

УДК 538.911: 537.6/8

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРВОПРИНЦИПНЫХ МЕТОДОВ

М.С. ЗЕЛЕНИНА, О.А. КОЗЛОВА

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 22 июля 2014

В рамках квантово-механического подхода исследованы электронные и магнитные свойства зернистых пленок ZnO и квазидвухмерных структур TiS₂ и TiSe₂. В качестве среды моделирования использован программный пакет VASP, в частности метод присоединенных плоских волн (PAW-метод). Рассчитаны значения плотности электронных состояний соединений, приведено распределение магнитной плотности зернистых пленок ZnO.

Ключевые слова: ab initio моделирование, теория плотности функционала, низкоразмерные структуры, электронные свойства.

Введение

Фундаментальные и прикладные исследования последних лет продемонстрировали широкие возможности применения наноструктурированных материалов в различных областях науки и техники. Эффективным инструментом в дальнейшем прогрессе понимания и объяснения физических явлений, происходящих в наноразмерных объектах, принадлежит использованию *ab initio*, первопринципных методов моделирования.

Особое внимание с настоящее время привлекает оксид цинка (ZnO). В частности, экспериментальные исследования показали, что наноструктурированный ZnO при определенных условиях приобретает ферромагнитные свойства, обладая при этом высокой температурой фазового перехода второго рода [1]. За последние десять лет было проведено огромное число экспериментальных исследований с целью выявления ферромагнетизма у ZnO и уже не раз удавалось получить соединения на основе оксида цинка с температурой Кюри выше комнатной [2]. Это открывает возможности использования оксида цинка в качестве материала структурных элементов запоминающих устройств, функционирующих на спиновых эффектах. Однако результаты, полученные исследователями, не сводятся к единому выводу, а именно, если одна группа коллективов экспериментаторов получила данные, свидетельствующие о наличии ферромагнетизма в ZnO, то другая группа не смогла выявить его [2–5].

Еще одной группой перспективных наноструктурированных материалов являются ультратонкие квази-двухмерные структуры слоистых дихалькогенидов переходных металлов (ХПМ). Материалы данного типа технологически просты в производстве, эффективны в использовании и обладают более широким диапазоном электро-химических свойств [6, 7]. В частности, структуры, состоящие из одного или нескольких слоев ХПМ, полученные посредством отслаивания объемных материалов или CVD-методом, являются прямозонными полупроводниками, значение запрещенной зоны и тип носителя заряда которых колеблется в зависимости от кристаллографической конфигурации, химического состава и размерности соединений. Таким образом, возможность модификации электронной структуры ХПМ делает их привлекательными для различных приложений микро- и нанoeлектроники.

В дополнение к составу и кристаллографической конфигурации атомов в соединениях ХПМ, размерность играет решающую роль в определении их основных электронных свойств. Наиболее ярким примером проявления аналогичного поведения является графен, уникальные свойства которого отсутствуют в объемном графите [8–10]. Высокие исследования электронных свойств графена и разработанных методологий подготовки и получения сверхтонких слоев привело к освоению других двухмерных материалов [6]. В частности, монослои ХПМ структур, подобные структуре графита, получили значительное внимание, так как некоторые из них являются полупроводниками со значительной шириной запрещенной зоны и широко распространены в природе.

В слоистых структурах ХПМ IV группы каждый слой имеет толщину $6 \sim 7 \text{ \AA}$, который состоит из гексагонально упакованного слоя атомов металла между двумя слоями атомов халькогена. Связи М - Х внутри слоя преимущественно ковалентные, слои соединены слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, таким образом, возможно легко расщепить кристалл вдоль поверхности слоя. Соединения ХПМ IV группы являются узкозонными полупроводниками или полуметаллами, характеризуются низким значением удельного электрического сопротивления ($\sim 10 - 6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) и периодическим перераспределением в пространстве электронного, ионного и суммарного зарядов (волна зарядовой плотности) [7]. Длина связи М – М в структурах ХПМ IV группы изменяется в диапазоне от 3,15 до 4,03 \AA , в зависимости от размера ионов металла и халькогена. Эти величины на 15–25 % больше, чем длины связей, в соединениях переходных металлов твердых веществ, что указывает на ограниченное энергетическое и пространственное перекрытие орбиталей в соединениях ХПМ. Кристаллографическая конфигурация металлов М в структуре ХПМ может быть как тригонально призматической, так и октаэдрической [11].

Методология

Для анализа магнитного состояния наноструктуры традиционно используются современные методы зонных расчетов, основанные на теории функционала электронной плотности (density-functional theory – DFT) [12]. Наиболее популярными среди них являются полнопотенциальные методы, такие как линейаризированный метод присоединенных плоских волн (linearized augmented plane wave – LAPW), метод линейных muffin-tin-орбиталей (linear muffin-tin orbital – LMTO), первопринципный (*ab initio*) метод псевдопотенциалов, реализованный в программном пакете VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), методы не эмпирического псевдопотенциала, Корринги – Кона – Ростокера (KKR) в приближении когерентного потенциала (coherent potential approximation) (KKR-CPA) и ряд других [13–15]. Получаемые результаты касаются распределения энергетических зон, плотностей состояний и характера их спинового расщепления, величин магнитных моментов атомов-компонентов в дефектных системах. Оценка энергий различных магнитных состояний системы используется для обоснования типа спинового упорядочения. Еще одним важным расчетным параметром, который привлекаемыми при изучении типа коллективного магнетизма, являются параметры обменных взаимодействий.

Особое внимание при расчетах в рамках DFT метода следует уделить обменно-корреляционному потенциалу, поскольку при описании сильно коррелированных систем, при оценках величины запрещенной зоны и в других случаях могут возникнуть несоответствия модели с реальной системой. Преодолеть эти затруднения возможно различными способами учета электронных корреляций, в частности приближения локальной спиновой плотности (local spin-density approximation) с учетом кулоновских корреляций (LSDA+U) и ряда сходных схем. Другим важным моментом, определяющим степень достоверности результатов, является учет эффектов структурной релаксации системы с дефектом. Дело в том, что энергетическая неустойчивость обсуждаемых далее примесных или нестехиометрических систем связана с высокой плотностью состояний на уровне Ферми и переход в устойчивое состояние может протекать как вследствие спинового расщепления прифермиевских зон (т.е. при переходе системы в магнитное состояние), так и за счет структурного фактора – отклонения атомов, соседствующих с дефектом, от их равновесных позиций в «идеальном» кристалле.

Наконец, при рассмотрении излагаемых результатов теоретических прогнозов следует учитывать тот факт, что получаемые результаты часто носят сугубо модельный характер, т.е.

относятся к гипотетическим системам с составами, реальный синтез которых в обычных условиях вряд ли может быть осуществлен.

Подобная ситуация отчетливо проявилась при попытках получения разбавленных ферромагнитных полупроводников с содержанием магнитных *d*-примесей, которые согласно прогнозам должны иметь высокие (превосходящие комнатную температуру) точки Кюри. При этом требуемые (достаточно большие) концентрации примесей приводили к изменению фазового состава и структуры исходного материала. Эти трудности в полной мере будут присутствовать при реализации теоретических прогнозов для рассматриваемого материала. Поэтому сам по себе факт обнаружения в рамках зонной теории спиновой поляризации примесных (или вакансионных) состояний в немагнитных *sp*-матрицах отнюдь не гарантирует возможности экспериментального наблюдения этого явления и тем более создания магнитного материала с высокой T_c , а может служить лишь предварительным ориентиром для продвижения в этом направлении [2].

Моделирование проводилось в программном комплексе VASP, который реализует первопринципные методы расчетов фундаментальных электронных, оптических и магнитных свойств материалов. Данная программа для квантово-механических расчетов применяет метод псевдопотенциала и разложения волновых функций в базисе плоских волн.

Расчеты проводились с учетом периодических условий, поэтому для того, чтобы исключить взаимное влияние границ зерен ZnO друг на друга использовалась супер-ячейка, размером 4x8x1 элементарных ячеек ZnO. Для того, чтобы исключить взаимодействие между слоями в структурах TiS₂ и TiSe₂, между ними закладывался вакуумный промежуток, равный 15 Å. Энергия обрезания плоских волн в расчетах составляла 500 эВ. Разбиение обратного пространства выполнялось методом Monkhorst Pack размером 4×4×1 для ZnO и 8×8×6 для TiS₂ и TiSe₂. Критерий энергии сходимости геометрии структур был равен 1·10⁻⁶ эВ. Расчеты структур TiS₂ и TiSe₂ выполнялись с использованием гибридного функционала PBE0, который является комбинацией обменных вкладов, определяемых методом Хартри-Фока и при помощи функционалов DFT. Гибридный функционал PBE0 содержит 25 % хартри-фоковской (HF) обменной энергии (E_x^{HF}), $E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + \frac{1}{4}(E_x^{HF} - E_{xc}^{PBE})$, где в верхнем индексе (LDA, HF, и PBE) указан метод расчета обменно-корреляционной энергии. Вклад E_x^{HF} – эмпирически подобранный параметр [16].

Кристалло-химические параметры для TiS₂ и TiSe₂ представлены в табл. 1 [17].

Таблица 1. Кристалло-химические параметры для TiS₂ и TiSe₂

Материал	Параметры элементарной ячейки, а, с, соотв. (Å)	Уайкофф (Wyckoff) позиции	Радиус Вигнера-Зейтца R_{WS} (Å)	Координаты
ZnO	3,350; 5,220;	Zn	1,270	0,(3) 0,(6) 0,0
		O	0,820	0,(3) 0,(6) 0,375
TiS ₂	3,407; 5,695	Ti	1,2067	0,0 0,0 0,0
		S	1,7209	0,(3) 0,(6) 0,2501
TiSe ₂	3,540; 6,008	Ti	1,2067	0,0 0,0 0,0
		Se	1,7209	0,(3) 0,(6) 0,2501

Результаты и их обсуждение

Межзеренную границу пленок оксида цинка можно рассматривать как область, в которой осуществляется контакт двух кристаллов, различающихся только ориентацией. Граница зерен – атомный слой толщиной 1–2 атомных диаметра, по обе стороны от которого кристаллические решетки различаются только пространственной разориентацией.

По такому принципу была воспроизведена структура межзеренной границы с углом разориентации 10 градусов (рис. 1). Расчеты проводили с учетом периодических условий, поэтому для того, чтобы исключить влияние дефектов границ друг на друга, использовалась супер-ячейка, которая имела размерность 16×4×1 элементарных ячейки ZnO, что соответствует 5,024×1,256 нм.

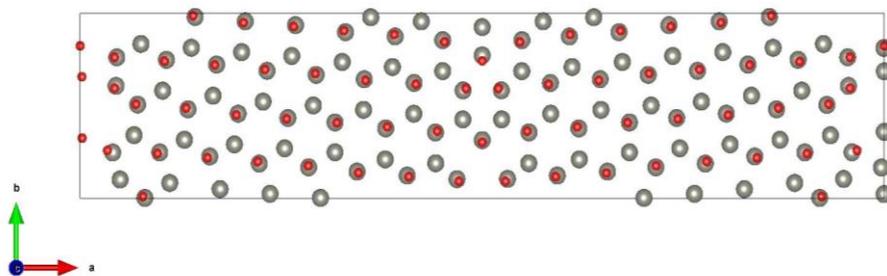


Рис. 1. Модель границы зерна ZnO после процесса релаксации

Проведено исследование ферромагнитного состояния системы. Установлено, что структура имеет стабильную ферромагнитную фазу. Магнитный момент равен $2,51 \mu_B$ (магнетон Бора). Получено распределение эффективной спиновой магнитной плотности в структуре (рис. 2).



Рис. 2. Распределение магнитной плотности в дефектной структуре ZnO

Из рис. 2 видно, что распределение магнитной плотности в дефектной структуре ZnO носит анизотропный характер: значение магнитной плотности достигает максимального значения в области межзеренной границы и равно нулю в областях, отдаленных от нее. Эта особенность позволяет сделать предположение о наличии зависимости ферромагнетизма ZnO от размера и разориентации зерен в его структуре. Такое предположение позволяет объяснить различия в результатах измерений ферромагнетизма в образцах ZnO и дает возможность использования данной структуры в приборах сенсорики.

Рассчитано распределение электронной плотности и зонная диаграмма для объемной и квазидвухмерной структуры TiS_2 и $TiSe_2$. На рис. 3 представлено распределение электронной плотности для объемной и квазидвухмерной структуры структуры TiS_2 .

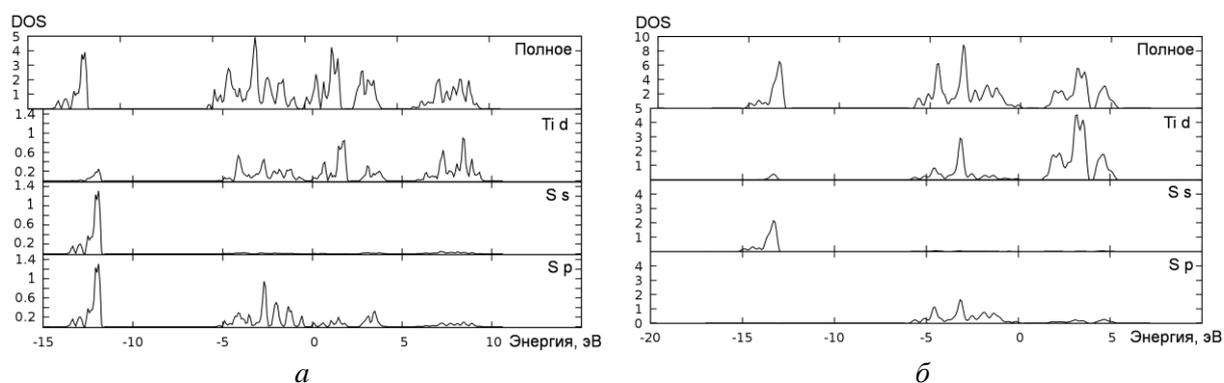


Рис. 3. Полное и поорбитальное распределение плотности электронных состояний (DOS):
a – для объемной структуры TiS_2 ; *б* – для квазидвухмерной структуры TiS_2

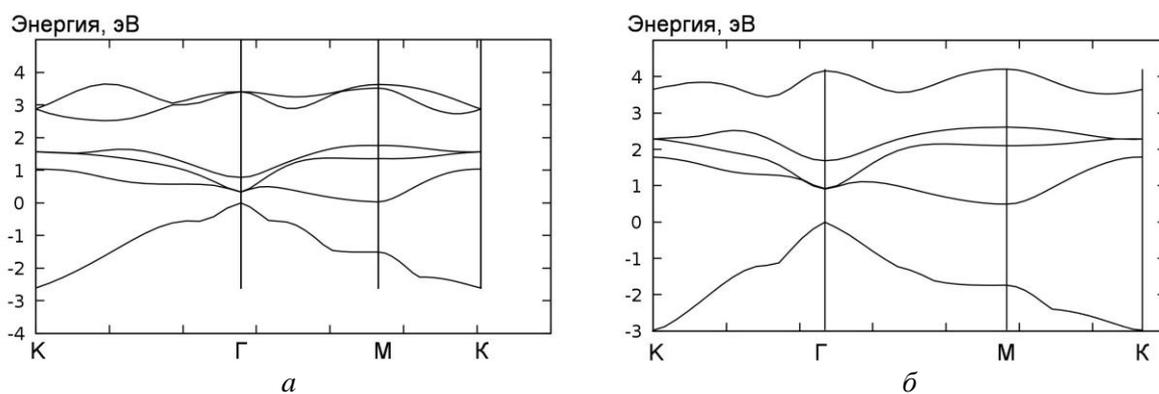


Рис. 4. Зонная диаграмма TiS_2 : *a* – для объемной структуры TiS_2 ;
б – для квазидвухмерной структуры TiS_2

В диапазоне от -15 до -10 эВ TiS_2 состоит в основном из энергетических состояний S $3s$ -орбиталей. В диапазоне от -5 до 5 эВ зоны заполнены состояниями S $3p$ -орбиталей, находящимися в гибридизации с Ti $3d$ орбиталями. (Максимум и минимум этого участка находится в Γ -точке). Зоны, расположенные над уровнем Ферми заполнены преимущественно состояниями Ti $3d$ – орбиталей.

Распределение электронной плотности и зонная диаграмма объемного TiSe_2 незначительно отличается от структуры TiS_2 . Энергетические зоны TiSe_2 , расположенные в диапазоне энергий от -14 эВ и до $-12,5$ эВ, образованы из состояний Se $3s$ -орбиталей. В диапазоне от -5 эВ до $4,5$ эВ зоны заполнены состояниями Se $3p$ -орбиталей, находящимися в гибридизации с Ti $3d$ орбиталями. Зоны, расположенные над уровнем Ферми заполнены преимущественно состояниями Ti $3d$ – орбиталей.

Распределение плотности электронных состояний квазидвухмерной структуры TiS_2 аналогично результатам, полученным для объемной структуры. Это связано с тем, что соединение имеет сильные ковалентные внутрислоевые взаимосвязи. Однако необходимо отметить ключевое отличие в свойствах объемной и квазидвухмерной структуры. Объемный TiS_2 является полуметаллом, а его квазидвухмерный аналог TiS_2 является полупроводником с шириной запрещенной зоны $1,1$ эВ (рис. 4). Полученные результаты согласуются с теоретическими и прикладными результатами, описанными в работе [18]. Обнаружено, что при переходе от объемной к двумерной структуре TiSe_2 электронные свойства меняются. Квазидвухмерная структура TiSe_2 является полупроводником с шириной запрещенной зоны $0,7$ эВ.

Таким образом, анализ результатов моделирования свидетельствует о многообразии физико-химических свойств указанных объемных и квазидвухмерных структур на основе ХПМ, что, в свою очередь, предоставляет множество возможностей для использования электронных и магнитных свойств указанных соединений для широкого круга приложений микро- и наноэлектроники, в частности для устройств хранения энергии, каталитически активных элементов в оптоэлектронике, и в структурных компонентах микроэлектронных приборов. Однако остаются нерешенными ключевые проблемы, связанные с увеличением электрической проводимости и повышением стабильности квазидвухмерных структур, решение которых требует интеграции экспериментальных и теоретических исследований.

Заключение

Таким образом, в рамках квантово-механического подхода исследованы электронные и магнитные свойства зернистых пленок ZnO и квазидвухмерных структур TiS_2 и TiSe_2 . Установлено, что зернистая структура ZnO имеет стабильную ферромагнитную фазу. Магнитный момент равен $2,51 \mu\text{B}$ (магнетон Бора). Получено распределение эффективной спиновой магнитной плотности в структуре. Обнаружено, что объемный TiS_2 является полуметаллом, а его квазидвухмерный аналог TiS_2 является полупроводником с шириной запрещенной зоны $1,1$ эВ. Электронные свойства TiSe_2 также изменяются при уменьшении размерности структуры. Квазидвухмерная структура TiSe_2 является полупроводником с

шириной запрещенной зоны 0,7 эВ. Магнитные свойства в исследованных структурах TiS₂ и TiSe₂ не обнаружены.

SIMULATION OF ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF LOW-DIMENSIONAL MATERIALS WITH USE OF FIRST PRINCIPLES METHODS

M.S. ZELENINA, O.A. KOZLOVA

Abstract

The result of electronic and magnetic properties investigation of ZnO granular films and quasi-two-dimensional structures of TiS₂ and TiSe₂ were presented. Quantum-mechanical approach in software package VASP was used during the calculation procedure, in particular the method of augmented plane wave (PAW-method). The values of the electronic states' density of the compounds were presented, the distribution of the magnetic density of ZnO granular films were shown.

Список литературы

1. *Страумал Б. Б., Протасова С. Г.* // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. С. 415–426.
2. *Ивановский А.Л.* // УФН. 2007. Т. 177, № 10, С. 1083–1104.
3. *Byung-Sub Kang, Kwang-Pyo Chae.* // J. Mag. 2012. № 17 (3). P. 163–167.
4. *Bin Shao, Hong Liu, Jian Wu et al.* // J. Appl. Phys. 2012. № 111. 07C301-07C301-3.
5. *Bin Shao, Min Feng, Hong Liu et al.* // J. Appl. Phys. 2013. 17C728-17C725-3.
6. *Li H.* // Small. 2012. Vol. 8. P. 63–67.
7. *Castro Neto A.H.* // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 86. P. 4382–4385.
8. *Novoselov K.S.* // Science. 2011. Vol. 306. P. 666–669.
9. *Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N.M.R. et. al.* // Rev. Mod. Phys. 2009. Vol. 81. P.109–162.
10. *Geim A.K.* // Science Vol. 2009. Vol. 324. P. 1530–1534.
11. *Van de Walle C.G.* First-principles calculations of hyperfine parameters // Physical Review. 1993. B 47. P. 4244 – 4248.
12. *Chhowalla M., Shin H.S., Eda G. et. al.* // Nature chemistry. 2013. Vol. 5. P. 263–275.
13. *Kresse G.* // Comput. Mat. Sci. 1996. № 6. P. 15–19.
14. *Kresse G., Marsman M., Furthmüller J.* VASP the guide: tutorial. Vienna, 2003.
15. *Skriver H.L., Rosengaard N.M.* // Phys. Rev. 1991. B 43, 12. 9538.
16. *Perdew J., Ernzerhof M. Burke K.* // J. Chem. Phys. 1996. № 105. 9982.
17. Bilbao. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://cryst.ehu.es/>. – Дата доступа: 22.07.2014.
18. *Fang C.M., de Groot R.A., Haas C.* // Phys. Rev. 1997. B 56, 4455.