

УДК 538.91

О. Бовгира<sup>1</sup>, М. Коваленко<sup>1</sup>, Р. Бовгира<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет ім. Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів  
e-mail: kovalenkomarrry@gmail.com

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

## ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ЛЕГОВАНИХ НАНОТРУБОК ZnO

У межах теорії функціоналу густини проведено дослідження електронної структури одностінкових 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 індують 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.

**Ключові слова:** теорія функціоналу густини, нанотрубки ZnO, атоми перехідних металів, густина станів, розчинені магнітні напівпровідники.

### Вступ

Наноструктури на основі напівпровідникових матеріалів привертають увагу дослідників завдяки їх високому технологічному потенціалу. Унікальні властивості наноматеріалів, що є наслідком великої площі активної поверхні та квантово-розмірних ефектів, відіграють важливу роль у розвитку нанотехніки. Оксид цинку (ZnO) – матеріал, що широко використовується у різних галузях науки і техніки. Зокрема, ZnO є перспективним матеріалом для створення магнітних напівпровідників (МНП) для спінтроніки. Низка теоретичних та експериментальних досліджень продемонстрували, що кристали та тонкі плівки ZnO, леговані атомами перехідних металів (ПМ), проявляють феромагнітне упорядкування, що дає можливість отримувати МНП з феромагнітним впорядкуванням при кімнатній температурі [1, 2].

У даний час феромагнітні напівпровідники розглядаються як матеріали для інжекторів спин-поляризованих носіїв заряду в пристроях напівпровідникової спінової електроніки, а також для розробки нового покоління елементів магнітної пам'яті [3].

Фізичні властивості цих так званих «напівмагнітних» або «розчинених магнітних» напівпровідників багато в чому визначаються особливостями їх локальної атомної та електронної структур. Розчинені магнітні напівпровідники (РМНП) – сполуки, що об'єднують у собі як напівпровідникові, так і магнітні властивості, які, як правило, отримують при добуванні немагнітного напівпровідника невеликою кількістю атомів перехідних металів (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni та Cu). Феромагнітні властивості при температурі вищій за кімнатну можуть проявляти РМНП на основі оксиду цинку.

Створення нанорозмірних структур на основі РМНП, які володіють як хорошими світловипромінюючими здібностями, так і магнітними властивостями є перспективним, так як властивості матеріалів, в тому числі і магнітні, чутливі до розмірних ефектів. Механізм їх змін, що мають місце в розчинених магнітних напівпровідниках – не очевидний, тому необхідно з'ясувати, як конкретно змінюється локальна атомна структура цих матеріалів в околі впроваджених атомів. Визначення локальної атомної структури навколо атомів перехідних металів важливе і для

розуміння природи їх магнітних властивостей.

У цій роботі ми представляємо теоретичні дослідження впливу легування атомами  $3d$  перехідних металів (Mn, Co, Cu) на структурні властивості та електронну структуру одностінкових нанотрубок оксиду цинку різної хіральності, зокрема, (4,4) та (8,0).

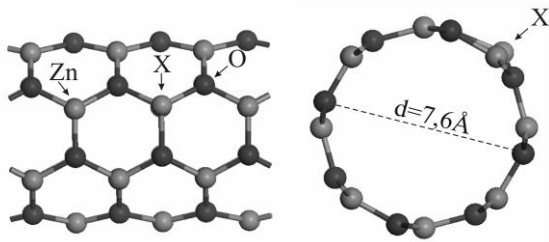


Рис. 1. Структурна модель (атоми Zn – світлі кульки, атоми O – темні кульки, X – атом домішки (Mn, Co, Cu)) легуваної одностінкової нанотрубки типу (4,4).

### Моделі і методики розрахунків

Для опису обмінно-кореляційної енергії електронної підсистеми використано функціонал у наближенні узагальненого градієнта (GGA) в параметризації Пердю, Бурке і Ернцерхофа [6].

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  $(n, m)$ . Обчислення проводились для гексагональної надґратки  $18.5 \times 18.5 \times 9.8 \text{ \AA}$  у випадку нанотрубки (4,4) та  $19 \times 19 \times 11 \text{ \AA}$  для (8,0). За таких параметрів надґратки стінки сусідніх нанотрубок віддалені одна від одної на відстань  $12 \text{ \AA}$ , що забезпечує можливість нехтування взаємодією між нанотрубками. У дослідженні розглянуто нанотрубки ZnO типу «крісло» (4,4) і «зигзаг» (8,0) (рис. 1, 2).

Застосовувався метод лінійних комбінацій атомних орбіталей (ЛКАО). В базисний набір атомних орбіталей для розкладу одноелектронних хвильових функцій були включені також d-орбіталі цинку.

Розрахунки із перших принципів проведено у межах теорії функціоналу електронної густини, яка успішно використовувалась для дослідження взаємодії молекулярних адсорбатів із одностінковими нанотрубками оксиду цинку [4, 5].

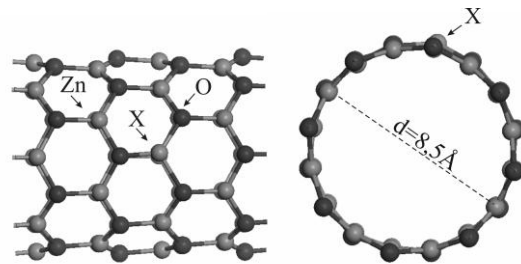


Рис. 2. Структурна модель (атоми Zn – світлі кульки, атоми O – темні кульки, X – атом домішки (Mn, Co, Cu)) легуваної одностінкової нанотрубки типу (8,0).

Остовні електрони описувались ефективним потенціалом із врахуванням релятивістських поправок. Інтегрування у першій зоні Бріллюена проводилось у спеціальних точках  $k$ -простору, згенерованих за схемою Монкроста-Пака [7].

Для цих моделей спочатку була проведена оптимізація (релаксація) геометрії (знаходження рівноважних координат іонів, за яких повна електронна енергія системи є мінімальною), а потім один із атомів Zn заміняли атомом  $3d$  перехідного металу (Mn, Co, Cu). Геометричні параметри такої системи знову оптимізувались. Оптимізація здійснювалась за ефективним алгоритмом делокалізованих внутрішніх координат [8]. Збіжність релаксаційної процедури вважалась досягнутою, коли величини сил, які діють на атоми, ставали меншими  $0,05 \text{ eV/\AA}$ .

### Результати та їх обговорення

Розглянуті моделі нанотрубок в елементарній комірці надґратки містили кластери  $Zn_{23}(X)O_{24}$  і  $Zn_{31}(X)O_{32}$  ( $X = \text{Mn, Co, Cu}$ ) для нанотрубок (4,4) і (8,0), відповідно. Після структурної оптимізації бачимо, що атом ПМ незначно зміщується назовні від поверхні нанотрубки (рис. 1, 2).

На рис. 3 наведено розподіли повної густини станів чистих нанотрубок (4,4) і

(8,0) ZnO. Бачимо, що чисті нанотрубки є прямозонними напівпровідниками, ширини забороненої зони нанотрубок (4,4) і (8,0) є більшими від значення  $E_g$  для об'ємного кристалу ZnO на 0,99 eV і 1,04 eV, і становлять 1,50 та 1,72 eV, відповідно. 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. 3).

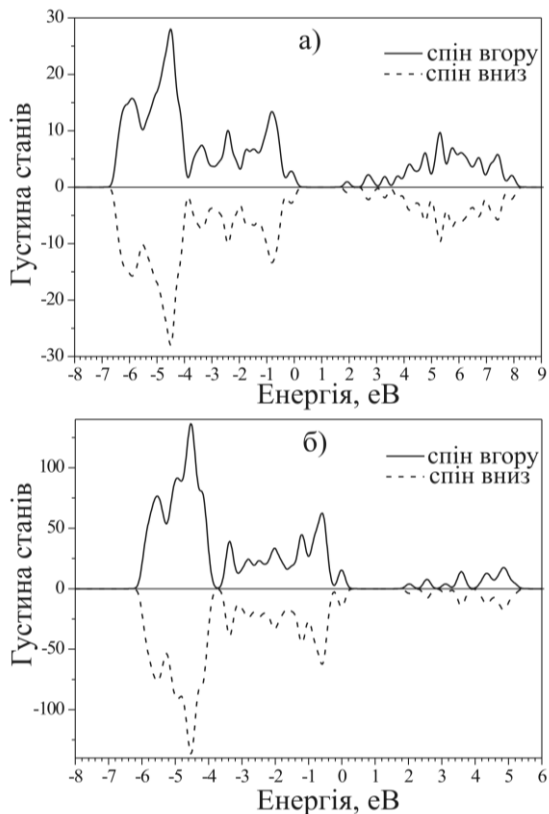


Рис. 3. Спін-поляризовані розподіли повної густини станів чистих нанотрубок: а) (4,4) і б) (8,0).

З метою вивчення структурної стабільності легованих нанотрубок обчислено зміну повної енергії  $\Delta E$  (табл. 1) нанотрубки при її легуванні за виразом:

$$\Delta E = E_{\text{лнт}} - E_{\text{нт}} + E_{\text{Zn}} - E_{3d},$$

де  $E_{\text{лнт}}$  – повна енергія легованої нанотрубки,  $E_{\text{нт}}$  – повна енергія чистої нанотрубки,  $E_{\text{Zn}}$  і  $E_{3d}$  – значення хімічних потенціалів для атомів Zn та 3d-перехідного металу, відповідно. Від'ємні значення  $\Delta E$  вказують на те, що леговані нанотрубки є більш стабільними структурами у порівнянні з їх чистими аналогами.

У таблиці 1 також приведені обчислені магнітні моменти 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 3d-орбіталей атома ПМ із 2p-орбіталями атомів кисню, у першій координаційній сфері атома ПМ індукуються невеликі локальні моменти. Тобто атоми Mn, Co, Cu індукують феромагнітні взаємодії в атомах сусідніх O.

Таблиця 1  
Енергія входження домішки в нанотрубку  $\Delta E$  (eV), повний магнітний момент легованої нанотрубки  $\mu$  ( $\mu_B$ ), магнітні моменти домішкового атома ПМ  $\mu_{\text{ПМ}}$  ( $\mu_B$ ) та атомів O, які утворюють зв'язки з атомом ПМ  $\mu_O$  ( $\mu_B$ )

Нанотрубка	Легуючий атом	$\Delta E$ , eV	$\mu$ , $\mu_B$	$\mu_{\text{ПМ}}$ , $\mu_B$	$\mu_O$ , $\mu_B$
(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. 4 наведено фрагменти енергетичних зонних діаграм чистої та легованої атомами ПМ нанотрубок (4,4) ZnO. Їх аналіз та розгляд відповідних спін-поляризованих розподілів повної густини станів (рис. 5-8 а) підтверджують наявність у легованих нанотрубках спонтанного магнітного моменту. Ці структури починають проявляти також напівметалічні властивості.

З розрахунків випливає, що домішкові рівні в забороненій зоні ZnO, які виникають при розміщенні атома ПМ на позиції цинку, формуються з 3d-станів Mn, які спін-поляризуються. Присутність вільних електронних станів з визначеною проекцією спіна є передумовою до виникнення феромагніт-

них властивостей макроскопічного мате-

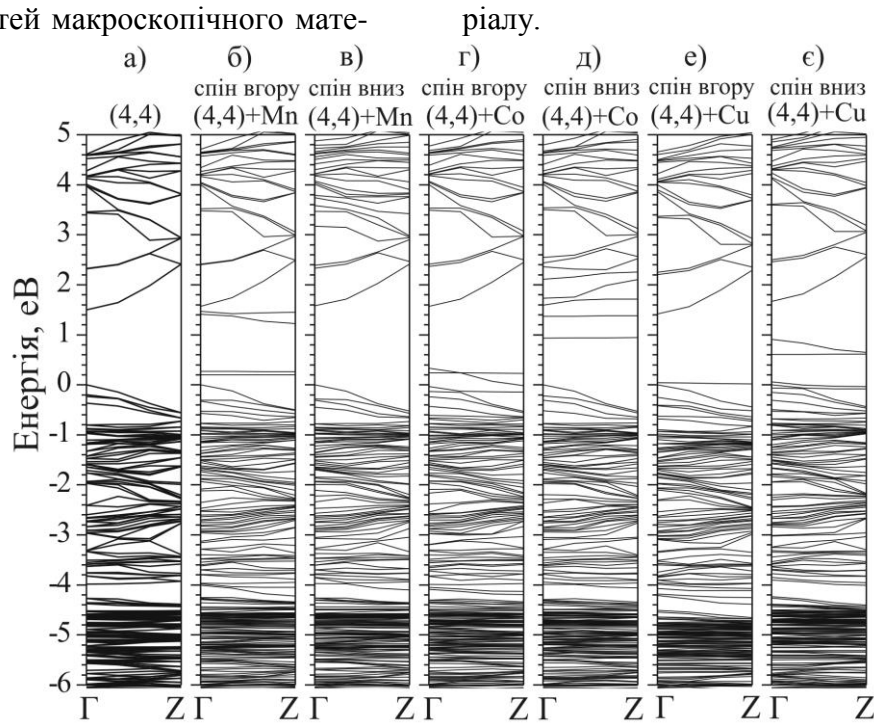


Рис. 4. Зонні діаграми чистої та легованої атомами перехідних металів нанотрубки (4,4) (пояснення в тексті).

Можливою передумовою для феромагнітного впорядкування є сильна  $p$ - $d$  гібридизація між рівнями атома ПМ і найближчими атомами кисню, як видно з кривих парціальних густин станів (рис. 5-8 б). Якщо  $d$ -зона атомів ПМ гібридує з валентною зоною кристала ZnO, 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 це забезпечує 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. 4 б), які лежать на 0,06 eV нижче рівня Фермі і походять від гібридизації  $3d$ -орбіталей Mn з трьома  $2p$ -орбіталями O (рис. 5 б, г). Нижче рівня Фермі при 1,23 eV з'являються ще два рівні, які також пов'язані з  $3d$ -орбіталями марганцю і  $2p$ -орбіталями кисню. Стани в енергетичній області -2 eV формуються  $4s$ -орбіталями Mn.

ріалу.

Для зонної діаграми, що відповідає станам електронів зі спіном вниз, зони  $3d$ -орбіталей Mn з'являються з енергетичної відмітки 1,70 eV, тоді як у валентній зоні стани  $3d$ -Mn та  $4s$ -Mn відсутні.

З рис. 5в 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.

Також слід відзначити факт зростання ширини забороненої зони на 0,08 eV на діаграмі легованої Mn нанотрубки (4,4), що відповідає електронам зі спіном вниз (рис. 4 в).

У випадку легування нанотрубки (4,4) домішкою Co (рис. 4 г, д) енергетичні рівні в околі рівня Фермі з'являються на діаграмі електронів зі спіном вниз (рис. 6а, б). Ці рівні пов'язані з  $3d$ -орбіталями Co з незначною домішкою  $2p$ -станів O (рис. 6 г).

На зонній діаграмі, що відповідає станам електронів зі спіном вгору,  $d$ -рівні Co з'являються у валентній зоні нижче на 1 eV від рівня Фермі (рис. 4 г).  $4s$ -стани Co розташовані на 0,5 eV нижче рівня Фермі для поляризації спін-вниз і на 2,1 eV – для поляризації спін-вгору.

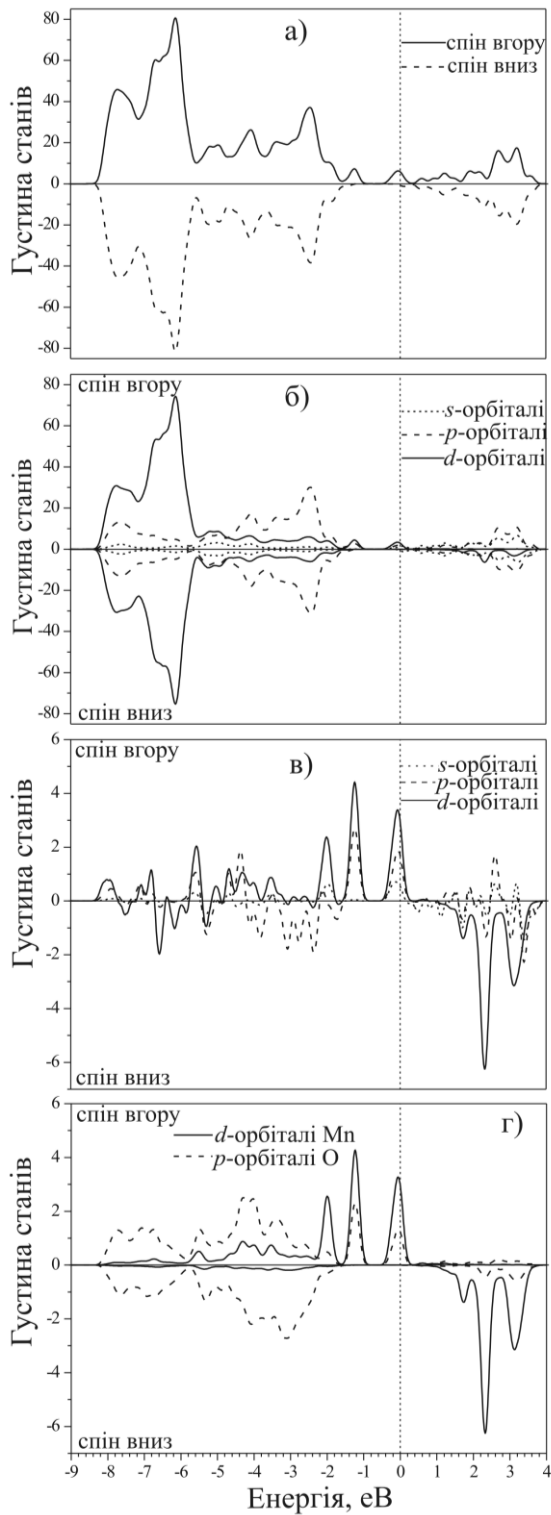


Рис. 5. Нанотрубка (4,4) легована атомом Mn: а) розподіли повної густини станів; б) парціальні густини станів окремих електронних орбіталей; в) різницєва густина станів між станами зі спіном вгору і спіном вниз; г) парціальні густини станів  $d$  – орбіталей Mn та  $p$ - орбіталей атомів O, які утворюють зв'язки з домішковим атомом Mn. Вертикальною штриховою лінією відображено положення рівня Фермі.

Різницєва густина станів (рис. 6 в) показує чітку асиметрію між станами

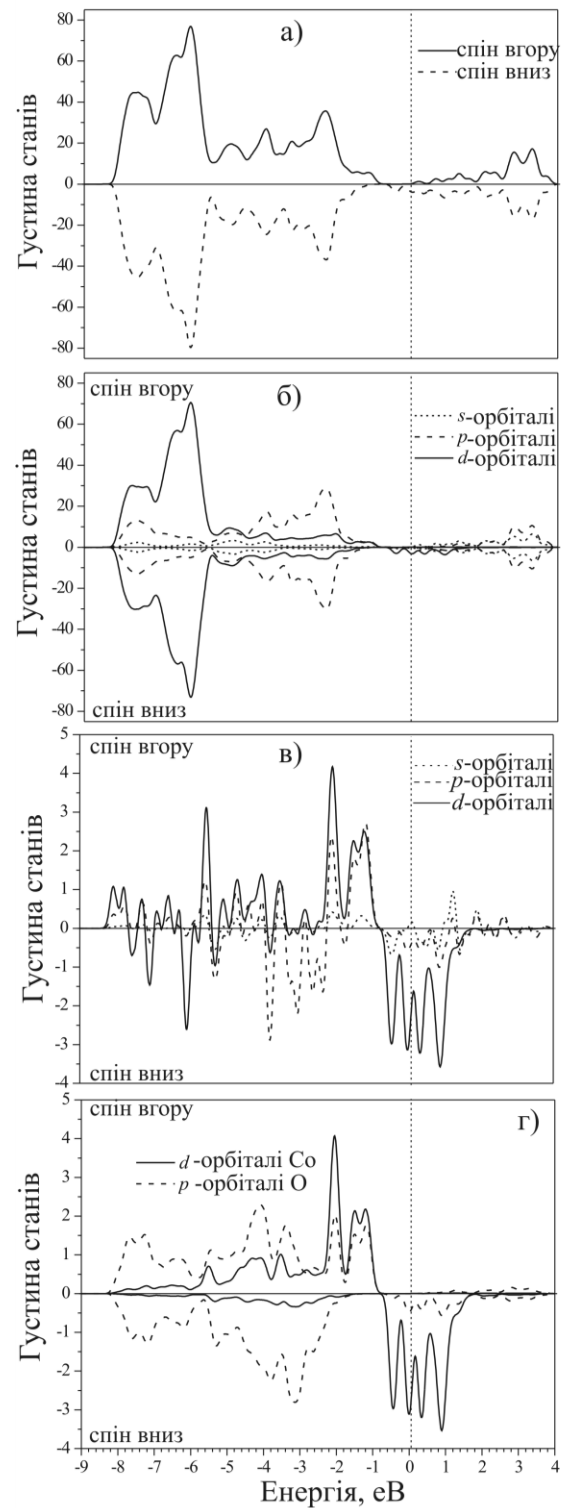


Рис. 6. Нанотрубка (4,4) легована атомом Co: а) розподіли повної густини станів; б) парціальні густини станів окремих електронних орбіталей; в) різницєва густина станів між станами зі спіном вгору і спіном вниз; г) парціальні густини станів  $d$  – орбіталей Co та  $p$ - орбіталей атомів O, які утворюють зв'язки з домішковим атомом Co. Вертикальною штриховою лінією відображено положення рівня Фермі.

електронів зі спіном вгору, які формують вершину валентної зони, і станами електро-

нів 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.

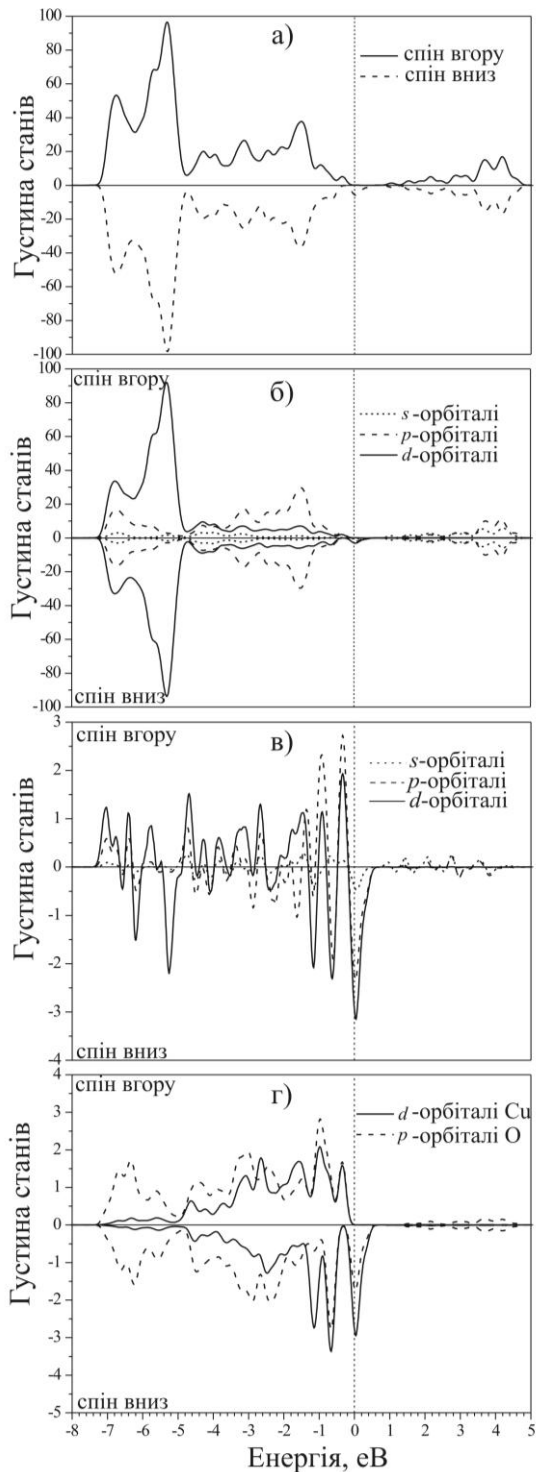


Рис. 7. Нанотрубка (4,4) легована атомом Cu: а) розподіли повної густини станів; б) парціальні густини станів окремих електронних орбіталей; в) різницєва густина станів між станами зі спіном вгору і спіном вниз; г) парціальні густини станів  $d$  – орбіталей Cu та  $p$ - орбіталей O, які утворюють зв'язки з домішковим атомом Cu. Вертикальною штриховою лінією відображено положення рівня Фермі.

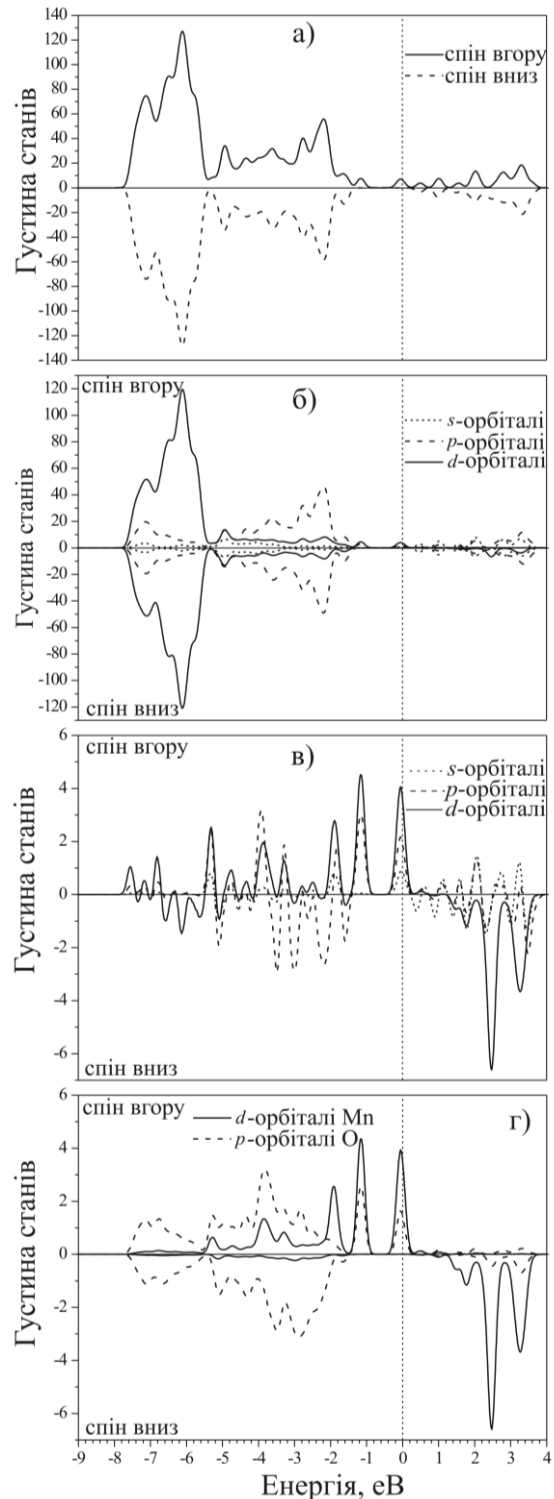


Рис. 8. Нанотрубка (8,0) легована атомом Mn: а) розподіли повної густини станів; б) парціальні густини станів окремих електронних орбіталей; в) різницєва густина станів між станами зі спіном вгору і спіном вниз; г) парціальні густини станів  $d$  – орбіталей Mn та  $p$ - орбіталей O, які утворюють зв'язки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

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 eV вище рівня Фермі (рис. 4 е). Дані рівні походять від гібридизації 3*d*-орбіталей Cu з 2*p*-орбіталами O (рис. 7 г).

У забороненій зоні для поляризації спін-вгору домішковий рівень з'являється на 0,04 eV вище вершини валентної зони (рис. 4 е), тоді як дно зони провідності опускається на 0,9 eV у порівнянні з чистою нанотрубною.

Подібно до нанотрубки легової 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. 8 представлено результати спін-поляризованих розрахунків розподілів густини станів для нанотрубки ZnO (8,0) з домішкою Mn. Подібно до випадку легування нанотрубки (4,4) цим же ПМ для зонної діаграми, що відповідає станам електронів зі спіном вгору, бачимо появу енергетичних рівнів на 0,05 eV нижче рівня Фермі (рис. 8 а, б). Вказані рівні пов'язані з вкладками 3*d*-орбіталей марганцю та 2*p*-орбіталей O (рис. 8 г). Поблизу вершини валентної зони з'являються додаткові два рівні, які також пов'язані з 3*d*-орбіталами Mn та 2*p*-орбіталами кисню.

Для зонної діаграми, що відповідає станам електронів зі спіном вниз, зони 3*d*-

орбіталей Mn з'являються з енергетичної відмітки 1,50 eV. Внески станів електронів зі спінами вгору значно перевищують внесок станів зі спінами вниз поблизу рівня Фермі (рис. 8 в). 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 нанотрубок (8,0) з домішками атомів Co та Cu. З отриманих результатів, можна зробити висновок, що магнітні властивості нанотрубок ZnO не залежать від їх хіральності.

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

## Висновки

Усі досліджені чисті нанотрубки ZnO є немагнітними напівпровідниками, тоді як нанотрубки з домішками володіють великими магнітними моментами, що виникають внаслідок гібридизації 2*p*-оболонки атомів кисню з 3*d*-станами атомів перехідних металів. Найбільший магнітний момент проявляється для нанотрубок, легованих атомами Mn (4,92  $\mu_B$ ).

Встановлено, що леговані нанотрубки ZnO є напівметалами з магнітними властивостями, які не залежать від хіральності нанотрубок. Отже, наноструктури оксиду цинку з домішками 3*d* перехідних металів є перспективними матеріалами для нових магнітних напівпровідників, що можуть бути використані у приладах спінтроніки.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Neal J.R., Behan A.J., Ibrahim R.M., Blythe H.J., Ziese M., Fox A.M. and Gehring G.A. Room-temperature magneto-optics of ferromagnetic transition-metal-doped ZnO thin films // Phys. Rev. Letters – 2006. – Vol. 96. – P. 197208.
2. Zhang Y.B., Assadi M.H.N. and Li S. Structural and magnetic stability of dopants in ZnO-based dilute magnetic semiconductors // J. Phys.: Condens. Matter. – 2011. – Vol. 23. – P. 066004.
3. Semiconductor Spintronics and Quantum Computation, NanoScience and Technology Series, Springer, 2002 – P. 315.
4. Коваленко М.В., Бовгира О.В., Франів А.В., Бовгира Р.В. Дослідження з перших

принципів сенсорних властивостей нанотрубок оксиду цинку // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2011. – В. 29. – С. 47.

5. An W., Wu X. and Zeng X.C. Adsorption of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, and NO<sub>2</sub> on ZnO nanotube: a density functional theory study // J. Phys. Chem. C – 2008. – Vol. 112. – P. 5747.
6. Perdew J.P., Burke K., and Ernzerhof M.

Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Letters – 1996. – Vol. 77. – P. 3865.

7. Monkhorst H.J. and Pack J.D. On special points for brillouin zone integrations // Phys. Rev. B – 1976. – Vol. 13. – P. 5188.
8. Andzelm J., King-Smith D. and Fitzgerald G. Geometry optimization of solids using delocalized internal coordinates // Chem. Phys. Letters – 2001. – Vol. 335. – P. 321.

Стаття надійшла до редакції 30.05.2013

О. Bovgyra<sup>1</sup>, М. Kovalenko<sup>1</sup>, R. Bovhyra<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ivan Franko National University of Lviv, Kyrylo and Mefodiy Str., 8, 79005, Lviv

<sup>2</sup>Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics NANc Ukraine 79060, Lviv, Naukova Str., 3-b

## ELECTRONIC STRUCTURE OF DOPED ZnO NANOTUBES

A density functional theory study of the electronic structure of the 3d transition-metal impurity (Mn, Co, Cu) doped single-walled (4,4) and (8,0) ZnO nanotubes were performed. Geometry optimization of nanotubes models indicates that the atoms of transition metal ions substituting cation Zn induces a local deformation of the structure of the nanotubes. All investigated pure ZnO nanotubes are nonmagnetic semiconductors, while nanotubes with impurities have large magnetic moments arising from the hybridization of 2p-orbitals O with the 3d-states of transition metal atoms. Doped ZnO nanotubes are semimetals with 100% spin polarization. Therefore, these materials may be good candidates for applications in spintronics.

**Keywords:** density functional theory, nanotubes ZnO, transition metal atoms, the density of states, diluted magnetic semiconductors.

О. Бовгира<sup>1</sup>, М. Коваленко<sup>1</sup>, Р. Бовгира<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Львовский национальный университет им. Ивана Франко ул. Кирилла и Мефодия, 8, Львов

<sup>2</sup>Институт прикладных проблем механики и математики им. С. Подстригача НАН Украины 79060, Киев, ул. Научная, 3-б

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ЛЕГИРОВАННЫХ НАНОТРУБОК ZnO

В рамках теории функционала плотности проведено исследование электронной структуры одностеночных нанотрубок ZnO типа (4,4), (8,0) легированных атомами переходных металлов (Mn, Co, Cu). Оптимизация моделей нанотрубок указывает на то, что атомы переходных металлов при замещении ионов Zn индуцируют локальную деформацию структуры нанотрубок. Все исследованные чистые нанотрубки ZnO являются немагнитными полупроводниками, тогда как нанотрубки с примесью обладают большими магнитными моментами, возникающими в результате гибридизации 2p-орбиталей атомов кислорода с 3d-состояниями атомов переходных металлов. Легированные нанотрубки ZnO представляет собой полуметалл со 100% поляризацией спина, поэтому эти материалы могут быть хорошими кандидатами для применений в спинтронике.

**Ключевые слова:** теория функционала плотности, нанотрубки ZnO, атомы переходных металлов, плотность состояний, разбавленные магнитные полупроводники.