

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

Посредством квантово-химического моделирования методом DFT в программном пакете VASP было проведено теоретическое исследование структуры и свойств композитов на основе ZnO и VP. Выяснено, что энергии образования нестехиометричных конфигураций фосфида ванадия от монослоя до трёх флуктуируют в случае H конфигурации и увеличиваются в случае T конфигурации. Более выгодно образование T конфигурации. Как и в случае использования стехиометричных структур, расположение VP относительно ZnO с наиболее низкой энергией остаётся неизменным (P_top_Zn P_hex). Согласно анализу плотности состояний для нестехиометричных конфигураций VP виден больший вклад оксида цинка в высшие заполненные уровни валентной зоны, и фосфида ванадия в низшие по энергии зоны проводимости, а также проводниковые свойства композита во всех случаях. Взаимодействие между частями композита приводит к уширению и размывке пиков и для ZnO, и для VP.

2. Тема работы

Теоретическое исследование композитов на основе ZnO и VP.

3. Состав коллектива

Холтобина Анастасия Сергеевна, аспирант СФУ.

4. Научное содержание работы

4.1. Постановка задачи

Исследование было направлено на изучение структуры композитов на основе ZnO и VP, оценку их стабильность и исследование электронных свойств, а также на расчет заряда, приходящегося на составные части композита (ZnO и VP) во всех исследованных системах.

4.2. Современное состояние проблемы

Магнитные полупроводники [1,2] привлекают огромное внимание исследователей и разработчиков техники нового поколения в связи с перспективами их применения в спинтронике, поскольку в них можно управлять одновременно и зарядом и спином носителей тока. Обладая как полупроводниковыми, так и магнитными свойствами, разбавленные магнитные полупроводники (diluted magnetic semiconductor, DMS) являются одними из потенциальных материалов, которые могут быть использованы как идеальные источники спин-поляризованных носителей, легко интегрируемые в современные полупроводниковые устройства. Температура

ферромагнитного упорядочения DMS на базе полупроводников III-V групп таких, как GaAs, допированный Mn, значительно ниже комнатной температуры, типично, ниже 160 К. Поэтому обращение к немагнитным оксидам таким, как ZnO [3, 4], становящимся ферромагнитными при комнатной температуре вследствие допирования, стало одной из неожиданных и дискуссионных тенденций 21 века. Ожидание, что модифицирование таких полупроводников магнитными элементами обеспечит их важные приложения в полупроводниковой спинтронике, мотивировало значительное количество исследований в последние годы (например, [5]).

Кроме допирования оксида цинка различными элементами широко распространено создание композитов на его основе в виде тонких плёнок. Так, например, за последние годы сообщается о синтезе таких композитов ZnO с графеном [6], SnO₂ [7], CdTe [8] и серебряной нанопроволокой [9].

Таким образом, исследование метаматериалов на основе оксида цинка, получаемых допированием и выращиванием пленок соединений переходных металлов на поверхности подложки ZnO, является перспективным направлением современного материаловедения.

В последние годы литий-ионные батареи всё шире применяются в качестве портативных источников питания. В связи со сравнительно низкой ёмкостью используемых в настоящее время углеродных материалов (372 мА/ч) становится актуальной задача поиска альтернативных анодных материалов. Фосфиды переходных металлов, в частности фосфиды ванадия, теоретически способны обеспечить высокую весовую и объёмную ёмкости. В работе [10] была исследована стабильность, механизмы связывания и электронная структура соединений V-P с использованием первопринципных методов. Результаты показывают, что структуры богатых металлом соединений стабильнее богатых фосфором, а также, что существует ковалентное связывание между атомами V и P в V₃P, V₂P, VP, VP₂ и VP₄. Perkins и коллеги, исследуя монофосфиды переходных металлов [11], обнаруживает их металлическую природу и упоминает о парамагнитных свойствах у VP. В работе же [12] В. Doumi по разбавленным магнитным полупроводникам отмечается, что ванадий используют в качестве допанта к фосфиду алюминия, и получившееся соединение Al_{0.9375}V_{0.0625}P обладает магнитным моментом в 2 μ B и является потенциальным кандидатом для использования в спинтронике.

4.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Расчеты были выполнены с помощью квантово-химического моделирования в программном пакете VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [12,13] в рамках метода функционала плотности (Density Functional Theory) [14,15] с максимальной кинетической энергией 400 эВ и PAW формализма[16]. Вычисления осуществлялись с использованием

обобщенного градиентного приближения (GGA) и обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [17]. Обратное пространство в первой зоне Бриллюэна при оптимизации геометрии элементарных ячеек автоматически разбивали на сетку по схеме Монхорста-Пака [18]. Оптимизацию геометрии проводили вплоть до достижения сил порядка 0.05 эВ/Å.

Для структуры VP, имеющей гексагональную симметрию и состоящей из последовательных слоев атомов фосфора и металла, были рассмотрены различные конфигурации взаимного расположения атомов фосфора и металла: H (атомы фосфора двух различных слоев расположены друг над другом) и T (атомы фосфора второго слоя развернуты относительно атомов металла на 60°). Классификация композитов VP/ZnO в рамках данной работы включает несколько характеристик и отражает их возможное многообразие, а именно по ориентации плёнки VP относительно ZnO (P_top_O:V_hex, P_top_O:P_hex, P_top_Zn:P_hex, являющаяся наиболее стабильной, V_top_O:V_hex), по H и T конфигурациям фосфида ванадия, отвечающим октаэдрическому окружению ванадия лигандами фосфора и окружению вида тригональная призма соответственно, по стехиометрии VP (стехиометричные, например, 1V1P и нестехиометричные 3V4P конфигурации), по числу слоев VP от 1 слоя, включающего один атомный слой ванадия и один атомный слой фосфора, до 4 слоев.

Для сравнения энергетической стабильности нестехиометричных конфигураций фосфидов переходных металлов рассчитывалась их энергия образования:

$$E_{f_nstech} = E_{nstech} - E_{stech} - \mu_p \quad (1)$$

где E_{nstech} и E_{stech} – полные энергии нестехиометричных и стехиометричных конфигураций VP, а μ_p – химический потенциал фосфора в элементарной ячейке VP.

Для того, чтобы выяснить образование стехиометричных или нестехиометричных структур более вероятно, были проведены расчеты химических потенциалов атома фосфора в в фосфиде ванадия μ_{p_vp} (-5.745 эВ) по следующей формуле:

$$\mu_{p_vp} = (E_{vp_cryst}/n_{at_uc_p}) - E_{v_cryst}/n_{at_uc_v} \quad (2)$$

$$V_n P_n + P = V_n P_{n+1} \quad (3)$$

$$E_{V_n P_n} + \mu_p - E_{V_n P_{n+1}} = E_{V_n P_n} - E_{V_n P_{n+1}} + \mu_p = \Delta E_{st/nst} + \mu_p, \quad (4)$$

где $n_{at_uc_p}$ и $n_{at_uc_v}$ – число атомов,приходящихся на элементарную ячейку фосфора и ванадия соответственно; а E_{p_cryst} , E_{v_cryst} и E_{vp_cryst} - полные энергии элементарных ячеек фосфора, ванадия и фосфида ванадия соответственно.

4.4. Полученные результаты

На основании сравнения энергий стэкинга всех перечисленных структур выяснено, что из Т и Н стехиометричных конфигураций наиболее стабильными являются первые, из Т и Н нестехиометричных – первые, а из Т стехиометричных и нестехиометричных – вторые. Для Т нестехиометричных конфигураций с разным количеством слоев VP от 1 до 3 рассчитаны плотности состояний, из которых видно, что система обладает проводниковыми свойствами. В стехиометричных конфигурациях обнаружено наличие магнитного момента, достигающего 2.285 μB .

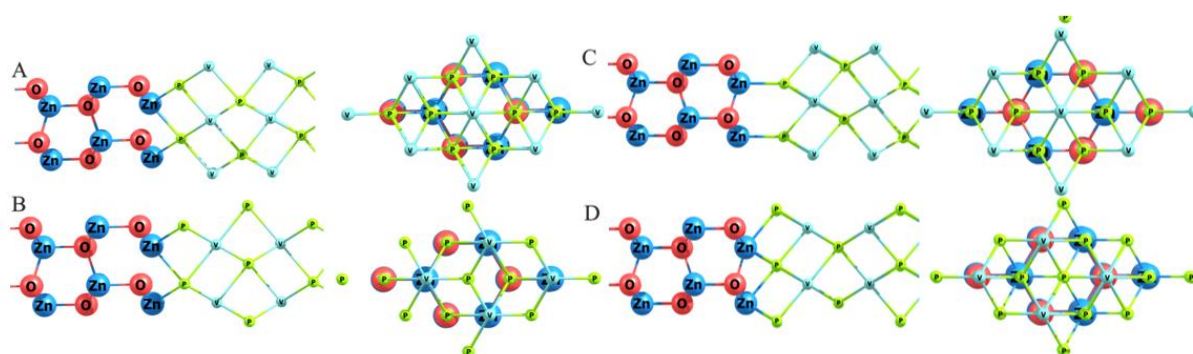


Рисунок 1 – Взаимное расположение пластин ZnO и VP в композите на основе ZnO и VP с VP в Т конфигурации. А - геометрия [P_top_O:V_hex], В - P_top_O P_hex, С - P_top_Zn V_hex, D - V_top_O P_hex

Таблица 1 – Энергии образования нестехиометричных конфигураций фосфида ванадия

Стехиометрия, конфигурация	Ef_nstech, эВ	Стехиометрия, конфигурация	Ef_nstech, эВ	Стехиометрия конфигурация	Ef_nstech, эВ
(1:2) монослой Н	-1.41	(2:3) бислой Н	-1.70	(3:4) три слоя Н	-1.61
(1:2) монослой Т	-1.92	(2:3) бислой Т	-1.91	(3:4) три слоя Т	-1.79

С целью проверки достоверности положения VP относительно ZnO с минимальной энергией дополнительно было проведено моделирование композитов, нестехиометричных по VP, с одним и тремя слоями VP. Примеры стехиометричной и нестехиометричной пластин VP представлены на рисунке 1 под буквами А и В соответственно. Из рассчитанных энергий стэкинга (Таблица 2) хорошо видно, что как и в случае использования стехиометричных структур, расположение VP относительно ZnO с наиболее низкой энергией остаётся неизменным (P_top_Zn P_hex).

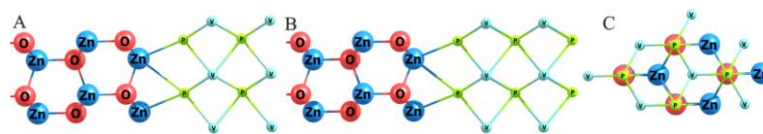


Рисунок 2 - Иллюстрация композитов VP/ZnO со стехиометричной пластиной VP (A) и нестехиометричной пластиной VP (B)

Таблица 2 - Энергии стэкинга для различных вариантов взаимного расположения ZnO и VP в нестехиометричных структурах с 1 и 3 слоями VP (Н и Т конфигурация VP)

Структура	$E_{\text{nstech1T,}}^{\text{эВ}}$	$E_{\text{nstech3T,}}^{\text{эВ}}$	$E_{\text{stech1H,}}^{\text{эВ}}$	$E_{\text{nstech1H,}}^{\text{эВ}}$	$E_{\text{stech2H,}}^{\text{эВ}}$	$E_{\text{nstech2H,}}^{\text{эВ}}$
P_top_Zn P_hex	-0.884	-1.113	-0.255	-0.128	-0.629	-0.481
P_top_O P_hex	-0.331	-0.506	0.051	0.069	-0.499	-0.194
V_top_Zn V_hex	-0.342	-0.506	-0.124	0.026	-0.510	-0.365
P_top_O V_hex	-0.540	-0.700	-0.205	-0.639	-0.527	-0.205

Как упоминалось выше, все симуляции были произведены для фосфида ванадия, находящегося в Т конфигурации⁵, по причине большей его стабильности, чем VP в Н конфигурации. Однако в связи с неясностью поведения фосфида ванадия в Н конфигурации (Рисунок 1) в качестве составляющего композита VP/ZnO было проведено моделирование композитов и такого рода. Как и в случае с Т конфигурацией VP, для изучения было выбрано два вида структур: со стехиометричными (1 и 2 слоя VP, обозначенные stech1 и stech2 соответственно) и нестехиометричными (1 и 2 слоя VP, обозначенные nstech1 и nstech2 соответственно) пластинами VP, энергии стэкинга которых представлены в таблице 2.

Таблица 3 – Энергии стэкинга стехиометричных и нестехиометричных Т и Н конфигураций и энергии образования нестехиометричных

Конфигурация VP	$E_{\text{stack_stech}}$	$E_{\text{stack_nstech}}$	$E_{\text{f_nstech}}$
H_21	-0.639	-0.527	-1.585
H_11	-0.321	-0.205	-1.291
T_21	-1.258	-1.031	-1.680
T_11	-1.167	-0.884	-1.745

Далее путем сравнения энергий стехиометричных и нестехиометричных Н и Т конфигурации, которые подробно представлены в таблице 3, было выяснено, что наиболее вероятно образование Т конфигураций композитов во всех проанализированных таким образом случаях, и кроме того в нестехиометричных структурах. В связи с этим для описанных геометрий были рассчитаны полные и парциальные плотности

состояний. На рисунке 3 изображены плотности состояний композита ZnO и VP (три слоя нестехиометричного VP в Т конфигурации). Части А и В представляют собой иллюстрацию вклада парциальных плотностей состояний ZnO и VP соответственно в полные плотности состояний, а части С и D показывают сравнение этих парциальных плотностей с плотностями состояний пластин, рассчитанных вне композита.

Хорошо видны общие тенденции, в числе которых больший вклад оксида цинка в высшие заполненные уровни валентной зоны, и фосфида ванадия в низшие по энергии зоны проводимости, а также проводниковые свойства композита во всех случаях. Сравнение парциальных плотностей состояний, соответствующих пластинам ZnO и VP, с пластинами, рассчитанными вне композита, показывает, что взаимодействие между ними в композите приводит к уширению и размывке пиков, и для ZnO, и для VP.

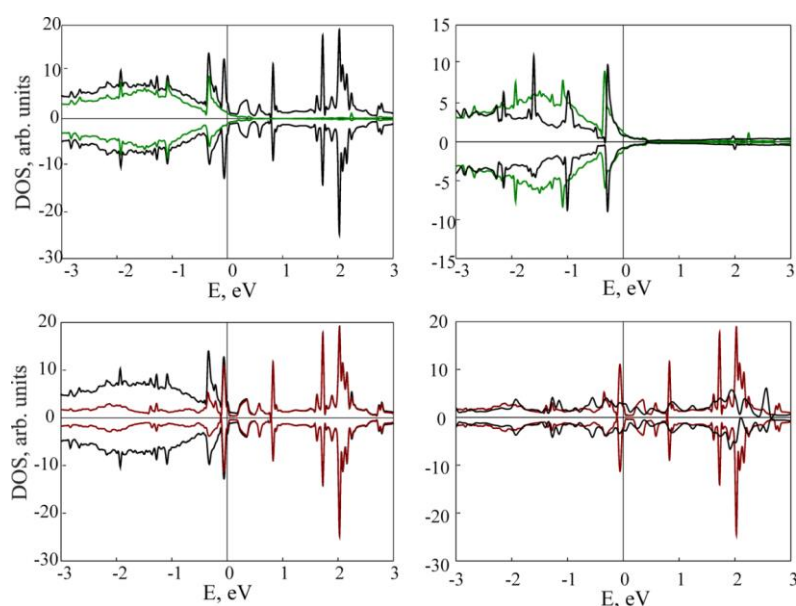


Рисунок 3 - Плотности состояний композита на основе ZnO и VP (три слоя нестехиометричного VP в Т конфигурации). А – черная линия соответствует TDOS (полным плотностям состояний) композита, красная PDOS ZnO; В – черная линия соответствует TDOS (полным плотностям состояний) композита, зелёная - PDOS VP; С - черная линия соответствует плотностям состояний чистой пластины ZnO, красная PDOS; D - черная линия соответствует плотностям состояний монослоя VP, зеленая - PDOS VP

- 1 Н. В. Zeng , G. T. Duan , Y. Li , S. K. Yang , X. X. Xu , W. P. Cai , Adv. Funct. Mater. 2010 , 20 , 561.
- 2 L. Liao , H. B. Lu , J. C. Li , H. He , D. F. Wang , D. J. Fu , C. Liu , W. F. Zhang, J. Phys. Chem. C 2007 , 111 , 1900 .
- 3 A. B. Djurisic , A. M. C. Ng , X. Y. Chen , Prog. Quantum Electron. 2010 , 34, 191.
- 4 Н. E. Unalan , P. Hiralal , N. Rupasinghe , S. Dalal , W. I. Milne , G. A. J. Amaratunga , Nanotechnology 2008 , 19 , 255608 .

- 5 M. Willander , O. Nur , Q. X. Zhao , L. L. Yang , M. Lorenz ,B. Q. Cao , J. Z. Perez , C. Czekalla , G. Zimmermann ,M. Grundmann , A. Bakin , A. Behrends, M. Al-Suleiman ,A. El-Shaer , A. C. Mofor , B. Postels , A. Waag , N. Boukos ,A. Travlos , H. S. Kwack , J. Guinard , D. L. Dang , *Nanotechnology* 2009 , 20, 332001 .
- 6 B. N.Joshi, H. Yoon, S.-H.Na,J.-Y. Choi,S.S.Yoonn, *Ceramics International*, 2014, 40, 3647–3654.
- 7 S.K. Sinhaa, T. Rakshitb, S.K. Rayc, I. Manna, *Applied Surface Science*, 2011, 257, 10551– 10556.
- 8 C. Lévy-Clémenta, S. Bastidea, A. Kattya, V. Munoz-Sanjoseb, *Physica E*, 2002,14, 229–232.
- 9 A. Kim, Y. Won, K. Woo, C.-H. Kim, J. Moon, *Acsnano* , 2013, 7, 1081–1091.
- 10 Z.-h. Yang, X.-y. Wang and X.-p. Su *J. Cent. South Univ.* 2012, 19, 1796–1801.
- 11 P. G. Perkins, A. K. Marwaha and J. J. P. Stewart, *Theoretica chimica acta*. 1981, 59, 569-583.
- 12 B. Doumi, A. Mokaddem, M. Ishak-Boushaki and D. Bensaid, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015, 32, 166–171.