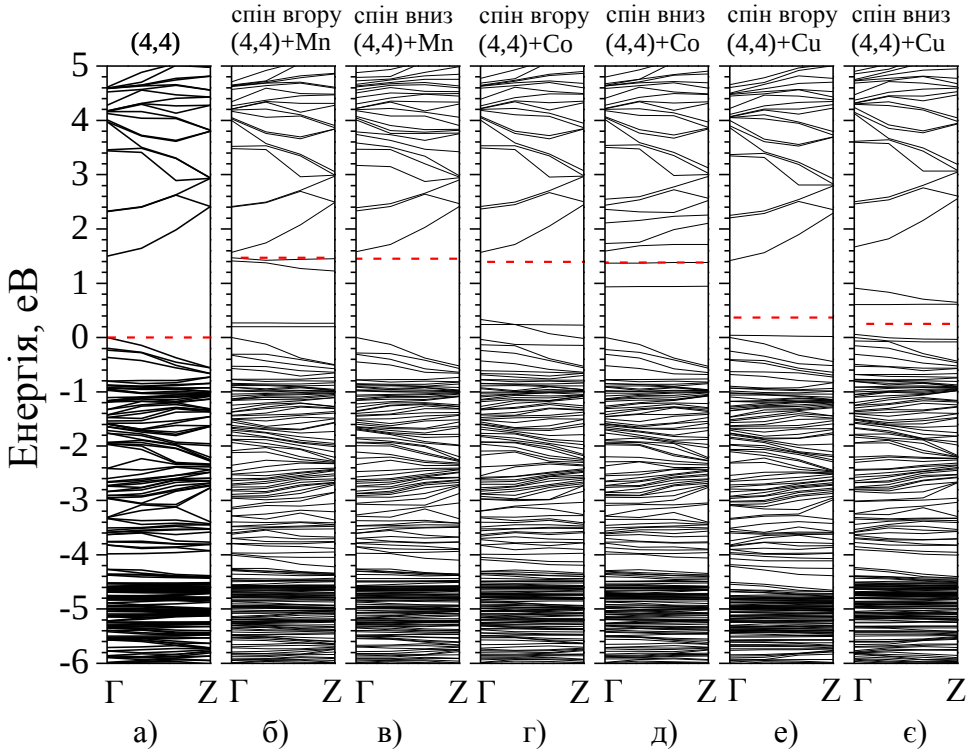



Рис. 5.24. Зонні діаграми чистої та легованої атомами перехідних металів нанотрубки (4,4) (штриховою лінією позначене положення рівня Фермі).

Їхній аналіз та розгляд відповідних спін-поляризованих розподілів повної густини станів (рис. 5.25–5.28 а) підтверджують наявність у легованих нанотрубках спонтанного магнітного моменту. Ці структури починають проявляти також напівметалічні властивості [178].

З розрахунків випливає, що домішкові рівні в забороненій зоні ZnO, які виникають при розміщенні атома ПМ на позиції Zn, формуються з 3*d*-станів атома домішки, які спін-поляризуються. Передумовою для феромагнітного впорядкування є сильна *p*-*d* гібридизація між рівнями атома ПМ і найближчими атомами О, як видно з кривих парціальних густин станів (рис. 5.25–5.28 б). Якщо *d*-зона атомів ПМ гібридизує з валентною зоною НТ, то валентні електрони частково спін-поляризовані зі значними магнітними моментами. Всі атоми домішки зв'язуються зі спін-поляризованими електронами для зменшення повної енергії системи і забезпечують феромагнітне впорядкування між атомами домішки.

У випадку легування нанотрубки (4,4) домішкою Mn для зонної діаграми, що відповідає станам електронів зі спіном вгору, бачимо появу двох енергетичних рівнів поблизу дна зони провідності (рис. 5.24 б), які лежать на 0,06 еВ нижче рівня Фермі і походять від гібридизації 3*d*-орбіталей Mn з трьома 2*p*-орбіталями О (рис. 5.25 б, г). Нижче рівня Фермі при 1,23 еВ з'являються ще два рівні, які також пов'язані з 3*d*-орбіталями марганцю і 2*p*-орбіталями кисню. Стани в енергетичній області −2 еВ формуються 4*s*-орбіталями Mn.

Для зонної діаграми, що відповідає станам електронів зі спіном вниз (рис. 5.24 в), зони 3*d*-орбіталей Mn з'являються з енергетичної відмітки 1,70 еВ, тоді як у валентній зоні стани 3*d*-Mn та 4*s*-Mn відсутні. З рис. 5.25 в чітко видно, що поблизу рівня Фермі внески станів електронів зі спінами вгору значно перевищують внесок станів електронів зі спіном вниз, внаслідок чого в системі виникає спонтанний магнітний момент.

У випадку легування нанотрубки (4,4) домішкою Co (рис. 5.24 г, д) енергетичні рівні в околі рівня Фермі з'являються на діаграмі для електронів зі спіном вниз (рис. 5.26 а, б). Ці рівні пов'язані з 3*d*-орбіталями Co з незначною домішкою 2*p*-станів О (рис. 5.26 г). На зонній діаграмі, що відповідає станам електронів зі спіном вгору, *d*-рівні Co з'являються у валентній зоні нижче на 1 еВ від рівня Фермі (рис. 5.24 г). 4*s*-стани Co розташовані на 0,5 еВ нижче рівня Фермі для поляризації спін-вниз і на 2,1 еВ – для поляризації спін-вгору.

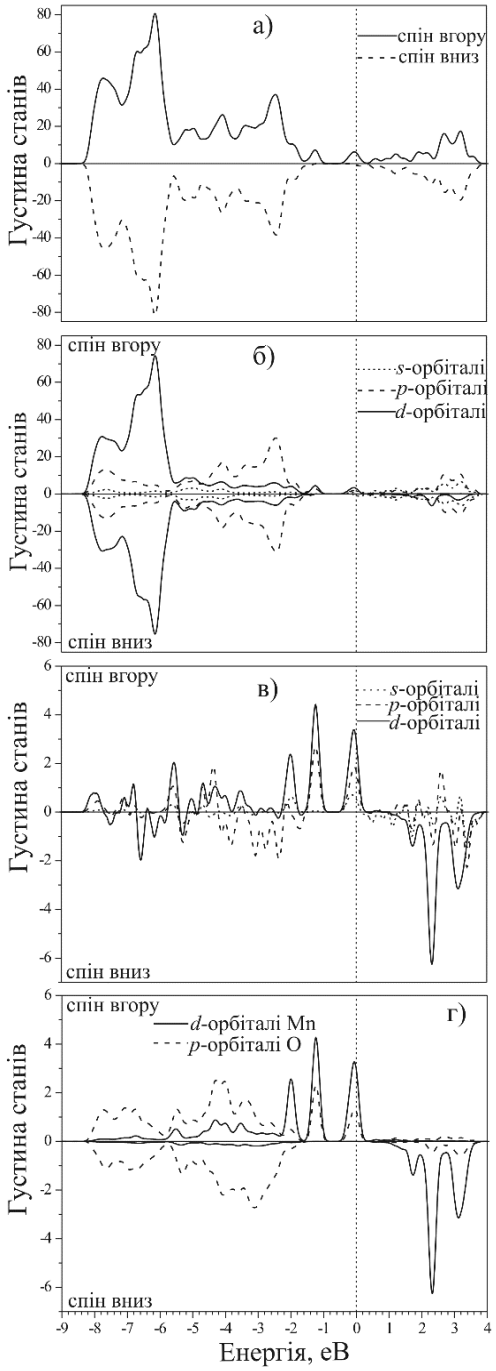



Рис. 5.25. Нанотрубка (4,4) легована атомом Mn: а) розподіли повної густини станів (станів/еВ); б) парціальні густини станів окремих електронних орбіталей; в) різницева густина станів між станами зі спіном вгору і спіном вниз; г) парціальні густини станів *d*-орбіталей Mn та *p*-орбіталей атомів O, які утворюють зв'язки з домішковим атомом Mn. Вертикальною штриховою лінією відображено положення рівня Фермі.

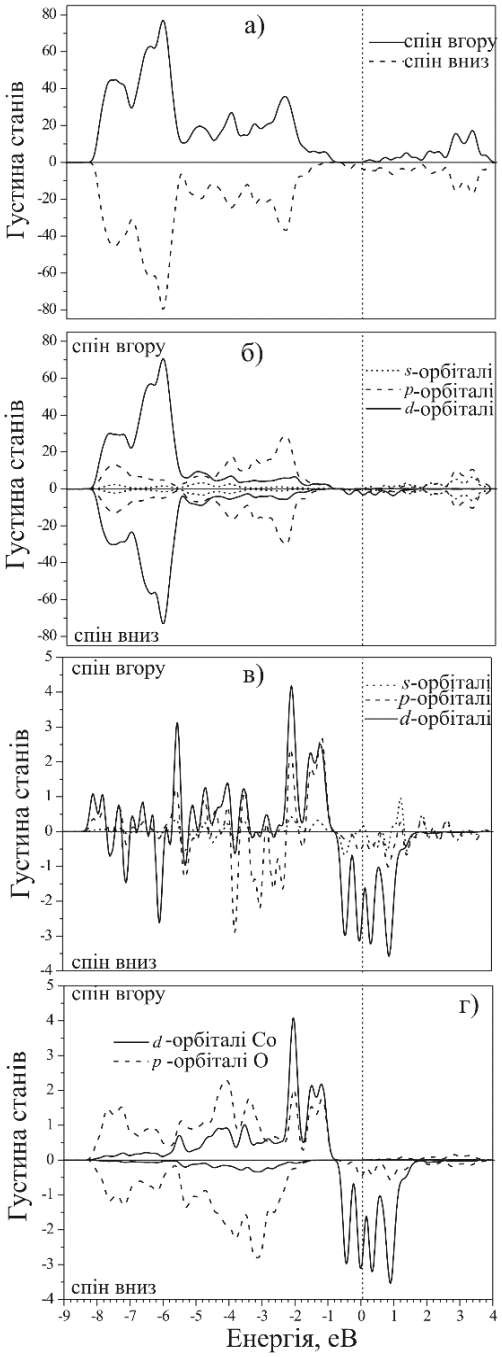



Рис. 5.26. Нанотрубка (4,4) легована атомом Co: а) розподіли повної густини станів; б) парціальні густини станів окремих електронних орбіталей; в) різницева густина станів між станами зі спіном вгору і спіном вниз; г) парціальні густини станів *d*-орбіталей Co та *p*-орбіталей атомів O, які утворюють зв'язки з домішковим атомом Co. Вертикальною штриховою лінією відображено положення рівня Фермі.

Різницева густина станів (рис. 5.26 в) показує чітку асиметрію між станами електронів зі спіном вгору, які формують вершину валентної зони, і станами електронів зі спіном вниз, які формують енергетичні рівні в околі рівня Фермі. Отже, для поляризації спін-вгору нанотрубка ZnO (4,4) з домішкою Co залишається напівпровідником, тоді як для поляризації спін-вниз проявляє металічні властивості [178].

У випадку легування нанотрубки (4,4) домішкою Cu ситуація є подібною до легування домішкою Mn, з тією відмінністю, що домішкові енергетичні рівні з'являються у забороненій зоні для поляризації спін-вниз на 0,04 еВ вище рівня Фермі (рис. 5.24 є). Дані рівні походять від гібридизації 3*d*-орбіталей Cu з 2*p*-орбіталями O (рис. 5.27 г). У забороненій зоні для поляризації спін-вгору домішковий рівень з'являється на 0,04 еВ вище вершини валентної зони (рис. 5.24 е), тоді як дно зони провідності опускається на 0,09 еВ у порівнянні з чистою нанотрубкою.

Подібно до нанотрубки легованої Co, для поляризації спін-вгору нанотрубка ZnO (4,4) з домішкою Cu залишається напівпровідником, а для поляризації спін-вниз проявляє металічну провідність.

З метою встановлення залежності індукованих магнітних властивостей від хіральності нанотрубок ZnO, проведено подібний аналіз для нанотрубок (8,0) з домішковими станами ПМ (Mn, Co, Cu). На рис. 5.28 представленні результати спін-поляризованих розрахунків розподілів густини станів для нанотрубки ZnO (8,0) з домішкою Mn. Подібно до випадку легування нанотрубки (4,4) цим же атомом ПМ для зонної діаграми, що відповідає станам електронів зі спіном вгору, бачимо появу енергетичних рівнів на 0,05 еВ нижче рівня Фермі (рис. 5.28 а, б). Вказані рівні пов'язані з вкладами 3*d*-орбіталей Mn та 2*p*-орбіталей O (рис. 5.28 г). Поблизу вершини валентної зони з'являються додаткові два рівні, які також пов'язані з 3*d*-орбіталями Mn та 2*p*-орбіталями кисню.

Для зонної діаграми, що відповідає станам електронів зі спіном вниз, зони 3*d*-орбіталей Mn з'являються з енергетичної відмітки 1,50 еВ. Внески станів електронів зі спінами вгору значно перевищують внесок станів зі спінами вниз поблизу рівня Фермі (рис. 5.28 в).

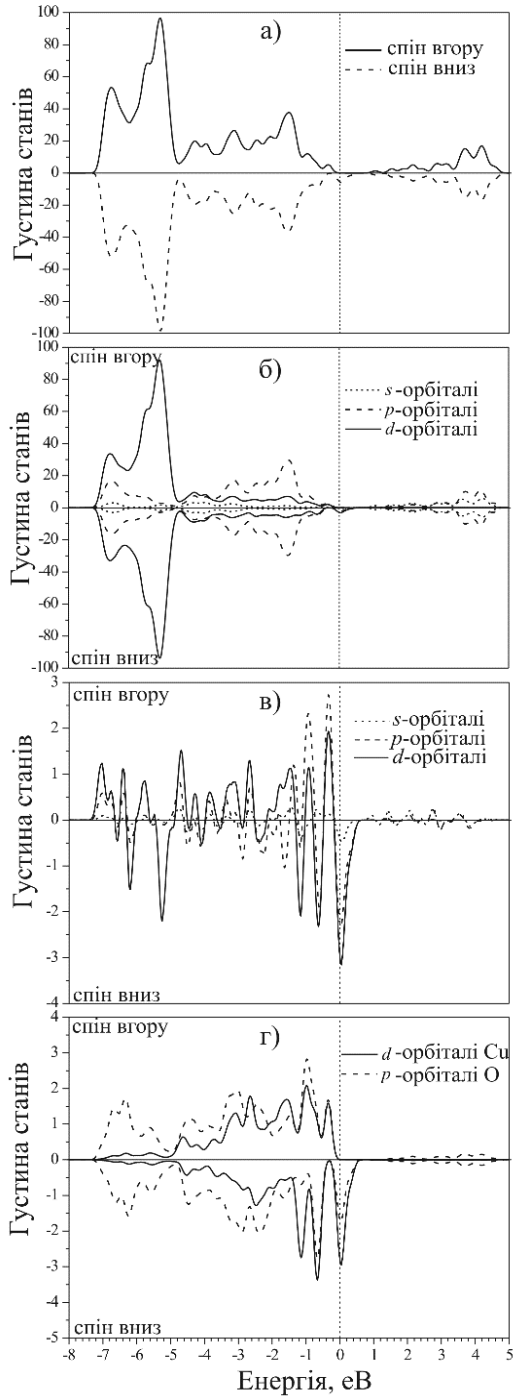



Рис. 5.27. Нанотрубка (4,4) легована атомом Cu: а) розподіли повної густини станів; б) парціальні густини станів окремих електронних орбіталей; в) різницева густина станів між станами зі спіном вгору і спіном вниз; г) парціальні густини станів *d*-орбіталей Cu та *p*-орбіталей атомів O, які утворюють зв'язки з домішковим атомом Cu. Вертикальною штриховою лінією відображено положення рівня Фермі.

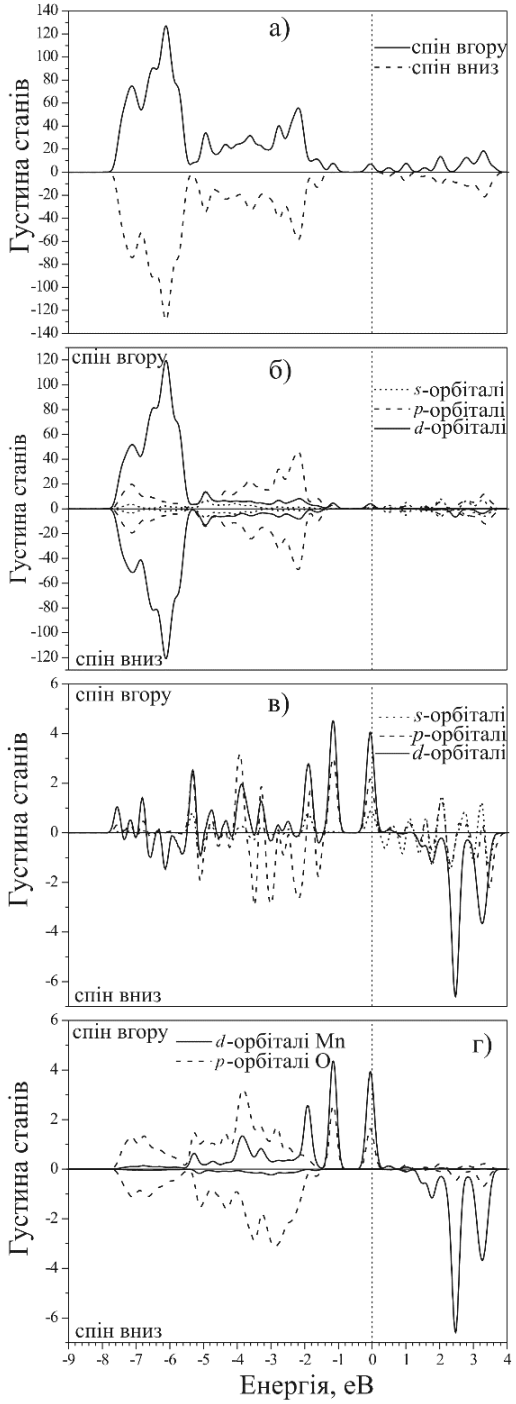



Рис. 5.28. Нанотрубка (8,0) легована атомом Mn: а) розподіли повної густини станів; б) парціальні густини станів окремих електронних орбіталей; в) різницева густина станів між станами зі спіном вгору і спіном вниз; г) парціальні густини станів *d*-орбіталей Mn та *p* орбіталей атомів O, які утворюють зв'язки з домішковим атомом Mn. Вертикальною штриховою лінією відображено положення рівня Фермі.

Індукований магнітний момент нанотрубки (8,0)+Mn становить 4,92 $\mu_B$ і є рівним значенню для нанотрубки (4,4)+Mn. Аналогічні результати, у порівнянні з нанотрубками ZnO (4,4), отримано і для (8,0) з домішками атомів Co та Cu. З отриманих даних, можна зробити висновок, що магнітні властивості нанотрубок ZnO не залежать від їхньої хіральності [178].

Аналіз отриманих результатів показує, що всі леговані атомами Mn, Co та Cu нанотрубки ZnO проявляють напівметалічні та магнітні властивості зі 100% поляризацією спіну [179]. Тому ці матеріали можуть бути хорошими кандидатами як розчинені магнітні напівпровідники для застосувань у спінтроніці.

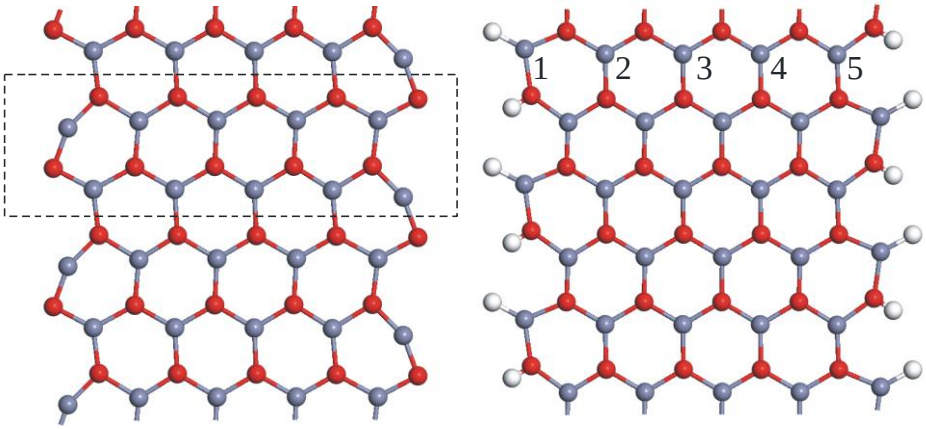
### 5.2 Нанострічки ZnO

У цьому пункті представлено першопринципні теоретичні розрахунки електронних та магнітних властивостей чистих та легованих атомами 3*d*-перехідних металів, а саме атомами Mn, Fe та Co, нанострічок ZnO різної структури: крісельного типу та зигзагоподібних, вирізаних з моношару кристалу ZnO.

Моделі нанострічок позначаємо у термінах кількості *n* молекулярних одиниць Zn–O в їхніх елементарних комірках. В даному дослідженні як прототипи обрано моделі нанострічкок ZnO з $n = 10$ та $n = 8$ для нанострічок крісельного (armchair) типу (10-aZnOHC та 8-aZnOHC, відповідно) та $n = 6$ для зигзагоподібних (zigzag) (6-zZnOHC). Пасивацію нанострічок, тобто насичення розірваних зв'язків Zn–O на границях НС, проведено атомами гідрогену (H) та фтору (F).

Поверхні нанострічок представлені періодичними комірками, які знаходяться на відстані 10 Å одна від одної для нехтування взаємодією між поверхнями сусідніх нанострічок. В результаті оптимізації геометрії структура нанострічок відхиляється від правильної геометричної конфігурації (рис. 5.29). Ширина нерелаксованої 10-aZnOHC складає 1,75 нм, а після структурної оптимізації її ширина зменшується на 2,1%. В результаті структурної оптимізації прикрайові атоми Zn зміщуються всередину на 0,3 Å по відношенню до атомів O (рис. 5.29 а) [180]. Довжина прикрайових зв'язків Zn–O стає меншою на 0,1 Å у порівнянні з довжиною внутрішніх зв'язків. Таких структурних деформацій не спостерігаємо при па-

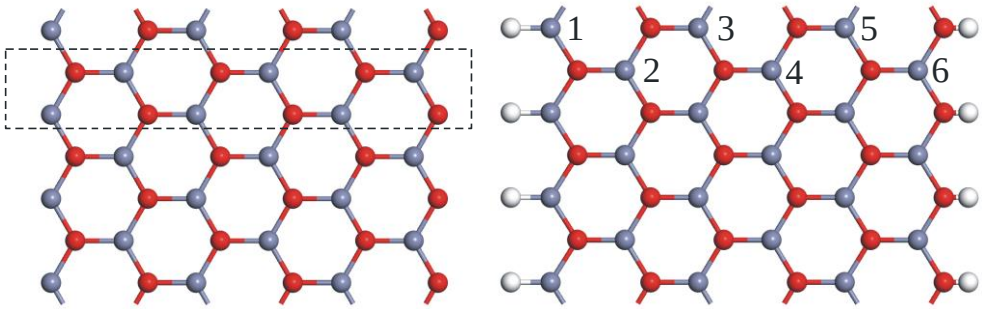
сивації країв наностічки ZnO атомами H. Атоми Zn, розміщенні біля краю наностічки, рухаються назовні, а не всередину (рис. 5.29 б). Після гідрогенізації ширина 10-aZnOHC–H зростає на 17%, довжини зв'язків Zn–H та O–H складають 1,70 та 1,36 Å, відповідно, тоді як Zn–F і O–F становлять 1,79 і 1,47 Å, відповідно.




а) б)

Рис. 5.29 а) Оптимізована структура чистої 10-aZnOHC (елементарна комірка позначена пунктирною лінією); б) оптимізована структура гідрогенізованої 10-aZnOHC-H та п'ять позицій заміщення атомів Zn атомами 3*d*-перехідних металів.

Для опису властивостей наностічок ZnO із зигзагоподібними границями (zZnOHC) були побудовані моделі із різною кількістю формульних одиниць ZnO ($n$ = 6-20) в елементарній комірці. На рис. 5.30 приведено вигляд типової моделі наностічки 6-zZnOHC. Як видно з рисунка, у таких наностічках з одного боку розташовуються атоми цинку, а з іншого – оксигену. На відміну від наностічок крісельного типу, зигзагоподібні стрічки зберігають свою первісну гексагональну форму без видимої різниці між чистими та гідрогенізованими наностічками ZnO. Ширина 6-zZnOHC після структурної релаксації складає 1,8 нм [180].




а) б)

Рис.5.30 а) Оптимізована структури чистої 6-zZnOHC (елементарна комірка позначена пунктирною лінією); б) оптимізована структура гідрогенізованої 6-zZnOHC-H та шість позицій заміщення атомів Zn атомами 3*d*-перехідних металів.

### 5.2.1 Електронний спектр нанострічок ZnO типу “крісло”

На рис. 5.31 зображено фрагменти зонних діаграм чистої, гідрогенізованої, та пасивованої атомами фтору нанострічки 8-aZnO. Значення $E_g$ для чистої нанострічки 8-aZnO становить 1,98 еВ і є більшим ніж для моношару ZnO.

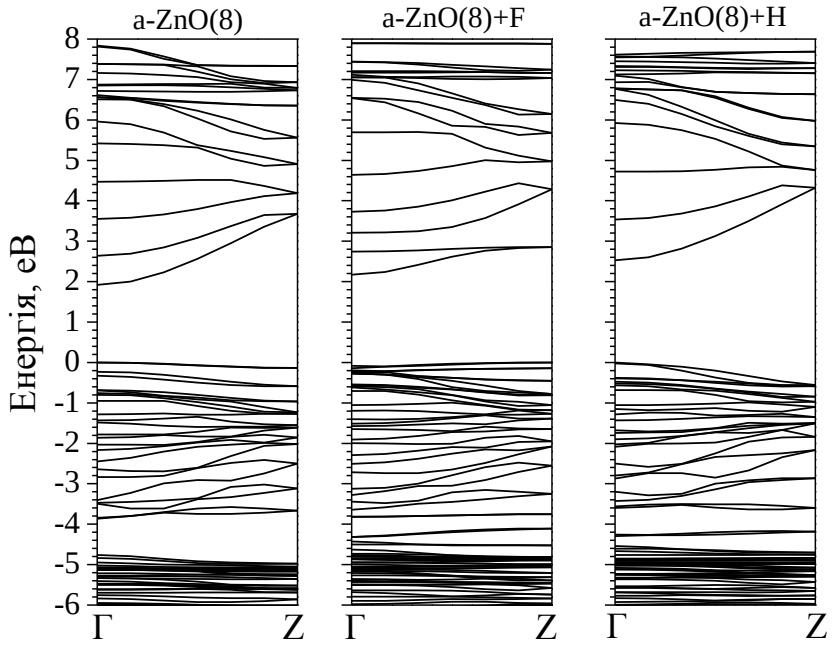



Рис. 5.31. Зонні діаграми чистої та пасивованої атомами F та H 8-aZnOHC.

Аналіз генетичного походження окремих зон електронного спектру показує, що найвища валентна зона належить граничним атомам O (рис. 5.32). Третя зверху зона валентного комплексу також пов’язується із граничними станами. Нижня зона провідності пов’язується із атомами всієї нанострічки. Стани другої зони провідності походять переважно від граничних атомів. Пасивація атомів Zn та O на границях нанострічки приводить до зміни властивостей електронного спектра. Ширина забороненої зони для пасивованої атомами F (рис. 5.31 б) і гідрогенізованої нанострічок (рис. 5.31 в) зростають до 2,12 та 2,5 еВ, відповідно [181].

У нанострічці із границями насиченими атомами F дві найвищі валентні зони походять від *p*-орбіталей F (рис. 5.31 б). Також бачимо значний внесок станів фтору у дві нижні зони провідності. Стани наступних зон провідності походять переважно від граничних атомів нанострічки. У випадку нанострічки із границями насиченими атомами H дві найвищі валентні зони походять від *p*-орбіталей O (рис. 5.31в, 5.33). Нижні зони провідності пов’язуються із атомами всієї НС.

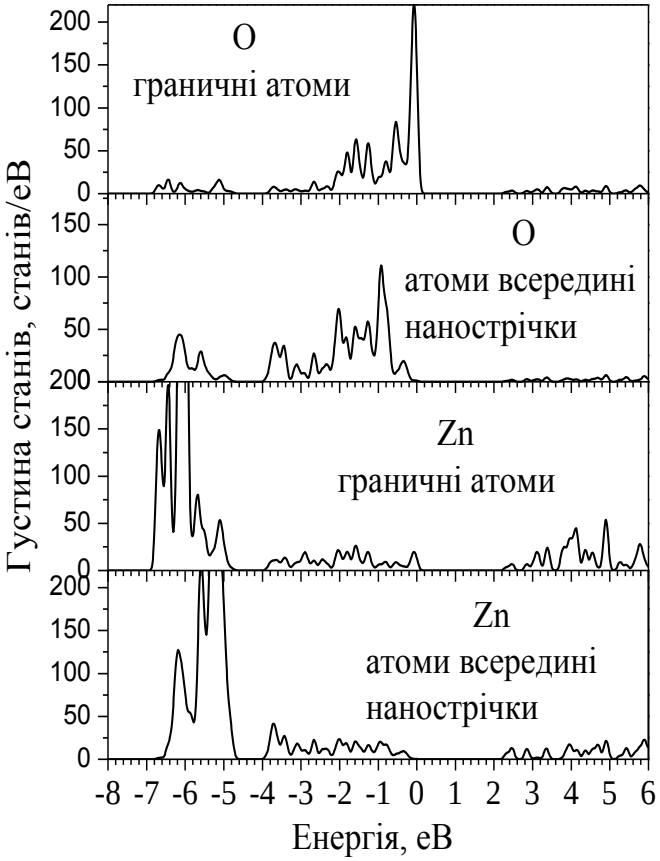



Рис. 5.32. Розподіл парціальних внесків окремих іонів у зонну структуру наностічки типу 8-aZnO.

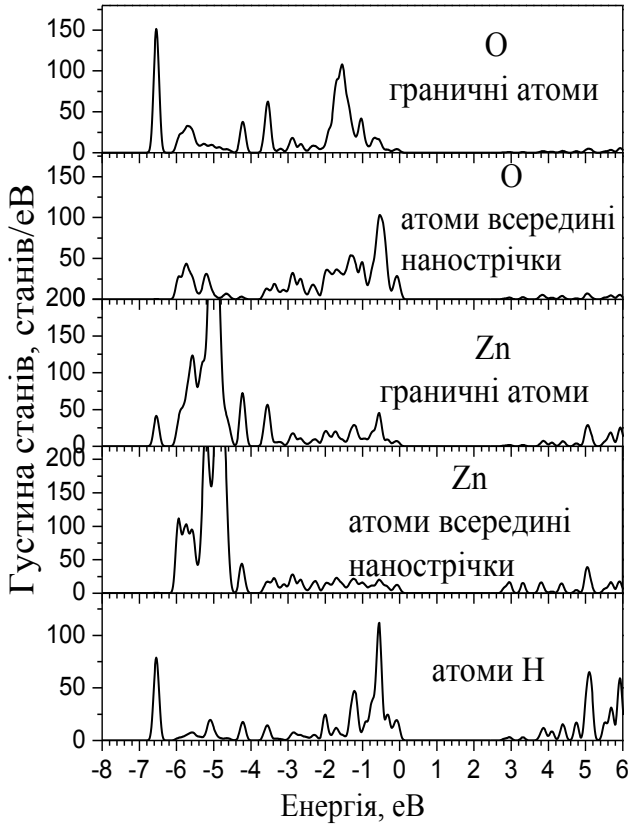



Рис. 5.33. Розподіл парціальних внесків окремих іонів у зонну структуру наностічки типу 8-aZnO, пасивованої атомами гідрогену.

Зміна ширини забороненої зони для чистих і пасивованих F та H наностріочок крісельного типу, як функції їхньої ширини представлено на рис. 5.34. Ширина забороненої зони є великою для малих значень ширини наностріочки, що є результатом квантово-розмірного ефекту. Для $n < 9$ $E_g$ пасивованих наностріочок є значно вищим, ніж у чистих наностріочок, проте ця різниця зменшується для значень $n > 30$. Така залежність ширини забороненої зони вказує на те, що ефект від пасивації країв вузьких наностріочок є сильнішим, ніж на широких [180].

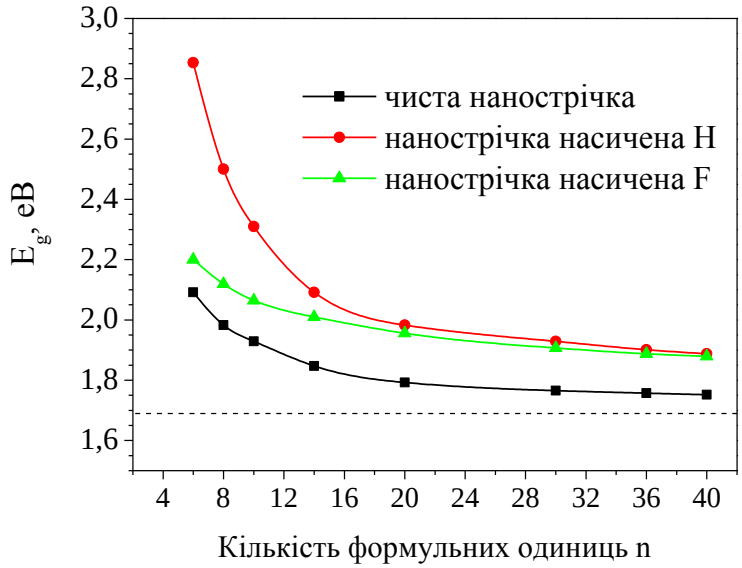



Рис. 5.34. Залежність ширини забороненої зони $E_g$ від ширини НС ZnO з крісельними границями. Штрихова лінія відповідає $E_g$ = 1,69 еВ в моношарі (при w → ∞).

Для всіх чистих та пасивованих наностріочок ZnO ширина забороненої зони монотонно спадає зі зростанням ширини наностріочок. Це пояснює той факт, що ширина стрічки продовжує зростати, відношення прикрайових областей до центральних в наностріочці зменшується, що призводить до слабшої взаємодії між двома краями. Така поведінка є відмінною від тієї, що спостерігається для графенових наностріочок, в яких $E_g$ зазнає осциляцій при зміні ширини наностріочки [182].

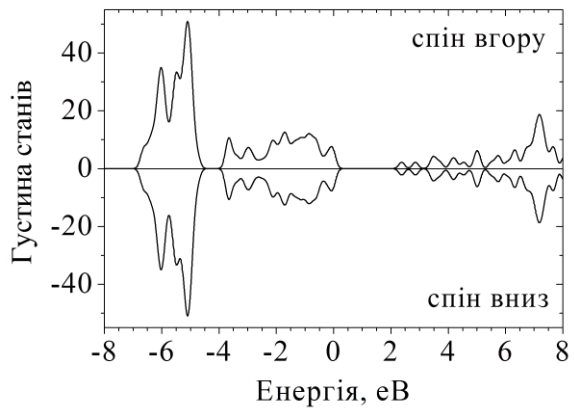



Рис. 5.35. Спін-поляризована густина станів для 10-aZnOHC.

Чисті і пасивовані наностріочки ZnO крісельного типу є немагнітними напівпровідниками на що вказують розподіли спін-поляризованої густини станів (рис. 5.35). В зоні провідності наностріочки стани розподіляються на всі атоми, тому спостеріга-

ється менший вклад прикрайових атомів у порівнянні з негідрогенізованою стрічкою. Подібний характер розподілу станів також спостерігався для CdSe наностpічок кpісельного типу [183]. Зміна ширини забороненої зони зі шириною наностpічки є важливою властивістю цих систем, яка може бути використана при побудові відповідних оптоелектронних пристроїв.

### 5.2.2 Електронна структура НС ZnO зі зигзагоподібними границями

На відміну від наностpічок із кpісельними границями всі наностpічки типу “зигзаг” (zZnO), які ми дослідили у цій роботі, демонструють металічні властивості (ширина забороненої зони прямує до 0) незалежно від їхньої ширини. З іншого боку, тоді як наностpічки типу aZnO є немагнітними матеpіалами, чисті наностpічки типу zZnO проявляють магнітні властивості, завдяки присутності гpаничних станів [181]. Магнітні властивості цих наностpічок залежать також від того, чи насичені їхні гpаниці. Результати спін-поляpизованих pозpахунків зонної стpуктури для чистих і гідpогенізованих наностpічок 6-zZnO пpедставлені на pис. 5.36. Зокpема, зони спін-вгоpу та спін-вниз pозщеплюються пpи pівні Феpмі, що пpизводить до спонтанного магнетизму. Основний внесок в намагніченість чистої зигзагоподібної наностpічки дають пpикpайові атоми оксигену.

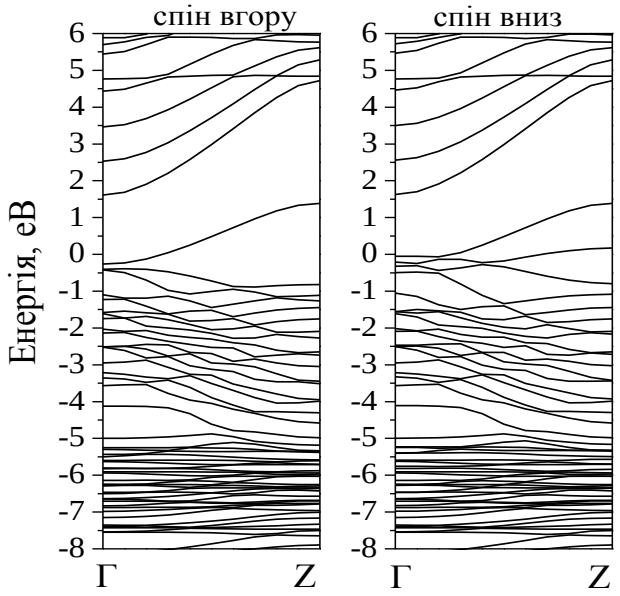



Рис. 5.36. Спін-поляpизовані зонні діагpами чистої наностpічки 6-zZnO.

На pис. 5.37 пpедставленні pезультати спін-поляpизованих pозpахунків pозподілів густини станів для НС 6-zZnO. У теpмінах електpонної стpуктури, в усіх

наностріччках типу zZnO бачимо відсутність енергетичної щілини між валентною зоною і зоною провідності, як для станів із спіном вгору, так із спіном вниз. Проте, у випадку станів із спіном вгору лише одна зона перетинає рівень Фермі, тоді як для станів зі спіном вниз вже три зони перетинають рівень Фермі. Ці зони пов'язуються із граничними станами Zn 4*s*-орбіталей, O $2p_x$- та $2p_z$-орбіталей, відповідно [180]. Із розподілів густини станів (рис. 5.37) бачимо, що чисті наностріччки типу "зигзаг" демонструють спонтанну магнетизацію, локалізовану основним чином на краях наностріччки: *p*-стани граничних атомів O показують сильну спін-поляризацію, тоді як *d*-стани граничних атомів цинку є слабко спін-поляризовані. Подібні результати спостерігалися для CdSe наностріччок [183].

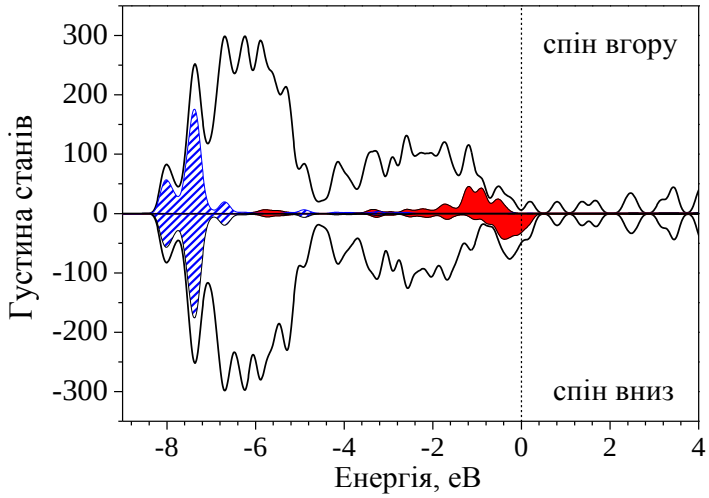



Рис. 5.37. Спін-поляризовані розподіли повної густини станів (суцільні лінії), парціальних густин станів граничних атомів оксигену (область суцільної заливки) та граничних атомів цинку (заштрихована область) чистої наностріччки 6-zZnO.

Наші результати показують, що 6-zZnOHC володіє магнітним моментом 0,51 $\mu_B$, в якому близько 0,43 $\mu_B$ – це вклад від прикрайових атомів оксигену. Ці результати добре узгоджуються з попередніми теоретичними результатами [184]. Величина повного магнітного моменту також залежить від ширини наностріччки: він монотонно зростає зі зростанням ширини стрічки.

Перетин валентними зонами рівня Фермі зникає після гідрогенізації границь наностріччок. Результуюча структура далі проявляє металічні властивості, проте стає немагнітною (рис. 5.38). Дві зони розташовані одразу нижче рівня Фермі локалізовані на граничних атомах Zn наностріччки, а найнижча зона провідності локалізована на граничних атомах O. Відсутність магнітного стану у

пасивованих нанострічках зберігається при зміні їхньої ширини.

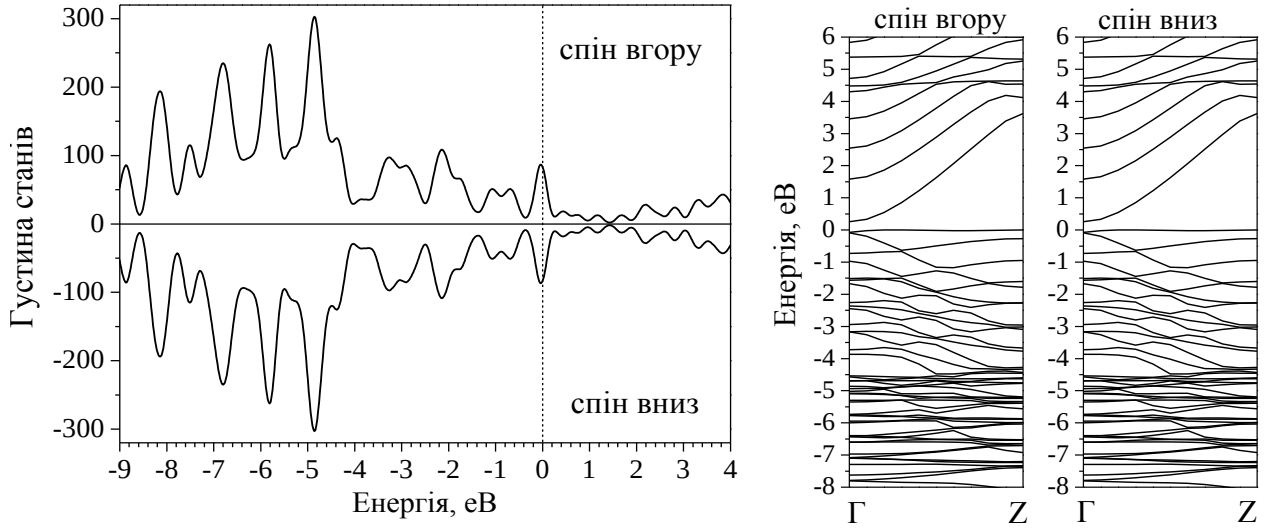



Рис. 5.38. Спін-поляризовані розподіли повної густини станів та зонні діаграми гідрогенізованої наностічки 6-zZnO.

### 5.2.3 Властивості легованих нанострічок ZnO з крісельними границями

Оскільки обидві 10-aZnOHC та 10-aZnOHC–H є немагнітними напівпровідниками, для дослідження магнітних властивостей нанострічок ZnO використані домішки атомів 3*d*-ПМ (Mn, Fe, Co). Для 10-aZnOHC–H розглянуто п’ять можливих станів заміщення атомів Zn атомами ПМ, як показано на рис. 5.29 б.

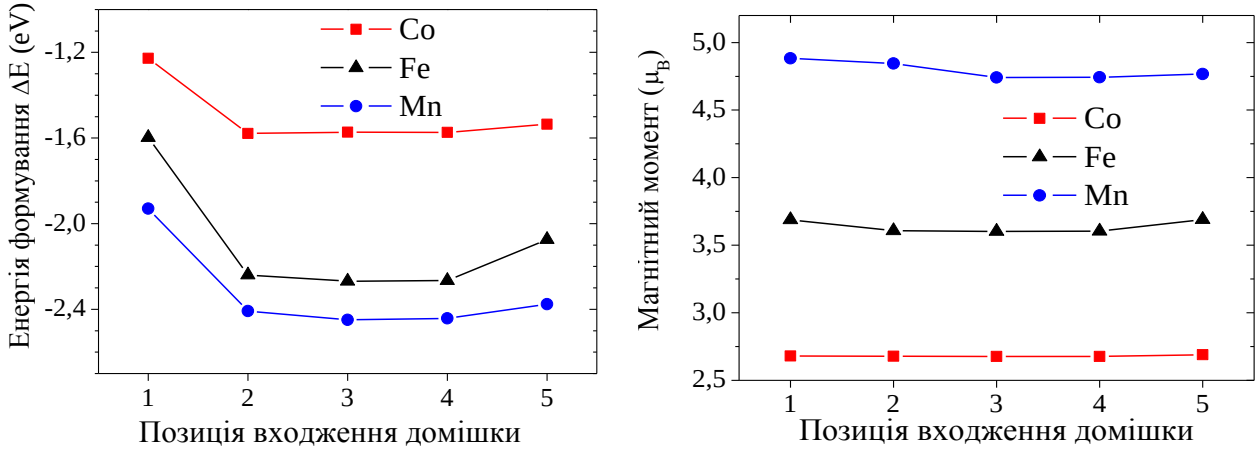
Енергії формування домішок $\Delta E$ розраховувалися за формулою:

$$\Delta E = E_{\text{ЛНС}} - E_{\text{НС}} + E_{\text{Zn}} - E_{\text{3d}}, \qquad (5.3)$$

де $E_{\text{ЛНС}}$ – повна енергія нанострічки після легування атомами ПМ, $E_{\text{Zn}}$ – повна енергія ізольованого атома Zn, $E_{\text{НС}}$ – повна енергія нанострічки без домішок та $E_{\text{3d}}$ – повна енергія ізольованого атома домішки. Леговані 10-aZnOHC–H проявляють очевидну конфігураційну залежність енергій формування домішок, а також електронних та магнітних властивостей [185].

Ширина забороненої зони та концентрація носіїв 10-aZnOHC–H може бути змінена за допомогою легування 3*d*-ПМ. Як бачимо з рис. 5.39, для легованої ПМ 10-aZnOHC–H, конфігурація 1 має найбільшу енергію формування і, отже, є найменш енергетично вигідною. Конфігурація 3 має найнижчу енергію формування, тобто є найбільш вигідною. Порядок зростання енергій формування від типу домішки є наступним: $\Delta E$(Mn) < $\Delta E$(Fe) < $\Delta E$(Co). Це можна віднести до розмірних ефектів домішок 3*d*-ПМ: чим більший їхній атомний радіус, тим ближче він до

заміщуючого атома Zn і, отже, тим нижча енергія формування домішки [180].




а) б)

Рис. 5.39. Залежність енергії формування (а) та магнітних моментів (б) від позиції легування ПМ 10-aZnOHC–H.

У таблиці 5.6 наведені обчислені магнітні моменти легованих НС та локальні магнітні моменти домішкових атомів ПМ та найближчих до них атомів О. Оскільки чисті нанострічки є немагнітними системами, то найбільший внесок в індукований магнітний момент легованої нанострічки дає домішковий атом ПМ. Проте, внаслідок гібридизації 3*d*-орбіталей атома ПМ із 2*p*-орбіталями атомів О, у першій координаційній сфері атома ПМ індукуються невеликі локальні моменти. Тобто атоми Mn, Co, Fe індукують феромагнітні взаємодії в сусідніх атомах О.

З рис. 5.39 б видно, що магнітні моменти домішок в позиції 1, для легованої ПМ 10-aZnOHC–H, є більшими, ніж у всіх інших позиціях для домішок Mn та Fe. (див. табл. 5.6). Домішка Co володіє найбільшим локальним магнітним моментом (3,01 $\mu_B$) в позиції заміщення 5.

Розгляд спін-поляризованих розподілів повної густини станів (рис. 5.40) підтверджують наявність у легованих нанострічках спонтанного магнітного моменту. З розрахунків випливає, що домішкові рівні в забороненій зоні нанострічок, які виникають при розміщенні атома ПМ на позиції Zn, формуються з 3*d*-станів ПМ, які спін-поляризуються.

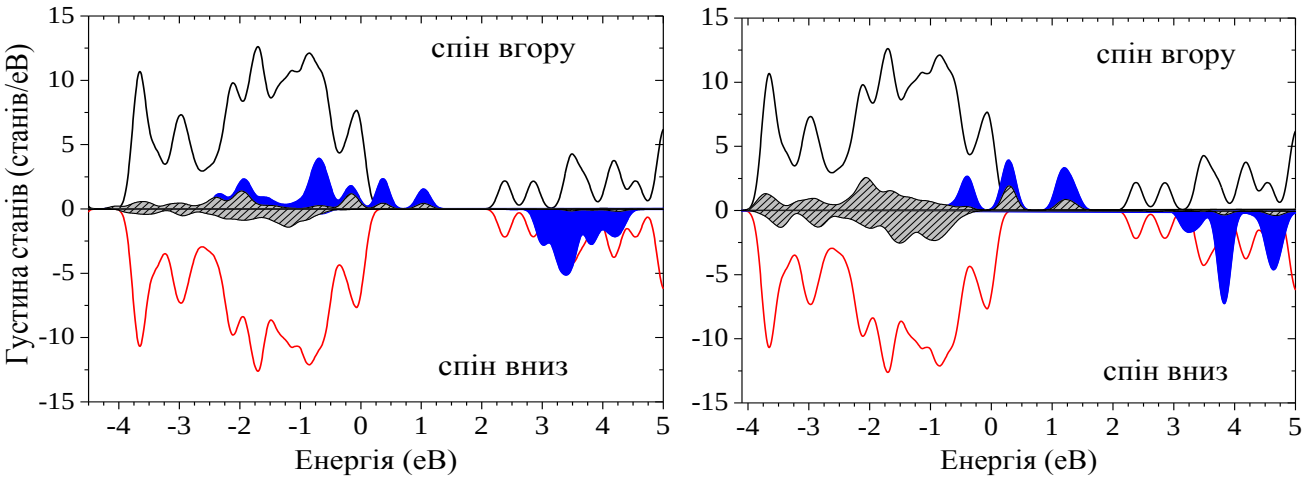
Присутність вільних електронних станів з визначеною проекцією спіну є передумовою до виникнення феромагнітних властивостей макроскопічного матеріалу. Можливою передумовою для такого феромагнітного впорядкування є сильна *p-d* гібридизація між рівнями атома ПМ і найближчими атомами О, як

видно з парціальних густин станів (рис. 5.41). Якщо *d*-зона атомів ПМ гібридизує з валентною зоною ZnO, то валентні електрони частково спін-поляризовані зі значними магнітними моментами [180]. Атоми домішки зв'язуються зі спін-поляризованими електронами для зменшення повної енергії системи і це забезпечує феромагнітне впорядкування між атомами домішки.

Таблиця 5.6

Повний магнітний момент легованої нанострічки 10-aZnO–H $\mu$ (в $\mu_B$), магнітні моменти домішкового атома ПМ $\mu_{ПМ}$ (в $\mu_B$) та атомів O, які утворюють зв'язки з атомом ПМ $\mu_O$ (в $\mu_B$) у різних позиціях заміщення

| Атом ПМ | Co1 | Co2 | Co3 | Co4 | Co5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\mu$ | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,01 |
| $\mu_{TM}$ | 2,68 | 2,68 | 2,68 | 2,68 | 2,69 |
| $\mu_O$ | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,1 |
| Атом ПМ | Fe1 | Fe2 | Fe3 | Fe4 | Fe5 |
| $\mu$ | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| $\mu_{TM}$ | 3,69 | 3,61 | 3,6 | 3,6 | 3,69 |
| $\mu_O$ | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,11 |
| Атом ПМ | Mn1 | Mn2 | Mn3 | Mn4 | Mn5 |
| $\mu$ | 5,0 | 4,99 | 4,99 | 5,0 | 5,0 |
| $\mu_{TM}$ | 4,88 | 4,84 | 4,74 | 4,74 | 4,77 |
| $\mu_O$ | 0,08 | 0,11 | 0,05 | 0,05 | 0,07 |




а) б)

Рис. 5.40. Розподіли спін поляризованої густини станів 10-aZnOHC–H (суцільні лінії) з *d*-станами Mn в позиції 1) (а) та в позиції 3 (б) (заштриховані області).

Із рис. 5.40 чітко видно, що поблизу рівня Фермі внески станів електронів зі спінами вгору значно перевищують внесок станів електронів зі спіном вниз, внаслідок чого в системі виникає спонтанний магнітний момент.

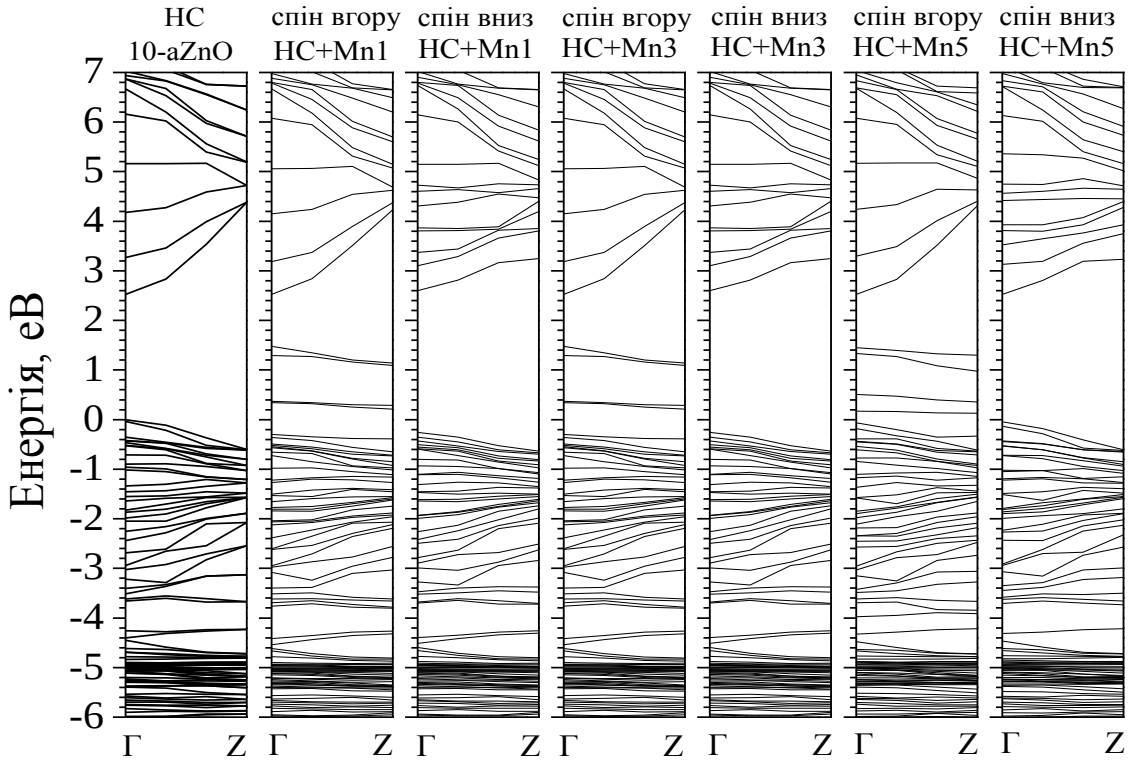



Рис. 5.41. Фрагменти зонних діаграм гідрогенізованої та легованої атомами Mn у позиціях 1, 3, 5 наностічки 10-aZnO.

У випадку легування наностічки домішкою Mn для зонної діаграми, що відповідає станам електронів зі спіном вгору бачимо появу двох енергетичних рівнів посередині забороненої зони (рис. 5.41), які походять від гібридизації 3*d*-орбіталей Mn з трьома 2*p*-орбіталями O. Поблизу рівня Фермі з'являються ще два рівні, які також пов'язані з 3*d*-орбіталями марганцю і 2*p*-орбіталями кисню. Стани в енергетичній області −2 еВ формуються 4*s*-орбіталями Mn [180]. Для зонної діаграми, що відповідає станам електронів зі спіном вниз, зони 3*d*- орбіталей Mn з'являються з енергетичної відмітки 2,7 еВ. Із рис. 5.41 бачимо, що розташування домішкових рівнів залежить також від конфігурації входження атома ПМ у НС.

### 5.2.4. Леговані наностічки ZnO із зигзагоподібними границями

Чисті зигзагоподібні наностічки ZnO проявляють металічні властивості, тому для дослідження впливу легування було використано гідрогенізовані наностічки ZnO. Для НС ZnO зі зигзагоподібними границями розглянуто 6 позицій

заміщення атома Zn атомами ПМ (рис. 5.30 б). Наявність домішок змінює електронні та магнітні властивості 6-zZnOHC–H. Стабільність даних конфігурацій проаналізовано величиною енергій формування (рис. 5.42 а). Для легованих атомами Mn, Fe та Co 6-zZnOHC–H конфігурація 1 має найменшу енергію формування, а 6 має вищу енергію формування. Це можна інтерпретувати як крайовий ефект, в якому енергія формування є нижчою, чим ближче домішка знаходиться до краю наностічки. Також домішки ПМ легованих наностічок очевидно володіють конфігураційно-залежними магнітними властивостями [186]. Чим ближче домішка розміщена до краю, тим більшим магнітним моментом вона володіє (рис. 5.42 б).

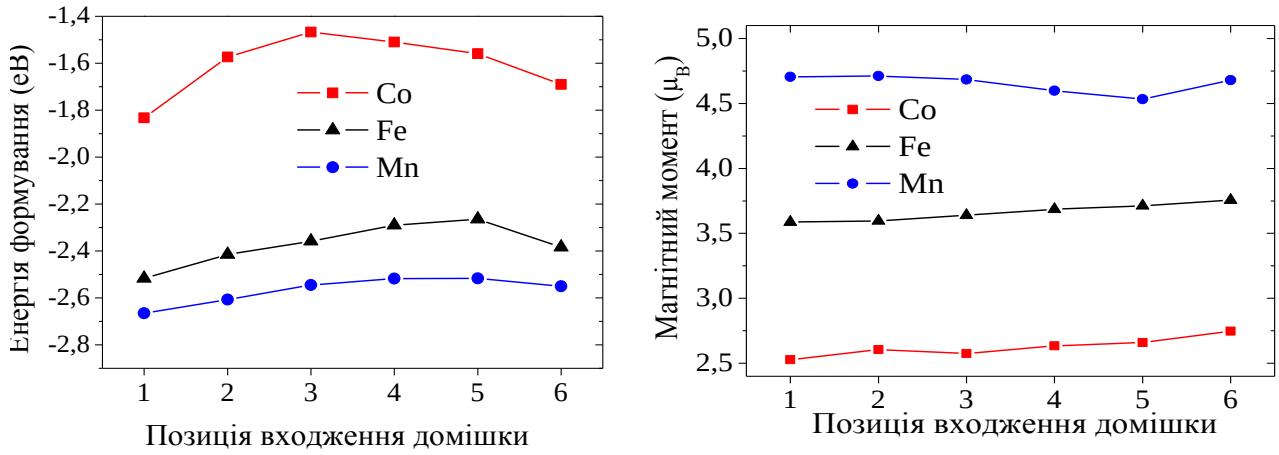



Рис. 5.42. Залежність енергії формування (а) та магнітних моментів (б) від позиції легування ПМ 6-zZnOHC–H.

З таблиці 5.7 бачимо, що 6-zZnOHC–H легована 3*d* домішками ПМ в позиції 6 має найбільший магнітний момент, в якому Mn, Fe і Co володіють локальними магнітними моментами 4,80, 3,76 та 2,75 $\mu_B$, відповідно. Розгляд розподілів повної густини станів (рис. 5.43) підтверджують появу у легованих гідрогенізованих наностічках зі зигзагоподібними границями спонтанного магнітного моменту. Густина станів показує чітку асиметрію між станами електронів зі спіном вгору, які формують вершину валентної зони і станами електронів зі спіном вниз, які формують енергетичні рівні в околі рівня Фермі. Для поляризації спін-вгору наностічка 6-zZnO з домішкою Mn у позиції 1 залишається напівметалом, тоді як для поляризації спін-вниз проявляє напівпровідникові властивості (рис. 5.44) [180]. Властивості електронного спектру наностічок 6-zZnO дуже сильно залежать від позиції входження домішки заміщення.

Таблиця 5.7

Повний магнітний момент легованої нанострічки 6-zZnO–H $\mu$ (в $\mu_B$), магнітні моменти домішкового атома ПМ $\mu_{ПМ}$ (в $\mu_B$) та атомів O, які утворюють зв'язки з атомом ПМ $\mu_O$ (в $\mu_B$)

| Атом ПМ | Co1 | Co2 | Co3 | Co4 | Co5 | Co6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mu$ | 2,75 | 2,86 | 2,97 | 3,14 | 3,21 | 3,16 |
| $\mu_{ТМ}$ | 2,53 | 2,61 | 2,58 | 2,63 | 2,66 | 2,75 |
| $\mu_O$ | 0,11 | 0,10 | 0,18 | 0,23 | 0,24 | 0,21 |
| Атом ПМ | Fe1 | Fe2 | Fe3 | Fe4 | Fe5 | Fe6 |
| $\mu$ | 3,86 | 3,92 | 3,99 | 4,09 | 4,17 | 4,07 |
| $\mu_{ТМ}$ | 3,59 | 3,60 | 3,64 | 3,69 | 3,71 | 3,76 |
| $\mu_O$ | 0,12 | 0,13 | 0,15 | 0,17 | 0,19 | 0,20 |
| Атом ПМ | Mn1 | Mn2 | Mn3 | Mn4 | Mn5 | Mn6 |
| $\mu$ | 4,88 | 4,92 | 4,92 | 4,70 | 4,76 | 4,95 |
| $\mu_{ТМ}$ | 4,71 | 4,70 | 4,69 | 4,60 | 4,53 | 4,80 |
| $\mu_O$ | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,08 | 0,1 |

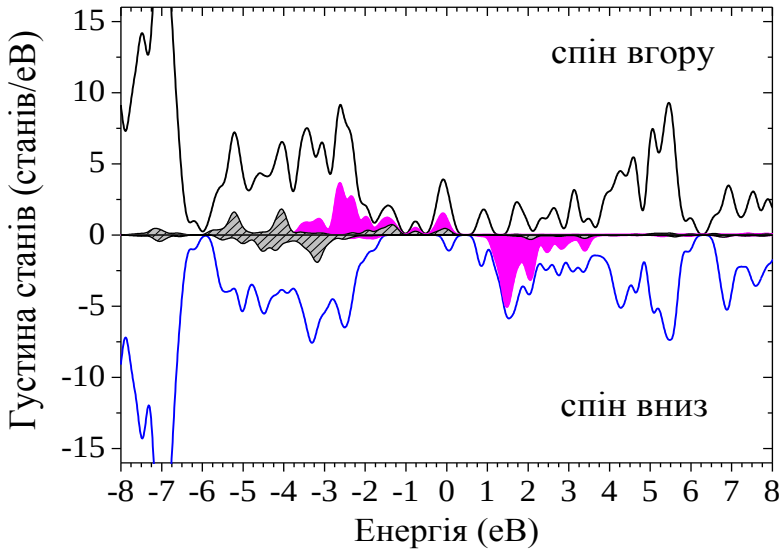



Рис. 5.43. Спін-поляризований розподіл густини станів 6-zZnOHC–H (суцільні лінії) з *d*-станами Mn в позиції 6 (штрихована область).

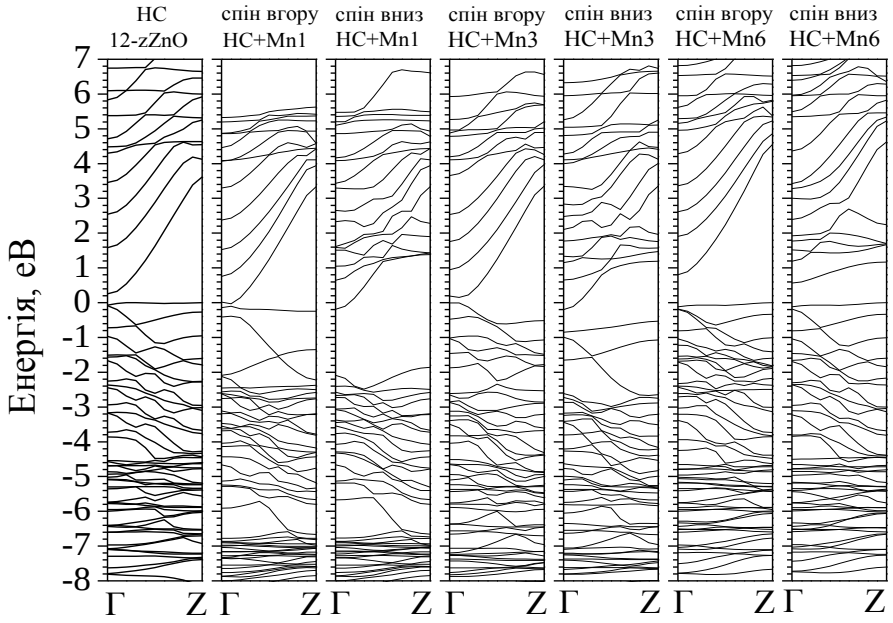



Рис. 5.44. Фрагменти зонних діаграм гідрогенізованої та легованої атомами Mn у позиціях 1, 3, 6 наностічки 6-zZnO.

### 5.3 Нанодротики ZnO

У цьому пункті представлено результати теоретичного вивчення структурних, електронних, оптичних та сенсорних властивостей нанодротиків оксиду цинку. Досліджені структури мають діаметр до 2 нм, що є менше, ніж у синтезованих експериментально нанодротиках ZnO (20–100 нм). Представлені нижче результати відображають вплив кривизни поверхні і радіального розмірного ефекту на властивості наноструктур ZnO.

Моделі нанодротиків ZnO формувались із об’ємного кристалу ZnO у структурі в’юрциту вздовж полярної осі (0001) кристалу (рис. 5.45). Отримані нанодротики мали трикутну або гексагональну форму (три або шість граней неполярного $(10\bar{1}0)$ кристалу, відповідно) і складались із 12, 26, 44, 48, 108 атомів у комірці.

Для мінімізації поверхневих взаємодій між нанодротиками, у структурних моделях надґратки вони були розміщенні на відстані 10 Å один від одного. Після структурної оптимізації всі атоми O зовнішніх шарів зміщуються назовні, тоді як атоми Zn зміщуються всередину, тобто релаксація поверхневих атомів в нанодротиках має той самий механізм змін, що й на поверхні ZnO $(10\bar{1}0)$ [152].

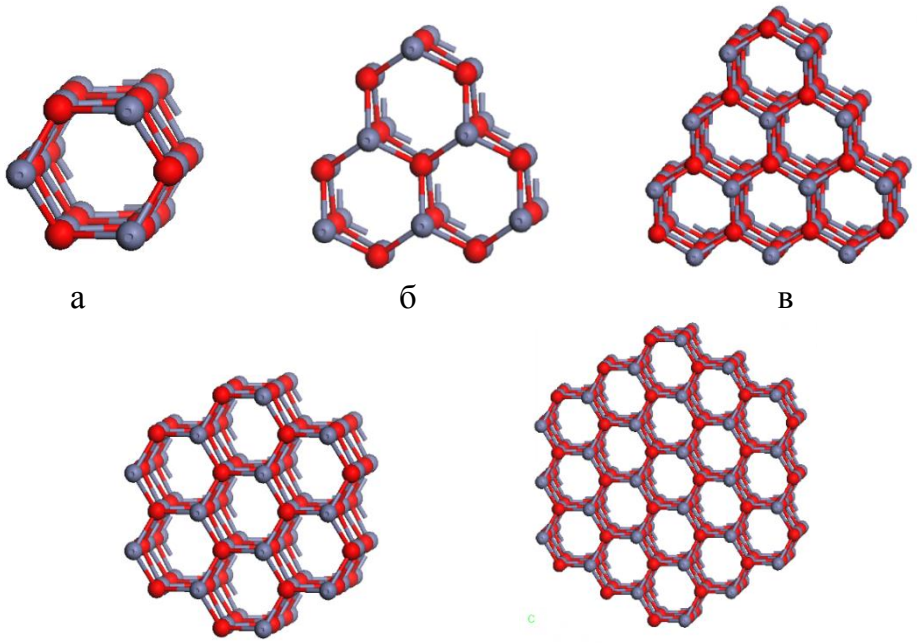



Рис. 5.45. Структурні моделі нанодротиків ZnO: а) кількість атомів в комірці надгратки $n$ = 12; б) $n$ = 26; в) $n$ = 44; г) $n$ = 48; д) $n$ = 108.

У таблиці 5.8 приведені значення енергії зв'язку та ширини забороненої зони досліджених НД ZnO. Із отриманих результатів бачимо, що зі зменшенням розміру нанодротика енергія зв'язку зменшується, а ширина забороненої зони зростає. Найбільша із досліджуваних структур за своїми властивостями наближається до об'ємного кристала ZnO. Зростання ширини забороненої зони зі зростанням відношення площі поверхні до об'єму наноструктури підтверджує залежність електронних властивостей ZnO від його розмірів. Варто відзначити, що дисперсія електронних зон у валентній області практично не змінюється зі зміною діаметра нанодротика. Ширина забороненої зони змінюється за рахунок руху в енергетичній області делокалізованих станів дна зони провідності [187].

Таблиця 5.8.

Структурні моделі, енергії зв'язку на один атом (еВ), та енергетичні щілини ($E_g$, еВ) нанодротиків ZnO.

| Структурні моделі, кількість атомів | Енергія зв'язку, еВ | $E_g$, еВ |
|---|---|---|
| $n$=12 | −6,458 | 4,42 |
| $n$=26 | −6,751 | 4,11 |
| $n$=44 | −6,960 | 3,56 |
| $n$=48 | −7,011 | 3,54 |
| $n$=108 | −7,220 | 3,48 |

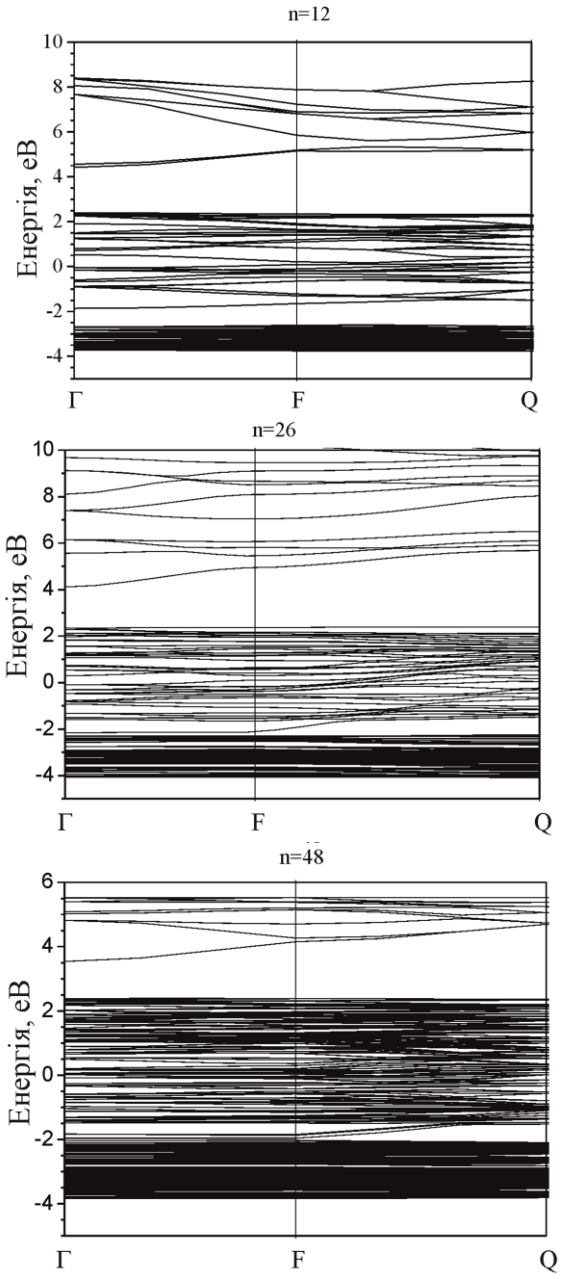



Рис. 5.46. Зонні діаграми нанодротиків ZnO з $n$ = 12, 26, 48.

На рис. 5.46 представлені зонні діаграми нанодротиків ZnO. Усі НД ZnO володіють прямою забороненою зоною при відносно високій дисперсії зон провідності вздовж напряму $\Gamma(0,0,0)\rightarrow F(0,0,0,5)$. Дно зони провідності опускається по енергетичній шкалі та ширина оптичної забороненої зони зменшується зі зростанням розміру НД. Розраховані значення для ширини енергетичної щілини нанодротиків ZnO є більшими, ніж у випадку об'ємного кристалу ZnO. Причини цього можна пояснити наступним: з одного боку, найнижчий заповнений стан нанодротиків ZnO відповідає поверхневим атомам та основний вклад – від вільних зв'язків 2*p*-орбіталей оксигену. З іншого боку, взаємодії між електричними зарядами є результатом їхнього делокалізованого характеру і електрони мають більшу рухливість вздовж цих поверхонь [187].

На основі результатів зонно-енергетичних розрахунків обчислено спектри уявної частини діелектричної функції, а за співвідношеннями Крамерса–Кроніга обчислено спектри поглинання (рис. 5.47). З рис. 5.4 видно, що край фундаментального поглинання зазнає значного зсуву у високоенергетичну область зі зменшенням розміру нанодротиків. Така поведінка оптичних характеристик наноструктур викликає значний інтерес завдяки перспективі застосування в оптоелектронних наноприладах. На рис. 5.47 також показано розраховані діелектричні функції $\varepsilon_2(\omega)$ нанодротиків ZnO для поляризації падаючого випромінювання вздовж полярної осі в напрямку [0001]. Спектр $\varepsilon_2(\omega)$ може бути поділений на дві основні групи: низько енергетичну – 3–5 еВ та високоенергетичну – 5–10 еВ.

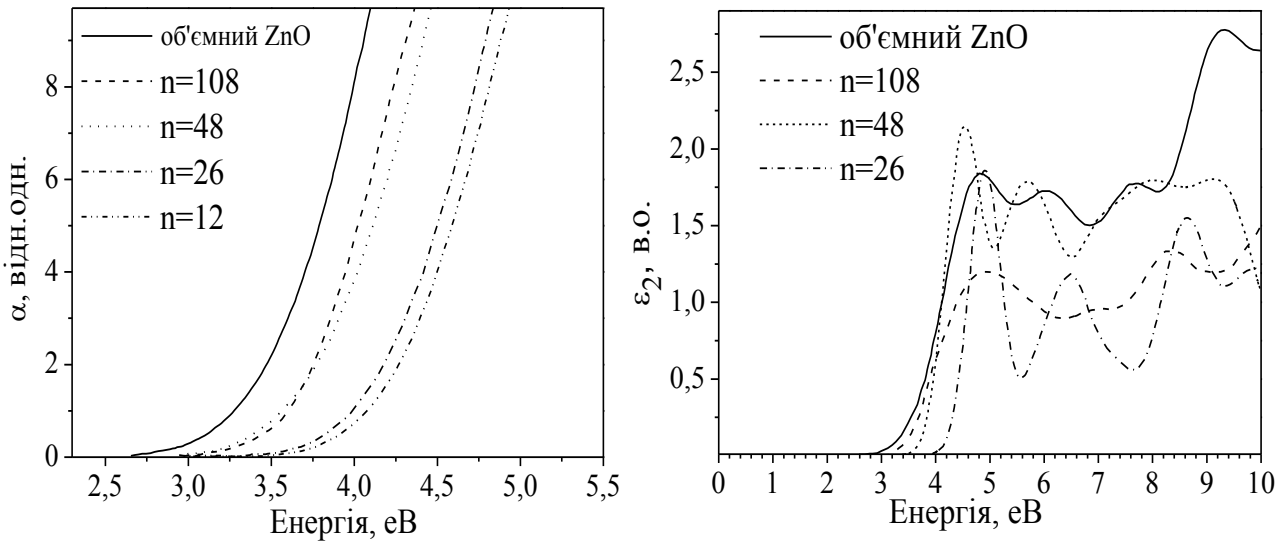



Рис.5.47. Розраховані спектри поглинання ($\alpha$) та уявної частини діелектричної функції ($\varepsilon_2$) нанодротиків оксиду цинку.

Міжзонні переходи, що формують край поглинання нанодротиків, починаються з 3 до 3,8 еВ, і відповідають, в основному, переходам з вершини валентної зони до дна зони провідності. Відповідний інтенсивний пік в низькоенергетичній області рухається в напрямку області високої енергії зі зменшенням розміру НД. У високоенергетичній області три інтенсивні піки походять від переходу між другим та третім незаповненими станами та станами валентної зони. Вигляд їхніх спектрів діелектричних функцій дуже подібний і вказує на те, що функція діелектричної проникності НД ZnO відносно нечутлива до зміни їхнього діаметру [187].

Для отриманих моделей проведено також дослідження адсорбції молекул різних газів ($O_2$, CO, $NH_3$) на поверхні нанодротиків ZnO. На рис. 5.48–5.49 приведено результат взаємодії окремих молекул із НД ZnO, які містять 26 атомів в елементарній комірці.

Подібно до випадку адсорбції на поверхні нанотрубок, молекули $NH_3$ і CO (рис. 5.48–5.49) зазнають молекулярної хемісорбції на поверхні нанодродиків та стають донорами носіїв заряду. При адсорбції молекули CO на поверхні НД слід відмітити залежність величини перенесення заряду від орієнтації молекули відносно поверхні. Для молекули CO визначальну роль у донорному характері зв’язування із сенсорною поверхнею відіграють стани зони провідності, які знаходиться ближче до рівня Фермі нанодротика ніж стани валентної зони [187].

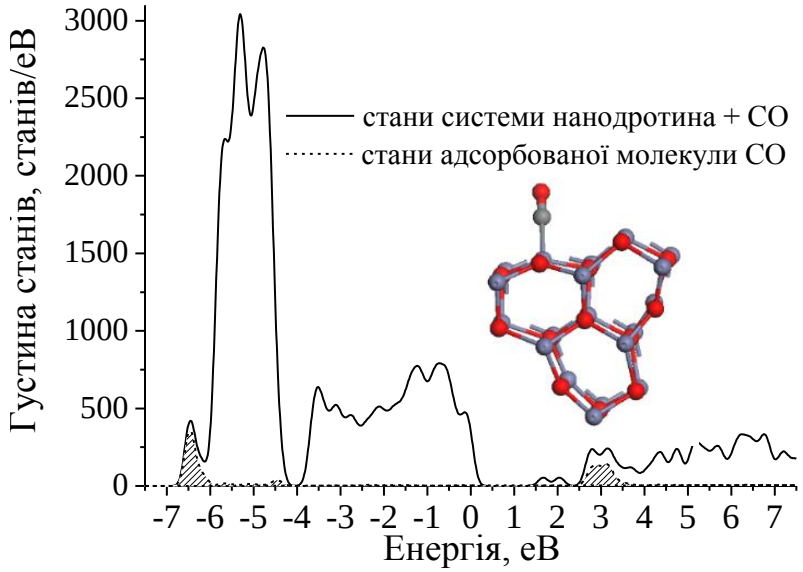



Рис. 5.48. Оптимізована конфігурація та розподіл густини станів молекули CO на поверхні нанодротика ZnO.

Взаємодія молекулярного кисню із поверхнею НД, як і у випадку адсорбції на поверхні нанотрубок ZnO, описується процесом фізичної адсорбції, в результаті якої в забороненій зоні з'являється акцепторний рівень (рис. 5.49). В результаті адсорбції молекула кисню отримує додатковий заряд, тобто відбувається перенесення заряду від поверхні до молекули $O_2$. Такий акцепторний характер перенесення заряду від нанодротика до молекули $O_2$ підтверджений даними експериментальних досліджень сенсорних властивостей нанодротиків ZnO.

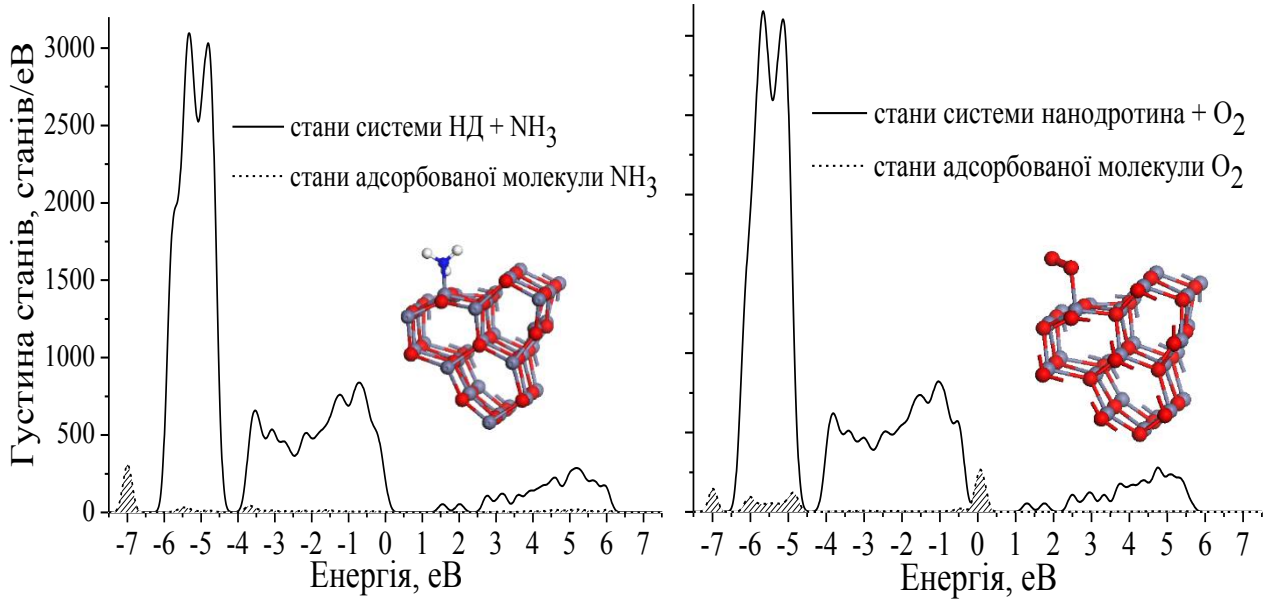



Рис. 5.49. Оптимізована конфігурація та розподіл густини станів молекули $NH_3$ та $O_2$ на поверхні нанодротиків ZnO.

В загальному адсорбційні властивості тонких нанодротин оксиду цинку є дуже близькими до властивостей поверхонь нанотрубок [174]. Проте, оскільки експериментально більш доступними є нанодротики ZnO, то вони є більш практичними для застосування у газових сенсорах.

## 5.4 Нанокластери оксиду цинку

### 5.4.1 Структурні та електронні властивості кластерів ZnO

У даному підпункті представлені результати розрахунків, у межах теорії функціонала електронної густини, параметрів основного стану та енергетичного спектру малих кластерів $(ZnO)_n$ ($n$ = 2–12). Оптимізація структури нанокластерів проводилась методом спряжених градієнтів. Жодні симетричні обмеження не застосувались під час структурної оптимізації.

Попередні розрахунки методами молекулярної динаміки [83] та псевдопотенціалу [84, 188] показали, що сфероїдні кластери $(ZnO)_n$ є стабільними для $n \geq 8$ і відносяться до фулереноподібних структур. У випадку малих кластерів із $n \leq 7$ стабільними конфігураціями є кільцеподібні структури.

На рис. 5.50 показано оптимізовані структури різних ізомерів $Zn_nO_n$. Ізомери позначені літерою “a” мають найнижчі енергії. Деталі структури і властивості різних ізомерів приведені в таблиці 5.9.

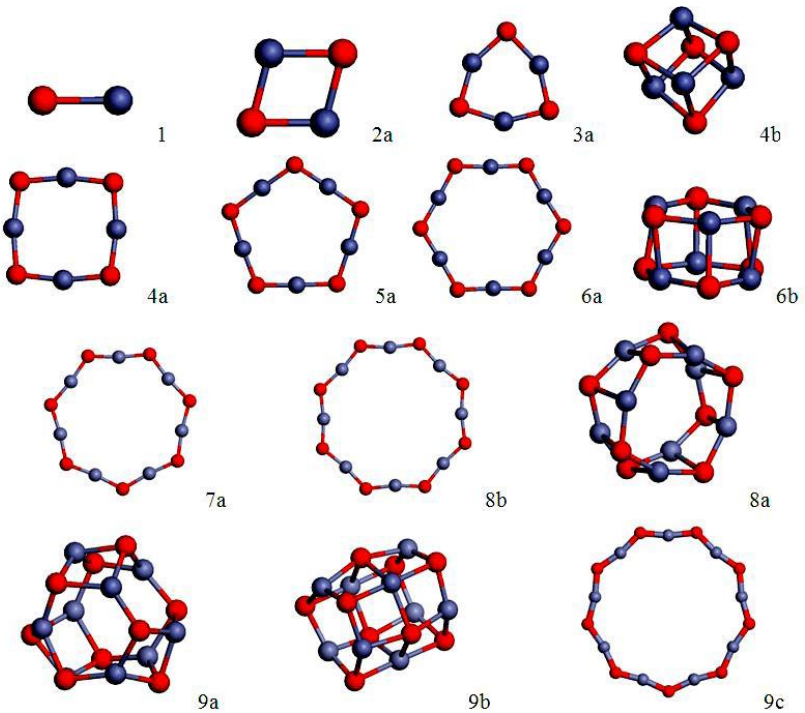



Рис. 5.50. Структури кластерів $Zn_nO_n$. Атоми O – темними кулі, Zn – світлі.

Енергія зв'язку кластера ZnO обчислювалась за формулою:

$$E_{зв} = 1/n \cdot E_n - (E(Zn) + E(O)), \quad (5.4)$$

де $E$(Zn) і $E$(O) – енергії основних станів атомів Zn і O, $E_n$ – повна енергія кластера $(ZnO)_n$.

В результаті проведення розрахунків, 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 всі 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 [189].

Таблиця 5.9.

Структури, довжини зв'язку, енергії зв'язку, та енергетичні щілини HOMO-LUMO (еВ) кластерів $Zn_nO_n$.

| Ізомер | Структура | $d$ (Zn–O), Å | $E_{зв}$ (еВ) | HOMO-LUMO (еВ) |
|---|---|---|---|---|
| 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 | Ромбоедрична | 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 |

Енергії зв'язку та енергетичні щілини між HOMO і LUMO молекулярними орбіталями найбільш стабільних структур показані на рис. 5.51. Розрахунки показують, що коли $n \geq 11$, то кільцеві кластери не можуть існувати. Причинами цього можуть бути: 1) зі зростанням $n$ енергія кластера вже не може ефективно зменшуватись; 2) атоми Zn і O проявляють тенденцію до утворення координаційних сфер вищих порядків. Моделі традиційних фулеренів містять п'ятикутники та шести-

кутники. 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 розглядаємо лише грані кластера, які складаються тільки з парної кількості атомів, тобто із певної кількості молекулярних одиниць ZnO. Розглянемо модельні поліедри, які містять чотирикутники та шестикутники. Поліедри містять $n_4$ чотирикутних граней і $n_6$ – шестикутних, кількість вершин (атомів) позначимо $V$. Тоді, загальна кількість зв’язків чи ребер $E$ у кластері становить $3/2V$, де дільник 2 запобігає подвійному врахуванню кожного зв’язку (кількість атомів є парною).

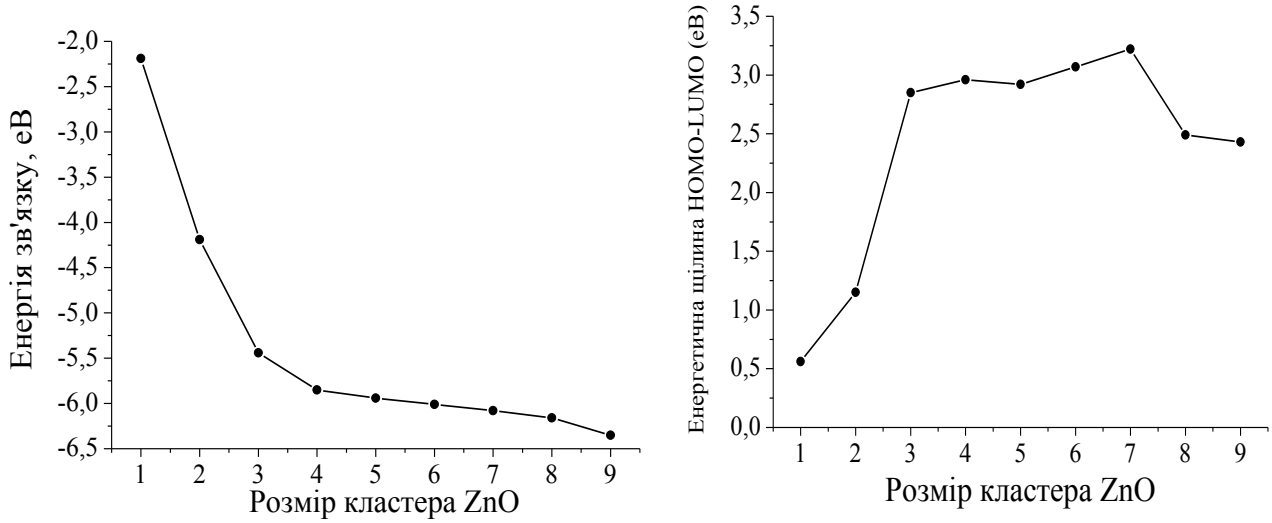



Рис. 5.51. Енергії зв’язку та енергетичні щілини HOMO-LUMO (еВ) найбільш стабільних кластерів $Zn_nO_n$.

Необхідною умовою для побудови замкнутого багатогранника із чотирикутними і шестикутними гранями є кількість чотирикутників рівна шести. Як і в правилі ізольованих п’ятикутників, ми можемо ввести поняття ізольованих чотирикутників. Якщо брати до уваги умову шести чотирикутників при побудові кластера, то ця умова починає задовільнятись лише для моделей із кількістю атомів рівною та більшою 24. Очевидно, що найменшим багатогранником, який задовільняє правило ізольованих чотирикутників є зрізаний октаедр. Тому, далі можемо розглянути атомний кластер $Zn_{12}O_{12}$ – зрізаний октаедр, який складається з восьми шестикутників і шести квадратів (рис. 5.52). Кластер $Zn_{12}O_{12}$ найменший об’ємний кластер, що задовольняє правилу ізо-

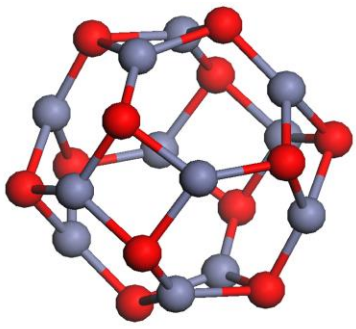


Рис. 5.52. Кластер $Zn_{12}O_{12}$

льованих чотирикутників. Кожний атом оточений трьома атомами O (і навпаки), всі 36 зв'язків Zn–O забезпечують можливість $sp^3$-гібридизації. Відсутність негібридизованих і тому менш сильних зв'язків Zn–Zn і O–O забезпечує можливість енергетичної вигідності і, послідовно, стабільності та існування таких кластерів. Симетрія кластерів $Zn_{12}O_{12}$ дозволяє будувати з них поруваті надґратки типу цеоліту зі структурою цинкової обманки (ЦОЦ–$Zn_{12}O_{12}$). Наявність гетерополярного зв'язку в молекулі $Zn_{12}O_{12}$ може привести до появи п'єзооптичних констант. Можна очікувати появу унікального поєднання електричних, оптичних і механічних властивостей у таких цеолітах.

У кластерах $Zn_nO_n$ відбувається перерозподіл електронів від $Zn^+$ до $O^-$, що підтверджується дослідженнями деформаційної електронної густини [190]. Виникає гетерополярний зв'язок між іонами $Zn^+$–$O^-$ (зв'язуючі орбіталі) і відштовхування іонів $Zn^+$–$Zn^+$ і $O^-$–$O^-$ (розрихлюючі орбіталі). В результаті оптимізації геометрії структура кластера відхиляється від правильної геометричної конфігурації. У кластері $Zn_{12}O_{12}$ відбувається перенесення заряду та поява іонної складової міжатомного зв'язку, яка приводить до гофрування граней молекули і відхилення довжин зв'язку від правильних геометричних. Іони $O^-$ – зміщуються назовні, а іони $Zn^+$– зміщуються всередину.

Результати розрахунків електронної структури $Zn_{12}O_{12}$ представлені у таблиці 5.10. В кластерах $Zn_{12}O_{12}$ заряди іонів більше одиниці, форма хмар сферична, відносна велика частина електронів локалізована на іонах, тому зв'язок між ними іонно-ковалентний з великою (приблизно на 50%) частиною іонної складової.

Таблиця 5.10.

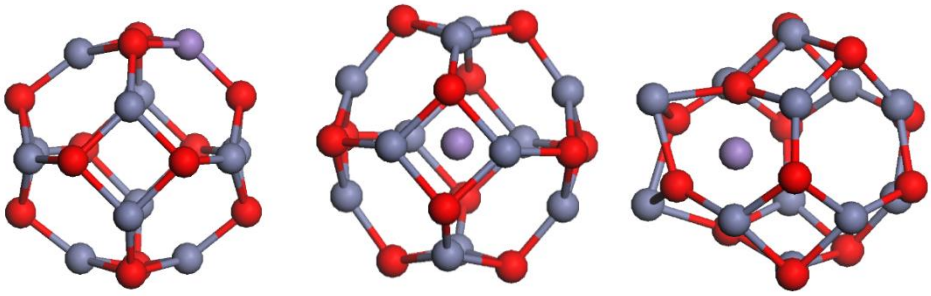
Розраховані характеристики кластерів $Zn_{12}O_{12}$.

| 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, º | 91,2 (Zn) |
| Кути між зв'язками в гексагоні, º | 129,2 (Zn), 108,6 (O) |
| Заряд іонів | 1,18 (Zn), −1,18 (O) |
| Δ (HOMO- LUMO), еВ | 2,62 |
| Повна енергія молекули $E_{пов}$, еВ | −604886,576 |
| Повна енергія ізольованих атомів, еВ | $E_{пов}$(Zn) 48367,770<br>$E_{пов}$ (O) −2031,5090 |
| Енергія зв'язку на атом, еВ | −3,252 |

### 5.4.2 Леговані нанокластери

В даному підпункті приведено рузультати вивчення електронних та оптичних властивостей кластерів оксиду цинку із домішками 3*d* перехідних елементів (Mn, Co, Cu). Для дослідження ми вибрали найбільш стабільний сфероїдний малий кластер $(ZnO)_{12}$ [191].

У випадку допування кластера ZnO атомом домішки розглянули три атомні конфігурації: а) атом домішки заміщує один з атомів Zn; б) ендоедральне допування атомом 3*d*-елемента посередині кластера $(ZnO)_{12}$; в) ендоедральне допування атомом 3*d*-елемента у кластері $(ZnO)_{12}$ збоку від його центру. Конфігурації оптимізованих структур представлено на рис. 5.53.



а) б) в)

Рис. 5.53. Структури кластерів $Zn_{12}O_{12}$ з домішковим атомом.

Таблиця 5.11.

Структури, енергії зв’язку на один атом, та енергетичні щілини HOMO-LUMO (еВ) кластерів $Zn_{12}O_{12}$ із домішками перехідних металів.

| Ізомер | Симетрія структури | $E_{зв}$ (еВ) | HOMO-LUMO (еВ) |
|---|---|---|---|
| $Zn_{11}O_{12}Mn$ (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 |

Атоми Mn індукують електронні стани у забороненій зоні кластера, в результаті чого енергетичні щілини отриманих легованих кластерів є меншими, ніж у чистого кластера $(ZnO)_{12}$ (табл. 5.11). Отримані значення енергії зв’язку кластерів вказують на те, що заміщення атома Zn атомом Mn є більш енергетично вигідні-

ше, ніж ендоедральне допування. Аналогічні обчислення проведені і для домішкових атомів Cu та Co та встановлено, що, як і у випадку із Mn, допування кластерів зменшує довжини зв'язків між атомами Zn і O приблизно на 0,1 Å [191].

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 HOMO і LUMO-орбіталями зменшуються за рахунок *p-d* гібридизації орбіталей домішкового атома із орбіталями атома кисню (рис. 5.54).

Атом міді при заміщенні атомів цинку надає два електрони для утворення зв'язків і переходить у нейтральний стан $Cu^{2+}$ ($3d^9$), з глибоким акцепторним рівнем на 0,17 еВ нижче дна зони провідності. Цей домішковий центр поводиться як пастка для нерівноважних дірок і електронів. При захопленні носія у пастці, домішковий центр набуває заряду по відношенню до решітки і виникає далекодіюче кулонівське поле у доповнення до короткодіючого потенціалу ізоелектронної домішки. Валентний електрон переходить до *d*-орбіталі $Cu^{2+}$ домішки, електронна підсистема ZnO збуджується з локалізацією дірки на іоні $Cu^+$ і, як наслідок, формується екситон-подібний стан ($3d^{10}Cu^+$, h) на домішковому центрі [192].

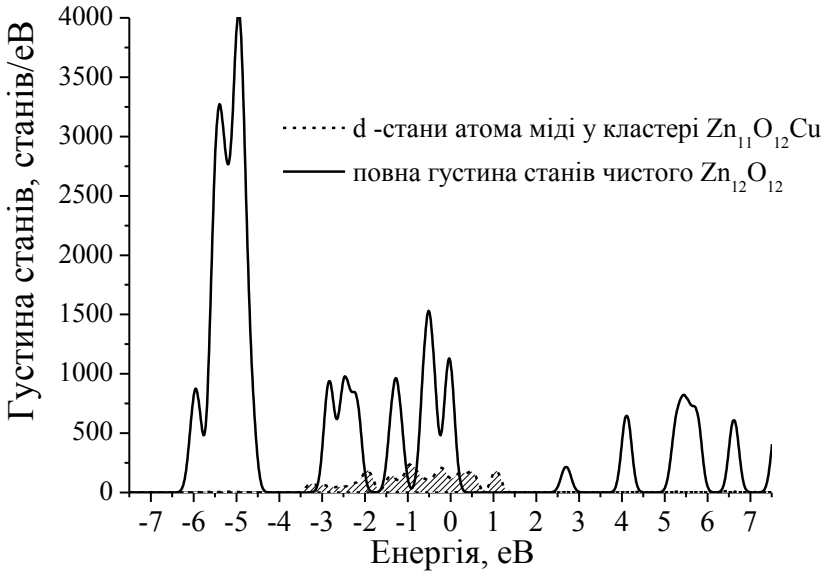



Рис. 5.54. Розподіл густини станів у кластері $Zn_{12}O_{12}$ з домішкою Cu.

Для дослідження оптичних властивостей домішкових кластерів $Zn_{12}O_{12}$ розраховано $\varepsilon_2$, на основі якої обчислено спектральну залежність коефіцієнта поглинання (рис. 5.55). Піки у видимій області спектра пов'язуються із міжзонними переходами між 3*d*-зонами атомів ПМ і 4*s*-станами атома Zn у зоні провідності [190]. Отже, допування ґратки ZnO атомами Cu може ефективно збільшити ви-

промінювання у видимому діапазоні. Отримані результати узгоджуються із попередніми теоретичними та експериментальними дослідженнями [83–84, 193].

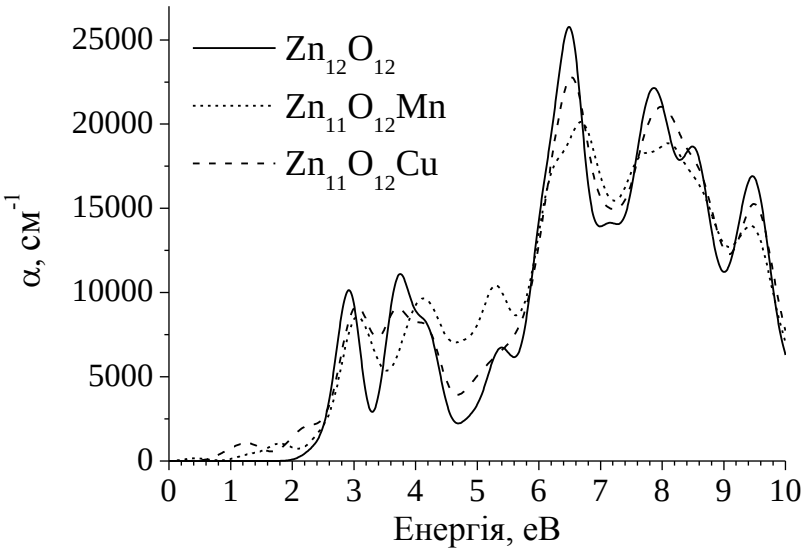



Рис. 5.55. Теоретичні спектри поглинання домішкових кластерів $Zn_{12}O_{12}$.

### 5.4.3 Структурні та електронні властивості магічних кластерів ZnO

В даному підпункті представлені результати розрахунків атомної структури, енергій зв'язку, електронних та оптичних властивостей магічних кластерів $(ZnO)_n$ ($n$ = 34, 60). Теоретичні розрахунки цих кластерів забезпечать важливу інформацію не тільки для експериментальних досліджень для виявлення кластерів, але й для розуміння механізмів вирощування наноструктур ZnO. Для визначення найбільш стабільної структури кластерів $(ZnO)_{34}$ і $(ZnO)_{60}$ розглянуто низку ізомерів (рис. 5.56–5.57). Серед них порожнисті фулереноподібні структури.

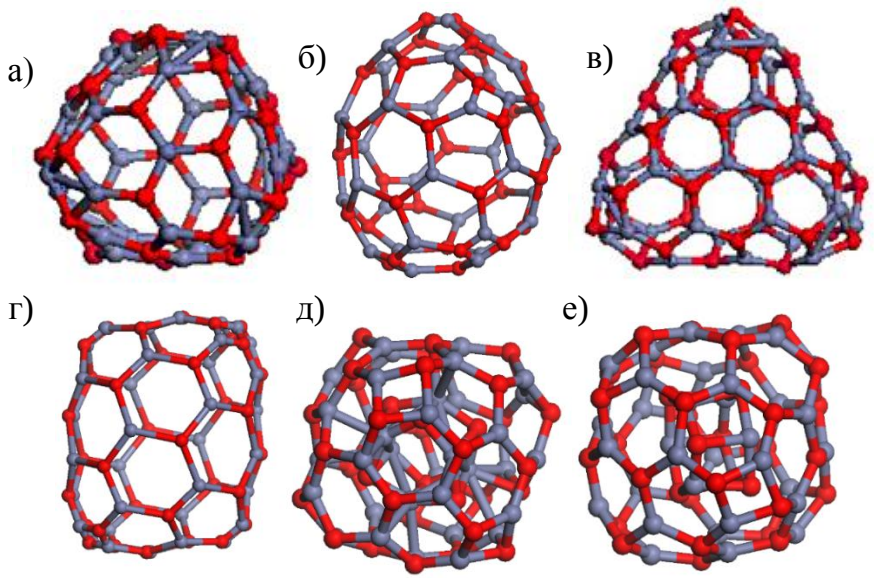



Рис. 5.56. Структурні моделі кластерів $(ZnO)_{34}$.

Також побудовані каркасні структури $(ZnO)_6@(ZnO)_{28}$ та $(ZnO)_{12}@(ZnO)_{48}$. Наступні моделі являли собою цеолітоподібні структури, складені із $(ZnO)_{12}$, а також фрагменти об'ємного кристалу типу в'юрциту (рис. 5.56–5.57) [194]. Аналіз отриманих значень $E_{зв}$ (табл. 5.12) показує, що найбільш енергетично вигідними серед нанокластерів $(ZnO)_{34}$ є фулереноподібні порожнисті структури. Усі такі структури, які задовольняють правило ізольованих чотирикутників, є близькими за значенням $E_{зв}$. Серед структур у вигляді вкладених кластерів стабільнішими є ті, в яких міжатомні віддалі між зовнішньою і внутрішньою оболонкою є більшими, тобто внутрішньокластерні взаємодії є сильнішими ніж міжкластерні.

Серед усіх моделей нанокластерів $(ZnO)_{60}$ найбільш енергетично вигідною виявилась структура типу цеолітової ґратки (5.57 а), складена із восьми кластерів $(ZnO)_{12}$, які мають спільні чотирикутні грані. Наступною у списку стабільних структур є фулереноподібна структура кластера (рис. 5.57 б), яка задовольняє правило ізольованих чотирикутників. Структура із вкладених один в одного кластерів $(ZnO)_{12}$ і $(ZnO)_{48}$ (рис. 5.57 д) виявилась менш стабільною (значення енергії зв'язку, в розрахунку на одну формульну одиницю, менше на 0,21 еВ).

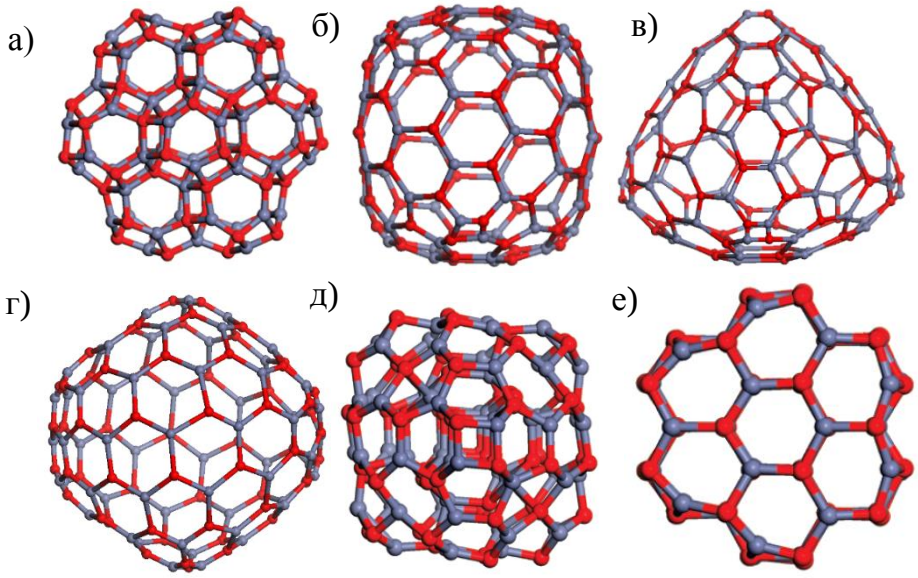



Рис. 5.57. Структурні моделі кластерів $(ZnO)_{60}$.

На рис. 5.58 зображено спектр поглинання розглянутих ізомерів нанокластера $(ZnO)_{60}$. Усі кластери – прозорі у видимій області спектру, зі значними відмінностями між різними ізомерами поблизу краю поглинання, який для усіх структур лежить в ультрафіолетовій області спектра. Лише для структури $(ZnO)_{12}@(ZnO)_{48}$ край фундаментального поглинання лежить в області нижче 4 еВ. В області між 4

та 4,2 еВ тільки кластер зі структурою ґратки в'юрциту має оптично активні переходи. Фулереноподібні кластери починають поглинати при достатньо високих енергіях. Дві структури (квазіцеолітова та порожниста) починають адсорбувати в інтервалі 4,2–4,4 еВ. 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.

Таблиця 5.12.

Значення енергії зв'язку $E_{зв}$ для нанокластерів $(ZnO)_{34}$ і $(ZnO)_{60}$

| Структура | Симетрія | $E_{зв}$ (еВ) |
|---|---|---|
| $(ZnO)_{34}$ | $C_3$ | −6,711 |
| $(ZnO)_{34}$ | $C_1$ | −6,704 |
| $(ZnO)_{34}$ | $C_3$ | −6,698 |
| $(ZnO)_{34}$ | $C_i$ | −6,696 |
| $(ZnO)_6@(ZnO)_{28}$ | $C_3$ | −6,685 |
| $(ZnO)_6@(ZnO)_{28}$ | $C_1$ | −6,676 |
| $(ZnO)_{60}$ | $D_3$ | −6,873 |
| $(ZnO)_{60}$ | $C_1$ | −6,755 |
| $(ZnO)_{60}$ | $C_3$ | −6,749 |
| $(ZnO)_{60}$ | $C_1$ | −6,718 |
| $(ZnO)_{12}@(ZnO)_{48}$ | $C_3$ | −6,663 |
| $(ZnO)_{60}$ | Гексагон. ґратка | −6,658 |

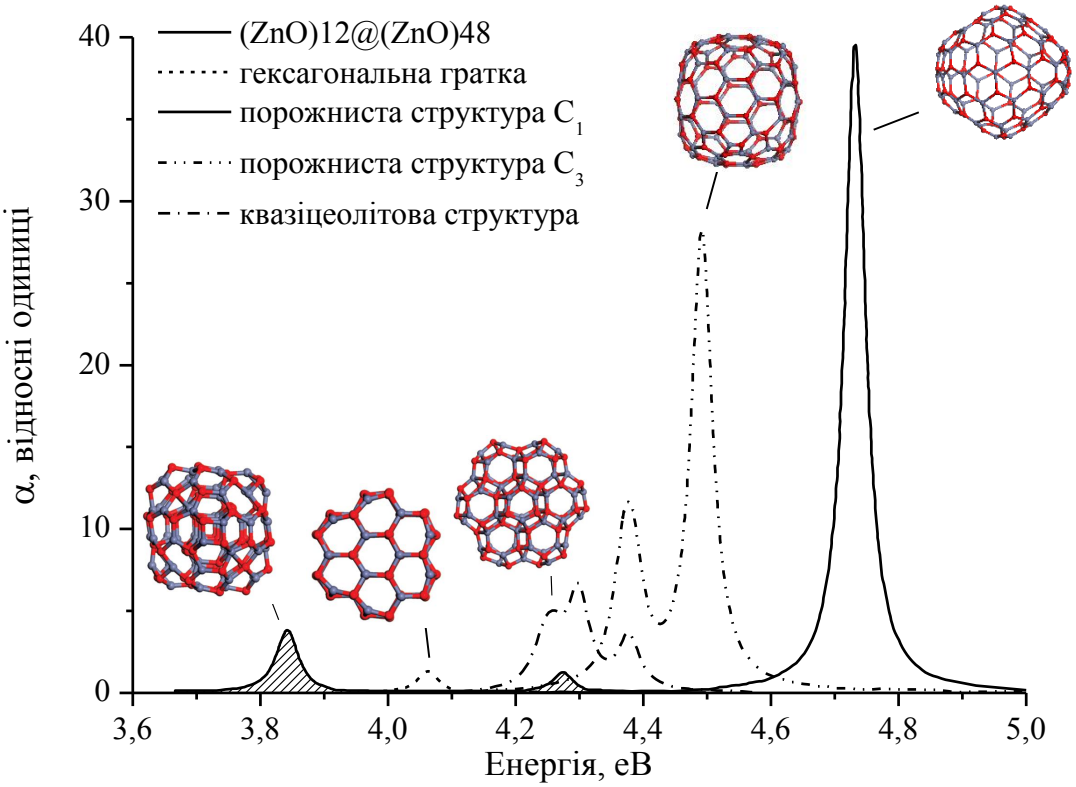



Рис. 5.59. Спектри поглинання нанокластерів $(ZnO)_{60}$ різної структури.

## Висновки до розділу 5

1. Проведено систематичні теоретичні дослідження 1D і 0D наноструктур на основі ZnO: нанотрубок, наностріч*о*к, нанодротиків та нанокластерів.
2. Встановлено, що нанотрубки ZnO різної хіральності проявляють напівпровідникові властивості. Порівняно з $E_g$ для об'ємного кристалу ZnO, $E_g$ нанотрубок – зростає. Для нанотрубок різної хіральності розраховані спектри поглинання та проведена їхня інтерпретація на зонних діаграмах на основі симетрійного аналізу дозволених міжзонних переходів. Нанотрубки з дефектами – оксигеновими вакансіями – зберігають напівпровідникові властивості.
3. Досліджено сенсорні властивості нанотрубок ZnO, на прикладі їхньої взаємодії із молекулами різних газів. 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. Для розглянутих молекул адсорбатів знак часткового перенесення заряду узгоджується з експериментальними даними.
4. Встановлено, що чисті нанотрубки ZnO є немагнітними напівпровідниками, а з домішками атомів 3*d* перехідних металів (Mn, Co, Cu) володіють великими магнітними моментами, що виникають внаслідок гібридизації 2*p*-оболонки атомів O з 3*d*-станами домішки. Найбільшим магнітним моментом володіють нанотрубки, леговані атомами Mn. Також леговані нанотрубки є напівметалами з магнітними властивостями, які не залежать від хіральності нанотрубок.
5. Досліджено структурні, електронні та магнітні властивості наностріч*о*к ZnO із границями різної хіральності. Структура наностріч*о*к з кріслоподібними краями відхиляється від правильної геометричної конфігурації, тоді як при пасивації країв наностріч*к*и атомами H та F структурних деформацій не спостерігається. Зигзагоподібні наностріч*к*и зберігають свою гексагональну форму без видимої різниці між чистими та гідрогенізованими. Встановлено, що чисті та гідрогенізовані наностріч*к*и крісельного типу є немагнітними напівпровідниками. На відміну від графенових наностріч*о*к, ширина забороненої зони таких наностріч*о*к ZnO монотонно спадає зі зростанням ширини стріч*к*и. Встановлено генезис валентних зон, на основі проведеного аналізу парціальних внесків

окремих орбіталей у повну густину станів, який показав походження зон вершини валентного комплексу від граничних станів нанострічок. Встановлено, що нанострічки зі зигзагоподібними краями демонструють металічні властивості незалежно від ширини.

6. Чисті нанострічки ZnO зі зигзагоподібними краями проявляють магнітні властивості, які залежать від того, чи насичені їхні границі. Густина станів показала, що зигзагоподібні нанострічки ZnO демонструють спонтанну магнетизацію, локалізовану, в основному, на краях нанострічки. Встановлено, що величина повного магнітного моменту монотонно зростає зі зростанням ширини стрічки. Після пасивації країв таких нанострічок структура далі проявляє металічні властивості, проте стає немагнітною і зберігає ці властивості при зміні ширини нанострічок. Досліджено нанострічки ZnO з границями різної хіральності, леговані атомами 3*d* перехідних металів (Mn, Co, Fe). Встановлено конфігураційну залежність енергії формування та магнітних моментів ZnOHC з домішками.
7. Досліджено структурні, електронні, оптичні та сенсорні властивості нанодротиків ZnO. Встановлено, що край фундаментального поглинання зазнає значного зсуву у високоенергетичну область зі зменшенням розміру нанодротиків. Адсорбція молекул газів на поверхні модифікує електронний спектр нанодротиків ZnO, підтверджуючи можливість практичного застосування таких наноструктур як газових сенсорів.
8. Теоретичні розрахунки параметрів енергетичного спектра малих кластерів $(ZnO)_n$ ($n$ = 2–12) показали, що зі зростанням $n$ енергетично вигіднішою стає стабілізація від кільцевих до фулереноподібних структур.
9. Встановлено найбільш енергетично вигідну структуру “магічних” кластерів $(ZnO)_{34}$ та $(ZnO)_{60}$. Для нанокластерів $(ZnO)_{34}$ найбільш стабільними є фулереноподібні структури, а для нанокластерів $(ZnO)_{60}$ – структура типу цеолітової гратки, складеної із восьми кластерів $(ZnO)_{12}$. Розраховані спектри поглинання ізомерів кластерів $(ZnO)_{60}$ сприяють ідентифікації цих кластерів в експериментальному спектрі за різною кількістю та інтенсивністю піків.

# ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

Проведено систематичні першопринципні дослідження параметрів енергетичного спектру, структурних, оптико-спектральних, сенсорних та магнітних властивостей тонких плівок і наноструктур (нанотрубок, наностріочок, 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 та 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 фулерено-подібні порожнисті структури, які задовольняють правило ізольованих чотири-кутників, 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices / Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu [et al.] // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 98. – P. 041301.

2. Thomas D. The exciton spectrum of zinc oxide / D. Thomas // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1960. – Vol. 15, is. 1-2. – P. 86–96.

3. Hopfield J. Fine structure in the optical absorption edge of anisotropic crystals / J. Hopfield // J. Phys. Chem. Solids. –1960. –Vol. 15, is. 1–2. – P. 97–107.

4. Park Y. Exciton Spectrum of ZnO/ Y. Park, C.W. Litton, T.C. Collins // Reynolds. Phys. Rev. – 1966. – Vol. 143, is. 2. – P. 512–519.

5. Valence-band ordering in ZnO / D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai [et al.] // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 60, is. 4. – P. 2340–2344.

6. Collins T.C. Properties of ZnO / T.C. Collins, D.C. Reynolds, and D.C. Look // AIP Conf. Proc. – 2001. – Vol. 577. – P. 183–199.

7. Hummer K. Interband magnetoreflectivity of ZnO / K. Hummer // Phys. Stat. Sol. B. – 1973. – Vol. 56. – P. 249–260.

8. Klingshirn C. ZnO: Material, physics and applications / C. Klingshirn // Chem. Phys. Chem. – 2007. – Vol. 8. – P. 782–803.

9. Jagadish C. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing Properties and Applications / C. Jagadish, S. Pearton. – Elsevier, 2006. – P. 600.

10. Emission from the higher-order excitons in ZnO films grown by laser molecular-beam epitaxy / A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki [et al.] // Applied Physics Letters. – 2004. – Vol. 84, is. 19. – P. 3858–3860.

11. Rossler U. Energy Bands of Hexagonal II-VI Semiconductors / U. Rossler // Phys.Rev. – 1969. – Vol. 184. – P. 733.

12. Bloom S. Pseudopotential Band Structure of ZnO / S. Bloom, I. Ortenburger // Phys. Stat. Sol B. – 1973. – Vol. 58. – P. 561.

13. Chelikowsky J.R. An oxygen pseudopotential: Application to the electronic structure of ZnO / J.R. Chelikowsky // Sol.Stat.Comm. – 1977. – Vol. 22. – P. 351.

14. Schroer P. First-principles calculation of the electronic structure of the wurtzite semiconductors ZnO and ZnS / P. Schroer, P. Kruger // Phys.Rev.B. – 1993. – Vol. 47. – P. 971.

15. Vogel D. Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials / D. Vogel, P. Kruger and J. Pollmann // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52. – P. R14316.

16. Compact biocompatible quantum dots via RAFT-mediated synthesis of imidazolebased random copolymer ligand / W. Liu, A. B. Greytak, J. Lee [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – Vol. 132, no. 2. – P. 472–483.

17. Solution synthesis of 1D ZnO nanomaterials and their applications / B. Weintraub, Z. Zhou, Y. Li, [et al.] //Nanoscale. – 2010.–Vol. 2, №9. – P. 1973–1987.

18. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications / Y. Xia, P. Yang, Y. Sun [et al.] // Adv. Mater. – 2003. – Vol. 15, № 5. – P. 353–389.

19. Yi G.C. ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications / G.C. Yi, C. Wang, and W.I. Park // Semiconductor Science and Technology. – 2005. – Vol. 20. – P. S22–S34.

20. Dulub O. STM study of the geometric and electronic structure of ZnO (0001)-Zn, $(000\bar{1})$-O, $(10\bar{1}0)$, and $(11\bar{2}0)$ surfaces / O. Dulub, L.A. Boatner, U. Diebold // Surface Science. – 2002. – Vol. 519. – P. 201.

21. Look D.C. Recent advances in ZnO materials and devices / D.C. Look // J. Mater. Scien. & Engin. B. – 2001. – Vol. 80. – P. 383–387.

22. Phillips J.C. Bonds and Bands in Semiconductors / J.C. Phillips. – Academic Press, New York – 1973.

23. Хрипко С.Л. Структурні, електричні та оптичні властивості тонких плівок ZnO:Al /С.Л. Хрипко// Наносист., наноматеріали, нанотехнології. –2009. –Т.7. –С. 833.

24. Large scale fluorine doped textured transparent conducting $SnO_2$ films deposited by atmospheric pressure chemical vapour deposition / H.L. Ma, D.H. Zhang, Y.P. Chen [et al.] // Thin Solid Films. –1997. – Vol. 298. № 2. – P. 151–155.

25. Kenji Y. Structural and magnetic characterization of Mn doped ZnO films grown by sol-gel method / Y. Kenji, O. Satoshio, Y. Minory // J. Mater. Sci. Engin. – 2008. –Vol. 148. –P. 236–240.

26. Duke C.B. Low-energy-electron-diffraction analysis of the atomic geometry of ZnO $(10\bar{1}0)$ / C.B. Duke, A.R. Lubinsky // Phys. Rev. – 1977. – Vol. 15. – P. 4865.

27. Calculation of low-energy-electron-diffraction intensities from ZnO $(10\bar{1}0)$ / C.B. Duke, R.J. Meyer, A. Paton, P. Mark // Phys. Rev. B. – 1978. – Vol. 18. – P. 4225–4240.

28. Wander A. An ab initio study of ZnO $(10\bar{1}0)$ / A. Wander, N.M. Harrison // Surface Science. – 2000. – Vol. 457. – P. L342–L346.

29. Adsorption of atomic hydrogen on ZnO $(10\bar{1}0)$: a STM study / X.-L. Yin, A. Birkner, K. Hänel [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2006. – Vol. 8. – P. 1477–1481.

30. Diebold U. Atomic-scale properties of low-index ZnO surfaces / U. Diebold, L.V. Koplitz, O. Dulub // Applied Surface Science. – 2004. – Vol. 237. – P. 336-342.

31. Meyer B. First-principles study of the polar O-terminated ZnO surface in thermodynamic equilibrium with oxygen and hydrogen / B. Meyer // Physical Review B. – 2004. – Vol. 69. – P. 045416.

32. Stability of polar oxide surfaces / A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, [et al.] // Physical Review Letters. – 2001. – Vol. 86. – P. 3811–3814.

33. Duke C.B. Calculations of low-energy electron diffraction intensities from the polar faces of ZnO / C.B. Duke, A.R. Lubinsky // Surf. Sci. – 1975. – Vol. 50. – P. 605–614.

34. The ZnO non-polar $(10\bar{1}0)$ surface: an X-ray structural investigation / N. Jedrecy, S. Gallini, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux // Surf. Sci. – 2000. – Vol. 460. – P. 136–143.

35. Copper growth on the O-terminated ZnO $(000\bar{1})$ surface: structure and morphology / N. Jedrecy, S. Gallini, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux // Physical Review B. – 2001. – Vol. 64. – P. 085424.

36. Effect of dopants and surface morphology on the adsorptiption edge of ZnO films doped with In, Al, and Ga / V.B. Kapustianyk, B.I. Turko, V.P. Rudyk [et al.] // Journal of Applied Spectroscopy. – 2015. – Vol. 82, No. 1. – P. 153–156.

37. Semiconductor metal oxide compounds based gas sensors: A literature review / S.G. Patil, A.R. Patil, C.C. Dighavkar [et al.] // Front. Mater. Sci. – 2015. – Vol. 9– P. 14–37.

38. Turko B. Characteristics of gas sensors based on ZnO of different dimentions / G. Lubochkova, O. Stanko, B. Turko [et al.] // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2013. — Vol. 10, № 3. – P. 48–54.

39. Lalauze R. Physical Chemistry of Solid-Gas Interfaces / R. Lalauze. – Hoboken:

John Wiley & Sons, 2008. – 440 p.

40. Ab Initio Study of ZnO-Based Gas-Sensing Mechanisms: Surface Reconstruction and Charge Transfer / Q. Yuan, Y.-P. Zhao, L. Li, T. Wang // J. Phys. Chem. C. – 2009. – Vol. 113. – P. 6107–6113.

41. The interaction of $H_2$, CO, $CO_2$, $H_2O$ and $NH_3$ on ZnO surfaces: an Oniom Study / J.B.L. Martins, E. Longo, O.D.R. Salmon [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 400. – P. 481–486.

42. Partial dissociation of water leads to stable superstructures on the surface of ZnO / B. Meyer, D. Marx, O. Dulub [et al.] //Angew.Chem.Int. Ed. –2004. –Vol. 43 – P. 6642–6645.

43. Meyer B. Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces / B. Meyer, D. Marx // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 67. – P. 035403.

44. Wang Z.L. Ten years venturing in ZnO nanostructures: from discovery to scientific understanding and to technology applications / Z.L. Wang // Chinese Science Bulletin. – 2009. – Vol. 54, no. 22. – P. 4021–4034.

45. Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires / Y. Zhang, M.K. Ram, E.K. Stefanakos, D.Y. Goswami // Journal of nanomaterials. – 2012. – Vol. 2012. Article ID 624520, 22 pages.

46. Hahn Y.B. Zinc oxide nanostructures and their applications / Y.B. Hahn // Korean. J. Chem. Eng. – 2011. – Vol. 28, Is. 9. – P. 1797–1813.

47. Hydrothermal synthesis and gas sensing properties of single-crystalline ultralong ZnO nanowires / L. Li, H. Yang, H. Zhao [et al.] // Appl.Phys. A. – 2010. – Vol. 98. – P. 635-41.

48. Özgür Ü. ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects / Ü. Özgür, D. Hofstetter, H. Morkoç // Proceedings of the IEEE. – 2010. – Vol. 98, No. 7. – P. 1255–1268.

49. Piezoelectricity in ZnO nanowires: A first-principles study / H.J. Xiang, J. Yang, J.G. Hou, and Q. Zhu // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89. – P. 223111.

50. Zhang L. Structural transformation of ZnO nanostructures / L. Zhang and H. Huang // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90. – P. 023115.

51. Direct to indirect band gap transition in ultrathin ZnO nanowires under uniaxial compression / Y. Zhang, Y.H. Wen, J.C. Zheng, Z.Z. Zhu // Appl. Phys. Lett. – 2009. –

Vol. 94. – P. 113114.

52. Wang Z.L. ZnO bulk, thin films and nanostructures / Z.L. Wang. – Oxford: Elsevier, 2006. – 600 p.

53. Two-Step Growth of Hexagonal-Shaped ZnO Nanowires and Nanorods and Their Properties / A. Umar, S.H. Kim, J.H. Kim and Y.B. Hahn // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2007. – Vol. 7. – P. 4522.

54. Umar A. Aligned hexagonal coaxial-shaped ZnO nanocolumns on steel alloy by thermal evaporation / A. Umar, Y.B. Hahn // Appl. Phys. Lett. –2006. – Vol. 88. – P.173120.

55. Rational Design and Fabrication of ZnO Nanotubes from Nanowire Templates in a Microwave Plasma System / X.H. Zhang, S.Y. Xie, Z.Y. Jiang [et al.] // J. Phys. Chem. B – 2003. – Vol. 107. – P. 10114–10118.

56. A simple route towards tubular ZnO / J. Zhang, L. Sun, C. Liao, C. Yan // Chem. Commun. (Cambridge) – 2002 – Vol. 2002. – P. 262–263.

57. Growth of ZnO thin films: experiment and theory / F.Claeyssens, C.L. Freeman, N.L. Allan // J. Mater. Chem. – 2004. – Vol. 15. – P. 139–148.

58. Tu Z.C. Elasticity and piezoelectricity of ZnO crystals, single layers, and possible single-walled nanotubes / Z.C.Tu, X.Hu / Phys. Rev. B – 2006. – Vol. 74. – P. 035434.

59. Erkoç Ş. Structural and electronic properties of singlewall ZnO nanotubes / Ş. Erkoç, H. Kökten // Physica E – 2005. – Vol. 28. – P. 162–170.

60. Preparation, Characterization and Sensing Properties of ZnO Nanotubes / S.L. Zhang, D.H. Cho, J.B. Yu // Sensor Letters. – 2011. – Vol. 9, No 1. – P. 374–378.

61. Electrical Transport Study of Single-Walled ZnO Nanotubes: A First-Principles Study of the Length Dependence / Q. Han, B. Cao, L.P. Zhou [et al.] // J. Phys. Chem. C – 2011. – Vol. 115. – P. 3447–3452.

62. Structural and electronic properties of ZnO nanotubes from DFT calculations / H. Xu, R.Q. Zhang, X.H. Zhang [et al.] // Nanotechnology. – 2007. – Vol. 18. – P. 485713.

63. Elizondo S.L. First-Principles Study of the Optical Properties of ZnO Single-Wall Nanotubes / S.L. Elizondo and J.W. Mintmire // J. Phys. Chem. C – 2007. – Vol. 111. – P. 17821–17826.

64. An W. Adsorption of $O_2$, $H_2$, CO, $NH_3$, and $NO_2$ on ZnO Nanotube: A Density Functional Theory Study / W. An, X.J. Wu, and X.C. Zeng // J. Phys. Chem. C – 2008. – Vol. 112. – P. 5747–5755.

65. Lu J.G. Quasi-one-dimensional metal oxide materials—Synthesis, properties and applications / Jia Grace Lu, Paichun Chang and Zhiyong Fan // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2006. – Vol. 52. – P. 49–91.

66. Electronic structure and magnetic properties of Mn-doped ZnO: An ab initio study /A.L. He, X.Q Wang, Y.Q. Fan, Y.P. Feng//J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 108. –P. 084308.

67. Zhang J.M. The structural, electronic and magnetic properties of the 3d TM doped ZnO nanotubes: A first-principles study / J.M. Zhang, D. Gao, K.W. Hu // Sci. China-Phys. Mech. Astron. – 2012. – Vol. 55, No 3. – P. 428–435.

68. Pan Z.W. Nanobelts of semiconducting oxides / Z.W. Pan, Z.R. Dai, Z.L. Wang // Science. – 2001. – Vol. 291. – P. 1947–1949.

69. Wang Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and application / Z.L. Wang // J. Phys. Condens. Matter. – 2004. – Vol. 16. – P. R829–R858.

70. Majidi C. Analysis and design principles for shearmode piezoelectric energy harvesting with ZnO nanoribbons / C. Majidi, M. Haataja, D.J. Srolovitz // Smart Mater. Struct. – 2010. – Vol. 19. – P. 055027.

71. Enhanced ferromagnetism in ZnO nanoribbons and clusters passivated with sulfur / A.R. Botello-Méndez, M. López-Urías, F. Terrones, H. Terrones // Nano Res. – 2008. – Vol. 1. – P. 420–426.

72. 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.

73. Heterostructures of ZnO–Zn coaxial nanocables and ZnO nanotubes / J.J. Wu, S.C. Liu, C.T. Wu [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 81. – P. 1312.

74. Single-Crystal Nanorings Formed by Epitaxial Self-Coiling of Polar Nanobelts / X.Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, Z.L. Wang // Science. – 2004. – Vol. 303. – P. 1348.

75. Metallic edges in zinc oxide nanoribbons / A.R. Botello-Méndez, M.T. Martínez-Martínez, F. López-Urías [et al.] // Chem. Phys. Lett. –2007. –Vol.448. –P. 258–263.

76. Magnetic Behavior in Zinc Oxide Zigzag Nanoribbons / A.R. Botello-Méndez, F. López-Urías, M. Terrones, H. Terrones // Nano Lett. –2008. –Vol. 8. –P. 1562–1565.

77. Trends in metal oxide stability for nanorods, nanotubes, and surfaces / D.J. Mowbray, J.I. Martínez, F. Calle-Vallejo [et al.] // J. Phys. Chem. C – 2011. – Vol. 115. – P. 2244–2252.

78. Quantitative & qualitative approaches to the electronic structure of solids / J.M. Oliva, M. Llunll, P. Alemany, E. Canadell // J. Solid State Chem. – 2003. – Vol. 176. – P. 375.

79. Burnin A. $Zn_nS_m^+$ cluster production by laser ablation / A. Burnin, J.J. BelBruno // Chem. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 362. – P. 341–348.

80. Cluster formation in UV laser ablation plumes of ZnSe and ZnO studied by time-of-flight mass spectrometry / L.M. Kukreja, A. Rohlfing, P. Misra [et al.] // Appl. Phys. A – 2004. – Vol 78. – P. 641–644.

81. ZnO clusters: Laser ablation production and time-of-flight mass spectroscopic study / A. Dmytruk, I. Dmitruk, I. Blonskyy [et al.] // Microelectronics Journal. – 2009. – Vol. 40, no 2 – P. 218–220.

82. Cluster generation under pulsed laser ablation of zinc oxide / A.V. Bulgakov, A.B. Evtushenko, Y.G. Shukhov [et al.] // Appl. Phys. A – 2010. – Vol. 101. – P. 585–589.

83. Possibility of stable spheroid molecules of ZnO / E.C. Behrman, R.K. Foehrweiser, J.R. Myers [et al.] // Phys. Rev. A – 1994. – Vol. 49. – P. R1543.

84. Electronic Excitation Energies of $Zn_iO_i$ Clusters / J.M. Matxain, J.M. Mercero, J.E. Fowler, J.M. Ugalde // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – Vol. 125. – P. 9494–9499.

85. Rings, towers, cages of ZnO / A.C. Reber, S.N. Khanna, J.S. Hunjan, M.R. Beltran // Eur. Phys. J. D – 2007. – Vol. 43. – P. 221–224.

86. Structural Growth Sequences and Electronic Properties of ZnO Clusters $(ZnO)_n$ / B. Wang, S. Nagase, J. Zhao, G. Wang // S. J. Phys. Chem. C. – 2007. – Vol. 111. – P. 4956–63.

87. Cage and tube structures of medium-sized zinc oxide clusters $(ZnO)_n$ / B. Wang, X. Wang, G. Chen [et al.] // J. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 128. – P. 144710.

88. Structures of Zinc Oxide Nanoclusters: As Found by Revolutionary Algorithm Techniques / A.A. Al-Sunaidi, A.A. Sokol, C. Richard [et al.] // J. Phys. Chem. C – 2008. – Vol. 112. – P. 18860–18875.

89. Theoretical investigation of ZnO and its doping clusters / Ch. Wang, Sh. Xu, L. Ye,

[et al.] // J. Mol. Model. – 2011. – Vol. 17, No 1. – P. 1075–1080.

90. Fink K. Ab initio cluster calculations of the magnetic properties of ZnO doped with transition metal ions / K. Fink // Chem. Phys. – 2006. – Vol. 326. – P. 297–307.

91. Iuşan D. Theoretical study of the magnetism of Mn-doped ZnO with and without defects / D. Iuşan, B. Sanyal, O. Eriksson // Phys. Rev. B – 2006. – Vol. 74. – P. 235208.

92. Palacios P. Ab-initio valence band spectra of Al, In doped ZnO / P. Palacios, K. Sanchez, P. Wahnon // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517. – P. 2448–2451.

93. Electronic structure of twist grain-boundaries in ZnO and the effect of Sb doping / H.S. Domingos, P.D. Bristowe // Comp. Mat. Sci. – 2001. – Vol. 22. – P. 38–43.

94. Theoretical investigation of the pure and Zn-doped alpha and delta phases of $Bi_2O_3$ / J. M. Carlsson, B. Hellsing, H.S. Domingos and P. D. Bristowe // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 65. – P. 205122.

95. Carlsson J.M. Electronic structure of the polar ZnO (0001)-surfaces /J.M. Carlsson // Comp. Mat. Sci. – 2001. – Vol. 22. – P. 24–31.

96. Electronic Structure of a Bi-doped tilt grain boundary in ZnO / J.M. Carlsson, H.S. Domingos, B. Hellsing, P.D. Bristowe //Interface Sci. –2001. – Vol. 9. – P. 143.

97. Ashcroft N.W. Solid State Physics / N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. – Solid State Physics, Saunders College Publishing, Forth Worth, 1976. – 848 p.

98. Harrison W.A. Tight-binding methods / W.A. Harrison // Surf. Sci. – 1994. – Vol. 299/300. – P. 298–310.

99. Hohenberg P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. – 1964. – Vol. 136, no 3B. – P. 864–871.

100. Kohn W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, W. Sham //Phys. Rev. A. – 1965. – Vol. 140, N. 4. – P. 1133–1138.

101. Perdew J.P. Self-interaction correction to DFT approximation for many-electron systems / J.P. Perdew, A. Zunger // Phys. Rev. B. – 1981. – Vol. 23. – P. 5048–5078.

102. Perdew J.P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J.P. Perdew, Y. Wang // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 45. – P. 13244.

103. Perdew J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. **77**. – P. 3865.

104. Hubbard J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands / J. Hubbard // Proc. Roy. Soc. Lond. A. – 1963. – Vol. 276. – P.238–257.

105. Hubbard J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. II. The Degenerate Band Case / J. Hubbard // Proc. Roy. Soc. Lond. A. – 1964. – Vol. 277. – P.237.

106. Hubbard J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. III. An Improved Solution / J. Hubbard // Proc. Roy. Soc. Lond. A. – 1964. – Vol. 281. – P.401.

107. Hubbard J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. IV. The Atomic Representation / J. Hubbard // Proc. Roy. Soc. Lond. A. – 1965. – Vol. 285. – P.542.

108. Hubbard J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. V. A Perturbation Expansion About the Atomic Limit / J. Hubbard // Proc. Roy. Soc. Lond. A. – 1967. – Vol. 296. – P.82.

109. Hubbard J. VI. The Connexion with Many-Body Perturbation Theory/ J. Hubbard // Proc. Roy. Soc. Lond. A. – 1967. – Vol. 296. – P. 100.

110. Bachelet G.B. Pseudopotentials that work: From H to Pu / G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter // Phys. Rev. B. – 1982. – Vol. 26. N. 8. – P. 4199–4227.

111. Vanderbilt D., Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism / D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 41 – P. 7892–7895.

112. Bloch F. Bloch theorem / F. Bloch // Z Phys. – 1928. – Vol. 52. – P. 555–660.

113. Monkhorst H. Special points for Brillouin-zone integrations / H. Monkhorst and J. Pack // Phys. Rev. B. – 1976. – Vol. 12. – P. 5188.

114. Mulliken R.S. Electronic Population Analysis on LCAOMO Molecular Wave Functions / R.S. Mulliken / J. Chem. Phys. – 1955. – Vol. 23. – P. 1833–1840, 1841–1846, 2338–2342, 2343–2346.

115. Evarestov R.A. Quantum Chemistry of Solids. The LCAO First-Principles Treatment of Crystals / R.A. Evarestov – Berlin-Heidelberg: Springer, 2007. – 571 p.

116. Birch F. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K / F. Birch // J. Geophys. Res. – 1978. – Vol. 83. – P. 1257–1268.

117. Feynman R.P. Forces in Molecules / R.P. Feynman // Phys. Rev.–1939.–Vol.56.–P.340.

118. Jan A. Snyman Practical Mathematical Optimization: An Introduction to Basic Optimization Theory and Classical and New Gradient-Based Algorithms / A. Jan. –

Springer Publishing, 2005. – 257 p.

119. Колінько М.І.Зонно-енергетична діаграма броміду індію / М.І. Колінько, О.В. Бовгира // УФЖ. – 2001. – Т. 46, № 7. – С. 707–719.

120. Колінько М.І. Розподіл заряду і хемічний зв'язок у шаруватих монокристалах йодиду індію / М.І. Колінько // Жур. фіз. досл. – 1998. – Т. 2 – С. 70–75.

121. Optical properties and electronic structure of polymorphous TlCl and TlBr / K. Heidrich, W. Staude, J. Treusch // Phys. Rev. Lett. – 1974. – Vol. 33. – P. 1220–1223.

122. Kolinko M.I. Electronic energy-structure calculations for orthorhombic InI single crystals / M.I. Kolinko // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. – Vol. 6, No.1. – P. 183–202.

123. Porte L. Indium (I) halides valence band structure and stability in the $A^{III}B^{VII}$ compounds: an XPS study / L. Porte // Solid State Commun. – 1982. – Vol. 42. – P. 85–88.

124. Defect Formation Energies without the Band-Gap Problem: Combining Density-Functional Theory and the *GW* Approach for the Silicon Self-Interstitial / P. Rinke, A. Janotti, M. Scheffler, C.G. Van de Walle // Phys. Rev. Lett. – 2009. – Vol. 102. – P. 026402.

125. Janotti A. Native point defects in ZnO / A. Janotti, C.G. Van de Walle // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75. – P. 165202.

126. Janotti A. Effects of cation *d* states on the structural and electronic properties of III-nitride and II-oxide wide-band-gap semiconductors / A. Janotti, D. Segev, C.G. Van de Walle // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 74. – P. 045202.

127. Origin of Photocatalytic Activation of Silver Orthophosphate from First-Principles / X. Ma, B. Lu, D. Li [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2011. – Vol. 115. – P. 4680–87.

128. Колинько Н.И. Низкотемпературные фазовые переходы в слоистых кристаллах InI / Н.И. Колинько, И.В. Китык, А.С Крочук. // ФНТ. – 1992. – Т.18. – С. 901.

129. Бовгира О.В. Зонно-енергетичний спектр кристала InCl у різних структурних типах / О.В. Бовгира, М.В. Охримчук, А.В. Франів // Вісн. Львів. ун-ту. Серія фізична. – 2010.– Вип.45. – С.3–15.

130. Staffel T. Notiz zur Kenntnis der roten Monohalogenide des Indiums, InX (X = Cl, Br, I) /T. Staffel, G. Meyer // Z. annorg. all. Chem. –1989. – Vol. 574. – P. 114–118.

131. TlF and PbO under High Pressure: Unexpected Persistence of the Stereochemically Active Electron Pair / U. Haussermann, P. Berastegui, S. Carlson [et al.] // Angew.

Chem. Int. Ed. – 2001. – Vol. 40. – P. 4624–4629.

132. Samara G.A. Polymorphism, Compressibility and Thermal Expansion of Thallous Iodide / G. A. Samara, L. C. Walters, D. A. Northrop // J. Phys. Chem. Solids. – 1967. – Vol. 28. – P. 1875–1883.

133. Бовгира О.В. Вплив тиску на електронний спектр галогенідів індію і талію / О.В. Бовгира, М.В. Охримчук, А.В. Франів // Український фізичний журнал. – 2010. – Т.55, № 9. – С. 1013–1019.

134. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures / H. Karzel, W. Potzel, [et al.] // Phys. Rev. B. – Vol. 53. – P. 11425.

135. Kisi E. *U* parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction / E. Kisi and M. M. Elcombe // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. – 1989. – Vol. 45. – P. 1867.

136. Compressibility of the high-pressure rocksalt phase of ZnO / J.M. Recio, M.A. Blanco, and V. Luana [et al.] // Phys. Rev. B 58. – 1998. – P. 8949.

137. Catti M. Full piezoelectric tensor of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations / M. Catti, Y. Noel, R. Dovesi // J. Phys. Chem. Solids. – 2003. – V. 64. – P. 2183–2190.

138. Adachi S. Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Numerical Data and Graphical Information / S. Adachi. – Kluwer Academic, Boston. – 1999.

139. Electronic structure and optical properties of ZnX (X=O, S, Se, Te): A density functional study / S.Z.H. Karazhanov, P. Ravindran, A. Kjekshus, [et al.] // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75. – P. 155104–155117.

140. Ernzerhof M. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof Exchange-Correlation Functional / M. Ernzerhof, G. E. Scuseria // J. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 110. – P 5029.

141. Crespi V.H. In Situ Band Gap Engineering of Carbon Nanotubes / V.H. Crespi, M.L. Cohen // Phys. Rev. Lett. – 1997. – Vol. 79. – P. 2093.

142. Mintmire J.W. Localized and Delocalized Electronic States in Single-Wall Carbon Nanotubes / J.W. Mintmire, B.I. Dunlop // Phys.Rev.Lett. – 1992. – Vol. 68. – P. 631.

143. Avramov P.V. Single wall carbon nanotubes density of states: Comparison of experiment and theory / P. V. Avramov, K. N. Kudin, and G. E. Scuseria // Chem. Phys.

Lett. – 2003. – Vol. 370. – P. 597–601.

144. Ab initio Molecular Orbital Theory / W.J. Hehre, L. Radom, P.R. Schleyer, J.A. Pople. – New York: Wiley, 1986. – 548p.

145. Yang Z. Adsorption of Ag and Au atoms on wurtzite ZnO (0001) surface / Z. Yang and S. J. Xiong // Surf. Sci. – 2011. – Vol. 605. – P. 40–45.

146. Meyer B. DFT study of Cu atoms, monolayers, films, and coadsorbates on polar ZnO surfaces / B. Meyer, D. Marx // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 69. – P. 235420.

147. Cathodoluminescence and scanning tunnelling spectroscopy of ZnO single crystals / A. Urbieta, P. Fernandez, C. Hardalov [et al.] // Mater. Sci. Eng. B. – 2002. – Vol. 91. – P. 345.

148. First-principles study of dopants and defects in S-doped ZnO and its effect on photocatalytic activity / H. F. Zhang, Z. Tao, W. G. Xu [et al.] // Comput. Mater. Sci. – 2012. – Vol. 58. – P. 119–124.

149. Partial dissociation of water leads to stable superstructures on the surface of ZnO / B. Meyer, D.Marx, O. Dulub [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – Vol. 43. – P. 6642.

150. Dulub O. Observation of the dynamical change in water monolayer adsorbed on ZnO surface/O. Dulub, B. Meyer, U. Diebold //Phys. Rev. Lett.– 2005. – Vol. 95. – P. 136101.

151. Okhrymchuk 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: Book of abstracts, June 6–9, 2010. – Lviv, 2010. – P. P-8.

152. Бовгира О.В. Електронно-адсорбційні властивості неполярної поверхні ZnO / О.В. Бовгира, М.В. Коваленко // ФХТТ – 2014. – Т.14, № 1. – С. 39–47.

153. Solomon E.I. Electronic structures of active sites on metal oxide surfaces: definition of the Cu-ZnO methanol synthesis catalyst by photoelectron spectroscopy / E.I. Solomon, P.M. Jones, J.A. May // Chem. Rev. – 1993. – Vol. 93. – P. 2623.

154. Photoelectron study of the interaction of carbon monoxide with ZnO / R.R. Gay, M.H. Nodine, V.E. Henrich [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1980. – Vol. 102. – P. 6752–6761.

155. An angle resolved photoemission determination of the coordination of CO on the ZnO(0001) surface / M. R. McClellan, M. Trenary, N. D. Shinn [et al.] // J. Chem. Phys. – 1974. – Vol. 74. – P. 4726.

156. Ozawa K. Photoelectron spectroscopy study of ammonia adsorption on ZnO(1010)

/ K. Ozawa, K. Edamoto // Surf. ReV. Lett. – 2002. – Vol. 9. – P. 717–722.

157. Coordination chemistry of ammonia on zinc oxide(0001) and cuprous chloride(111) surfaces: .sigma.-bonding interactions with d10 metal ion sites / J. Lin, P. M. Jones, M. D. Lowery // Inorg. Chem. – 1992. – Vol. 31. – P. 686–695.

158. Бовгира О.В. Сенсорні властивості тонких плівок оксиду цинку / О.В. Бовгира, М.В. Охримчук, А.В. Франів // Матеріали ІІІ Міжнародної наукової конференції «Фізичні методи в екології, біології та медицині». – Львів–Шацьк, 2010. – С.52–54.

159. Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications / J.X. Wang, X.W. Sun, [et al.] // Nanotechnology – 2006. – Vol. 17. – P. 4995.

160. Fan Z. Gate-refreshable nanowire chemical sensors / Z. Fan, J. G. Lu // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 86. – P. 123510.

161. 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, 2012. – С. 96.

162. Okhrymchuk M.V. ZnO 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. – 26–30 April. – Sevastopol, 2010. – P. 123–124.

163. Ab initio study of CO and $H_2$ interaction on ZnO surfaces using a small cluster model /J.B.L. Martins, C.A. Taft, E. Longo// J. Mol. Struct –1997. –Vol. 398. – P. 457–466.

164. Adsorption of hydrogen on ZnO. Energy of interaction and related mechanisms / B. Fubini, E. Giamello, G. Dellagatta// J. Chem.Soc. Farad.– 1982. – Vol. 78. – P. 153–164.

165. Adsorption and desorption of oxygen probed from ZnO nanowire films by photocurrent measurements / Q.H. Li, T. Gao, Y.G. Wang, T.H. Wang // Applied Phys. Lett. – 2005. – Vol. 86. – P. 123117.

166. 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.

167. Tu Z.C. First-principles study on physical properties of ZnO monolayer with graphene-

like structure /Z.C. Tu //J. Comput. Theor. Nanosci. – 2010.– Vol. 7. – P. 1182.

168. Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations / H.Şahin, S. Cahangirov, M. Topsakal [et al.] / Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 80. – P. 155453.

169. Tusche C. Observation of Depolarized ZnO (0001) Monolayers: Formation of Unreconstructed Planar Sheets / C. Tusche, H. L. Meyerheim, J. Kirschner // Phys. Rev. Lett. – 2007. –Vol. 99. – P. 026102.

170. Okhrymchuk M.V. Electronic Band Structure Of Single-Wall Zinc Oxide Nanotubes From First–Principles Study / O.V. Bovgyra, V.B. Kapustianyk, M.V. Okhrymchuk // 1st International Conference for Young Scientists "Low temperatures physics –2010", 7 –11 June. – Kharkov, Ukraine, 2010. – P. 161.

171. Охримчук М.В. Розподіл електронних станів в одностінкових нанотрубках оксиду цинку / М.В. Охримчук, О.В. Бовгира // Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2010: Тези доповідей, 19–21 травня. – Львів, 2010. – С. G11.

172. Kovalenko M.V. Ab Initio Study of Gas Adsorption on ZnO Nanotubes / M.V. Kovalenko, O.V. Bovgyra, V.B. Kapustianyk // Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наноструктур.– Івано-Франківськ, 2011.–С. 146.

173. 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. – Ужгород, 2011. – С. 84.

174. 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. Випуск 29. – 2011. – С. 47–53.

175. Fan Z. Electrical properties of ZnO nanowire field effect transistors characterized / Z. Fan, J.G. Lu // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 86. – P. 123510.

176. 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, 2011. – С. А14.

177. Коваленко М.В. Електронна структура легованих нанотрубок ZnO / М.В.Коваленко, О.В.Бовгира // Міжнародна конференція молодих вчених та аспірантів “ІЕФ-2013”, 20–23 травня. – Ужгород, 2013. – С. 232.

178. Бовгира О. Електронна структура легованих нанотрубок ZnO / О. Бовгира, М. Коваленко, Р. Бовгира // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Серія Фізика. – 2014. – № 35. – С. 123–130.

179. Bovgyra O.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, 2013. – С. 58.

180. 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.

181. Bovgyra O.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, 2014. – P. 132.

182. Barone V. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons / V. Barone, O. Hod, G.E. Scuseria // Nano Lett. – 2006. – Vol. 6. – P. 2748.

183. Yu G. Electronic and magnetic properties of CdSe nanoribbon: First-principles calculations / G. Yu, L. Chen, X. Ye // Phys. Lett. A. – 2015. – Vol. 379. – P. 41–46.

184. Chen Q. Edge-passivation induced halfmetallicity of zigzag ZnO nanoribbons / Q. Chen, L. Zhu, and J. Wang // Appl. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 95. – P. 133116.

185. 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. –Lviv, 2015. – P. 460.

186. 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, 13–15 травня. – Львів, 2015. – D1.

187. Бовгира О.В. Електронна структура, оптичні та сенсорні властивості нанодротиків ZnO / О.В. Бовгира, М.В. Коваленко // ЖНЕФ. – 2016. – Т. 8. – С. 02031.

188. Jain A. Ring Structures of Small ZnO Clusters / A. Jain, V. Kumar, Y. Kawazoe // Comput. Mater. Sci. –2006. – Vol. 36. – P. 258.

189. Атомна та електронна структура нанокластерів ZnO / М. Коваленко, О. Бовгира, В. Франів, [та ін.] // IV науково-практична конференція "Електроніка та інформаційні технології", 30 серпня–2 вересня. – Чинадієво, 2012. – С. 159–160.

190. 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 // ЖНЕФ – 2013. – Т. 5, №1(2). – С. 01027.

191. Тимочко В. Моделювання нанокластерів ZnO / В. Тимочко, М. Коваленко, О. Бовгира // Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2011, 18–20 травня. – Львів, 2011. – С. Е21.

192. Samanta K. Impurity induced bond-softening and defect states in ZnO:Cu / K. Samanta, A.K. Arora, R.S. Katiyar // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 110. – P. 043523.

193. Zheng J.H. Optical properties of Cu-doped ZnO nanoparticles experimental and first-principles theory research / J.H. Zheng, J. Song, Q. Jiang, J. Lian // Journal of Materials Science: Materials in Electronics – 2012. – Vol. 23, № 8 – P. 1521–1526.

194. Тимочко В. Структура "магічних" кластерів ZnO / В. Тимочко, М. Коваленко, О. Бовгира // Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2012, 19–22 квітня – Львів, 2012. – С. Е21.

## Додаток А

# СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Дослідження з перших принципів сенсорних властивостей нанотрубок оксиду цинку / М. В. Коваленко, О. В. Бовгира, А. В. Франів, Р. В. Бовгира / Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. Серія Фізика. – 2011. – Вип. 29. – С. 47–53.

2. Бовгира О. Електронна структура легованих нанотрубок ZnO / О. Бовгира, М. Коваленко, Р. Бовгира // Наук. вісн. Ужгород. ун-ту. 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. – С. 39–47.

4. Бовгира О. В. Електронна структура, оптичні та сенсорні властивості нанодротиків ZnO / О. В. Бовгира, М. В. Коваленко // ЖНЕФ. – 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 // ЖНЕФ. – 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 // УФЖ. – 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 ІІІ 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 // 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, 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 temperatures 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 “ЕЛіТ”: 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. А14.

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. – 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.

## АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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 // ВРРС–2010, 26–30 of April 2010. – Sevastopol, Ukraine, 2010. – стендова доповідь.

2. 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, 19–21 травня 2010 р. – Львів, Україна, 2010. – усна доповідь.

3. 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), June 6–9, 2010. – Lviv, Ukraine, 2010. – стендова доповідь.

4. 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 // Conference for Young Scientists "Low temperature physics–2010", 7–11 June. – Kharkov, Ukraine, 2010. – стендова доповідь.

5. 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. – стендова доповідь.

6. 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", 24–27 травня 2011р. – Ужгород, Україна, 2011. – усна доповідь (відзначена за визначні результати досліджень та кращий виступ на пленарному засіданні конференції).

7. 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", 15–16 травня 2012. – Київ, Україна, 2012. – стендова доповідь.

8. Атомна та електронна структура нанокластерів ZnO / М. Коваленко, О. Бовгира, В. Франів, [та ін.] // IV науково-практична конференція "Електроніка та інформаційні технології": 30 серпня–2 вересня 2012. – Чинадієво, Україна, 2012. – усна доповідь.

9. 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 // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2013)", 25 August–1 September 2013. – Bukovel, Ukraine, 2013. – стендова доповідь.

10. Коваленко М. В. Електронна структура легованих нанотрубок ZnO / М. В.Коваленко, О. В.Бовгира // Міжнародна конференція молодих вчених та аспірантів "ІЕФ-2013", 20–23 травня 2013 р. – Ужгород, 2013. – усна доповідь.

11. Kovalenko M. V. Electronic structure and magnetism of 3d transition metal-doped ZnO nanostructures / M.V. Kovalenko, O.V. Bovgyra, R.V. Bovhyra // VI Міжнародна наукова конференція "Фізика невпорядкованих систем", 14–16 жовтня 2013 р. – Львів, Україна, 2013. – усна доповідь.

12. 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)", 23–30

August 2014. – Lviv, Ukraine, 2014. – стендова доповідь.

13. 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, 18–20 травня 2011 р. – Львів, Україна, 2011. – усна доповідь.

14. 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, 13–15 травня 2015 р. – Львів, Україна, 2015. – усна доповідь.

15. 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)". –26–29 August 2015. – Lviv, Ukraine, 2015. – стендова доповідь.

16. 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. Forum Proceedings Disk. – Dnipropetrovsk, Ukraine, 2015. – усна доповідь (відзначена другим місцем за кращу презентацію у секції).

17. 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)", 24–27 August 2016. – Lviv, Ukraine, 2016. – стендова доповідь.

18. Тимочко В. Моделювання нанокластерів оксиду цинку / В. Тимочко, М. Коваленко, О. Бовгира // Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2011, 18–20 травня 2011 р. – Львів, Україна, 2011. – усна доповідь.

19. Тимочко В. Структура "магічних" кластерів оксиду цинку / В. Тимочко, М. Коваленко, О. Бовгира // Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2012, 19–22 квітня 2012 р. – Львів, Україна, 2012. – усна доповідь.