

Исследование влияния кадмия на свойства сплавов ZnCdO методом функционала электронной плотности с использованием кластеров $Zn_{36}O_{36}$

Л. И. Овсянникова

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
Киев, e-mail: avilon@ukr.net

Методом функционала электронной плотности исследовано влияние примеси атомов кадмия на стабильность, электронную структуру и ширину запрещенной зоны фуллереноподобного кластера $Zn_{36-x}Cd_xO_{36}$ с sp^2 -связями с последующим распространением результатов на твердотельные структуры для изучения влияния имплантации кадмия в матрицу ZnO на электронную структуру и ширину запрещенной зоны тройных сплавов ZnCdO. Показано, что замещение атомов Zn на атомы Cd в кластере приводит к уменьшению стабильности кластера и монотонному уменьшению энергетической щели с ростом процентного содержания Cd. Достоверность полученных данных подтверждается хорошим совпадением расчетных характеристик с экспериментом: рассчитанная энергия запрещенной зоны (2,827 эВ) для кластера $Zn_{34}Cd_2O_{36}$ (~6% (ат.) Cd) очень близка к экспериментальной величине запрещенной зоны (2,87 эВ) для пленки $Zn_{0,94}Cd_{0,06}O$, выращенной магнетронным напылением.

Ключевые слова: наноструктуры ZnO, регулируемая запрещенная зона.

Введение

Несмотря на существенные успехи в технологии синтеза тонких пленок и наноструктур на основе ZnO, контролируемое изменение зонной структуры и внедрение дефектов в эти материалы остается нерешенной до конца задачей [1—3]. Также трудности возникают на этапе диагностики синтезированных образцов особенно в случае образования нанокластеров внутри исследуемого образца. Экспериментальные методы, дополненные теоретическим моделированием и применением средств вычислительной физики, позволяют найти однозначное соответствие между наблюдаемыми экспериментально оптическими, электронными, магнитными свойствами и наноразмерной структурой вещества. Это способствует существенному удешевлению разработки и доведению до производства полупроводниковых материалов с новыми эксплуатационными свойствами.

Для решения задачи контролируемого изменения зонной структуры наноматериалов на основе ZnO нами проанализирована возможность распространения на твердотельные структуры результатов исследования квантово-химическими методами из первых принципов ширины запрещенной зоны изолированных атомных кластеров на основе ZnO, имплантированных Cd [4, 5]. Были исследованы зависимости электронной структуры фуллерено- и вюртцитоподобных кластеров Zn_nO_n от количества атомов в кластере и его геометрии. Для эксперимента предложен ряд фуллереноподобных кластеров Zn_nO_n ($n = 12, 36, 48, 60$), а также разработана модель кластера $(ZnO)_{60}$ со смешанным sp^2 - sp^3 -типом связи. Предва-

рительные расчеты показали, что в ряду исследованных фуллереноподобных структур Zn_nO_n ($n = 12, 36, 48, 60$) с увеличением размера кластеров должны происходить рост стабильности (энергии когезии) и уменьшение ширины энергетической щели. Оценка влияния кадмия на электронные свойства кластеров $Zn_{n-x}Cd_xO_n$ проведена для фуллереноподобных кластеров $Zn_{24}Cd_{12}O_{36}$ (33% (ат.) Cd) с sp^2 -типом связи и $Zn_{48}Cd_{12}O_{60}$ (20% (ат.) Cd) с алмазоподобной оболочкой со смешанным sp^2 - sp^3 -типом связи. Расчеты в рамках метода V3LYP с набором базисных функций 3-21d показали, что имплантация кадмием привело к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению со структурами без Cd на 0,58 и 0,2 эВ соответственно.

В данной работе исследование влияния добавок атомов кадмия в матрицу ZnO на стабильность, электронную структуру и ширину запрещенной зоны тройных сплавов ZnCdO проведено с использованием модели фуллереноподобного кластера $Zn_{36-x}Cd_xO_{36}$ с sp^2 -связями.

Построение модели и методика эксперимента

Для выбора базовой структуры для исследования влияния примеси кадмия на электронную структуру и ширину запрещенной зоны тройных сплавов ZnCdO определены структурные, когезионные и электронные свойства фуллереноподобных кластеров Zn_nO_n ($n = 12, 36, 48, 60$), предложенных в работе [4]. Расчеты проведены в рамках метода электронной плотности гибридного функционала V3LYP с набором базисных функций 6-31G(d). Расчет подтвердил предварительную оценку [4] роста стабильности (энергии когезии) и уменьшения ширины энергетической щели с увеличением размера кластеров (рис. 1).

Данные расчетов для кластеров $Zn_{36}O_{36}$ и $Zn_{48}O_{48}$ показали что эти кластеры могут равноценно использоваться в качестве модели для исследования влияния включения Cd в оболочку кластера $Zn_{n-x}Cd_xO_n$ на его электронные характеристики. В целях экономии вычислительных ресурсов для исследования влияния примеси кадмия на электронную структуру и ширину запрещенной зоны тройных сплавов ZnCdO выбран фуллереноподобный кластер $Zn_{36}O_{36}$. Путем замещения атомов цинка атомами кадмия в кластере $Zn_{36}O_{36}$ сконструированы кластеры: $Zn_{34}Cd_2O_{36}$, $Zn_{32}Cd_4O_{36}$, $Zn_{30}Cd_6O_{36}$, $Zn_{28}Cd_8O_{36}$, $Zn_{24}Cd_{12}O_{36}$ с содержанием имплантированного Cd 5,5; 11; 16,7; 22; 33% (ат.) соответственно (рис. 2).

Оптимизированная геометрия, полная энергия и ширина запрещенной зоны кластеров определены в рамках метода электронной плотности гибридного функционала V3LYP с набором базисных функций 3-21G(d).

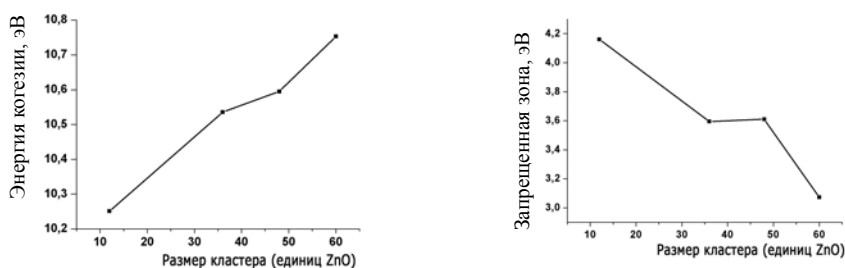


Рис. 1. Зависимости стабильности и ширины энергетической щели E_g

кластеров $(\text{ZnO})_n$ от количества единиц ZnO : $n = 12, 36, 48, 60$.

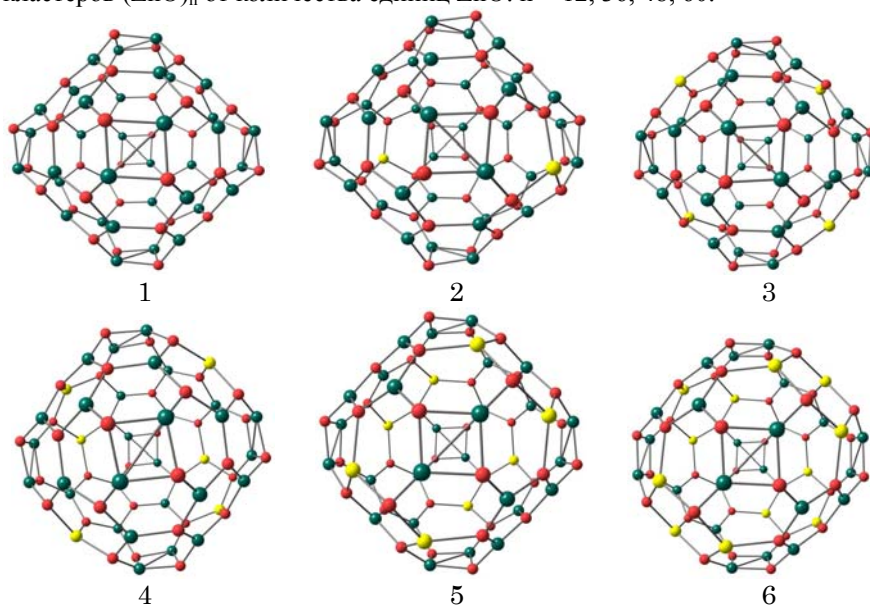


Рис. 2. Оптимизированные геометрии кластеров $\text{Zn}_{36}\text{O}_{36}$ (1), $\text{Zn}_{34}\text{Cd}_2\text{O}_{36}$ (2), $\text{Zn}_{32}\text{Cd}_4\text{O}_{36}$ (3), $\text{Zn}_{30}\text{Cd}_6\text{O}_{36}$ (4), $\text{Zn}_{28}\text{Cd}_8\text{O}_{36}$ (5), $\text{Zn}_{24}\text{Cd}_{12}\text{O}_{36}$ (6). Светлый шарик — Cd, ● — Zn, O.

Энергия когезии вычислена как разность между полными энергиями кластера и составляющих его невзаимодействующих атомов без учета энергии нулевых колебаний. При выполнении расчетов использованы комплекс программ GAMESS'09 [6], программы визуализации расчетов ChemCraft i Molekel 5.4 [7].

Результаты эксперимента

В результате вычислительного эксперимента оптимизирована геометрия и рассчитана электронная структура исследованных кластеров. Энергетические характеристики (энергия когезии, ширина энергетической щели) кластеров $\text{Zn}_{36-x}\text{Cd}_x\text{O}_{36}$ с возрастанием процентного содержания Cd представлены в таблице и на рис. 3. В таблице приведена величина уменьшения ширины энергетической щели под влиянием включения кадмия (разница ширины энергетической щели кластера с включением Cd и без него), в которой нейтрализованы погрешности метода при

Энергетические характеристики кластеров $\text{Zn}_{36-x}\text{Cd}_x\text{O}_{36}$

Кластер	Содержание Cd, % (ат.)	E_c , эВ	E_g , эВ	Δ , эВ
$\text{Zn}_{36}\text{O}_{36}$	0	470,615	2,972	
$\text{Zn}_{34}\text{Cd}_2\text{O}_{36}$	5,5	462,857	2,827	0,145
$\text{Zn}_{32}\text{Cd}_4\text{O}_{36}$	11	453,180	2,713	0,259
$\text{Zn}_{30}\text{Cd}_6\text{O}_{36}$	16,7	444,593	2,618	0,354
$\text{Zn}_{28}\text{Cd}_8\text{O}_{36}$	22	436,017	2,536	0,436
$\text{Zn}_{24}\text{Cd}_{12}\text{O}_{36}$	33	419,036	2,386	0,586

Примечание: E_c — энергия когезии; E_g — ширина энергетической щели; Δ —

разница ширины энергетической щели кластера с включением Cd и без него.

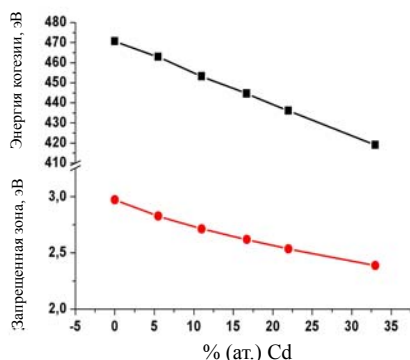


Рис. 3. Зависимости энергии когезии и ширины энергетической щели от процентного содержания Cd в кластере.

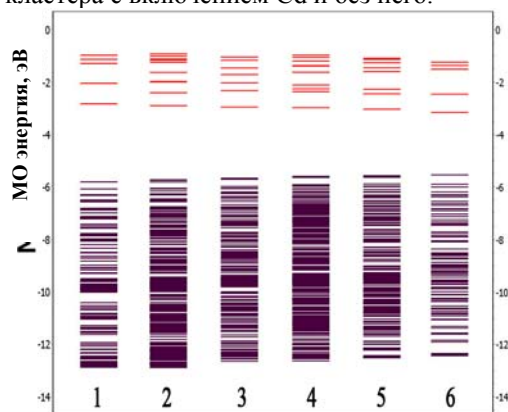


Рис. 4. Диаграмма молекулярных орбиталей в диапазоне энергий $-14...0$ эВ кластеров $Zn_{36}O_{36}$ (1), $Zn_{34}Cd_2O_{36}$ (2), $Zn_{32}Cd_4O_{36}$ (3), $Zn_{30}Cd_6O_{36}$ (4), $Zn_{28}Cd_8O_{36}$ (5), $Zn_{24}Cd_{12}O_{36}$ (6).

вычислении абсолютных значений ширины энергетической щели. Диаграмма молекулярных орбиталей исследованных кластеров в диапазоне энергий $-14...0$ эВ представлена на рис. 4.

Результаты вычислений для кластеров с содержанием Cd 5,5; 11; 16,7; 22 и 33% (ат.) показали, что замещение атомов Zn атомами Cd приводит к искажению длины связи, валентных углов, перераспределению заряда на ионах и, как следствие, к уменьшению стабильности кластера (уменьшению энергии когезии) с ростом содержания Cd. Также обнаружено монотонное уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением содержания Cd на 0,145; 0,259; 0,354; 0,436; 0,586 эВ соответственно (таблица, рис. 3). В работе [8] исследованы электрические и оптические свойства гетероструктур $n-Zn_{0,94}Cd_{0,06}O/p-SiC$. Обнаружено, что рассчитанная энергия запрещенной зоны (2,827 эВ) для кластера $Zn_{34}Cd_2O_{36}$ (~6% (ат.) Cd) очень близка к экспериментальной величине запрещенной зоны (2,87 эВ) для пленки $Zn_{0,94}Cd_{0,06}O$, выращенной магнетронным напылением. Анализ диаграммы молекулярных орбиталей показал, что в более симметричных кластерах $Zn_{36}O_{36}$ и $Zn_{24}Cd_{12}O_{36}$ электронный спектр является набором дискретных уровней. Понижение симметрии остальных кластеров приводит к "размыванию" спектра электронов внутри диапазона энергий.

Выводы

Применение модели фуллереноподобного кластера $Zn_{36-x}Cd_xO_{36}$ с sp^2 -связями актуально при исследовании влияния примеси кадмия в матрицу ZnO на электронную структуру и ширину запрещенной зоны тройных сплавов ZnCdO.

Исследование размерной зависимости электронной структуры для кластеров Zn_nO_n показало, что кластеры $Zn_{36}O_{36}$ и $Zn_{48}O_{48}$ могут равноценно использоваться в качестве модели для изучения влияния

включення Cd в оболочку кластера на його електронні характеристики.

Заміщення атомів Zn на атоми Cd приводить до зменшенню стабільності і монотонному зменшенню енергетичної щільності кластерів з ростом процентного вмісту Cd.

Показано хороше співпадіння розрахункових характеристик з експериментом.

Представлене дослідження і його подальше розвиток може бути використано для направленої синтезу нових перспективних матеріалів з регулюваною шириною забороненої зони на основі ZnO.

Розрахунки проведені на кластері СКІТ Інститута кібернетики ім. В. М. Глушкова НАНУ (<http://icybcluster.org.ua>).

1. *Lashkarev G. V.* Properties of zinc oxide at low and moderate temperatures / [G. V. Lashkarev, V. A. Karpyna, V. I. Lazorenko et al.] // *Low Temp. Phys.* — 2011. — **37**. — P. 226—234.
2. *Zaoui A.* Stability and electronic properties of $Zn_xCd_{1-x}O$ alloys / [A. Zaoui, M. Zaoui, S. Kacimi et al.] // *Mater. Chem. and Phys.* — 2010. — **120**. — P. 98—103.
3. *Shteplyuk I.* Enhancement of the ultraviolet luminescence intensity from Cd-doped ZnO films caused by exciton binding / [I. Shteplyuk, G. Lashkarev, O. Khyzhun et al.] // *Acta Phys. Pol. A.* — 2011. — **120**. — P. 914—917.
4. *Ovsiannikova L. I.* Model and properties of fullerene-like and wurtzite-like ZnO and Zn(Cd)O clusters // *Ibid.* — 2012. — **122**. — P. 1062—1064.
5. *Ovsiannikova L. I.* Properties of ZnO and Zn(Cd)O fullerene-like clusters with a shell of diamond-like structure with sp^2/sp^3 bonds // *Ibid.* — 2013. — **124**. — P. 862—864.
6. *Schmidt M. W.* Gamess from iowa state university / [M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz et al.] // *J. Comput. Chem.* — 1993. — **14**. — P. 1347—1363.
7. *Portmann S.* Molekel: An interactive molecular graphics tool / S. Portmann and H.-P. Lüthi // *Chimia.* — 2000. — **54**. — P. 766—770.
8. *Shteplyuk I. I.* Electrical properties of n-Zn_{0.94}Cd_{0.06}O/p-SiC heterostructures / [I. I. Shteplyuk, V. Khranovsky, G. Lashkarev et al.] // *Solid State Electronics.* — 2013. — **81**. — P. 72—77.

Дослідження впливу домішки кадмію на властивості сплавів ZnCdO методом функціоналу електронної густини з використанням кластерів Zn₃₆O₃₆

Л. І. Овсяннікова

В рамках методу функціоналу електронної густини досліджено вплив домішки атомів кадмію на стабільність, електронну структуру та ширину енергетичної щільності фулереноподібного кластера $Zn_{36-x}Cd_xO_{36}$ з sp^2 -зв'язками з подальшим розповсюдженням результатів на твердотільні структури для вивчення впливу імплантації кадмію в матрицю ZnO на електронну густину і ширину забороненої зони потрійних сплавів ZnCdO. Показано, що заміщення атомів Zn на атоми Cd в кластері приводить до зменшення стабільності кластера і монотонного зменшення енергетичної щільності з ростом процентного вмісту Cd. Отриманий результат підтверджується добрим співпадінням розрахованих характеристик з

експериментом: розрахована енергія забороненої зони (2,827 eV) для кластера $Zn_{34}Cd_2O_{36}$ (~6% (at.) Cd) дуже близька до експериментального значення забороненої зони (2,87 eV) для плівки $Zn_{0.94}Cd_{0.06}O$, вирощеної магнетронним напыленням.

Ключові слова: наноструктури ZnO, регульована заборонена зона.

The investigation of the cadmium effect on properties of alloys ZnCdO by the density functional theory using clusters $Zn_{36-x}Cd_xO_{36}$

L. Ovsiannikova

The structural, cohesive, and electronic properties of a fullerene-like $Zn_{n-x}Cd_xO_n$ ($n = 36$) clusters have been investigated within the framework of the electron density hybrid functional method (B3LYP) with a set of 3-21G(d) split valence basis functions. These clusters are used as a model in an investigation of the change in the band-gap width in the case of the substitution of Zn atoms by Cd atoms in the ZnO matrix in ZnCdO ternary structures. The presented investigations showed that a substitution of Zn atom to Cd (5, 5, 11, 16, 7, 22 u 33% (at.) Cd) leads to reduction of cluster stability and monotonous decrease of energy gap (0,145, 0,259, 0,354, 0,436, 0,586 eV accordingly). It was revealed that the calculated band-gap energy (2,827 eV) for cluster $Zn_{34}Cd_2O_{36}$ (~6% (at.) Cd) is very close to the experimental value of the band-gap (2,87 eV) for films $Zn_{0.94}Cd_{0.06}O$ grown by rf magnetron sputtering technique.

Keywords: nanostructure ZnO, tunable band gap.