

ESTUDIO DFT DE LA ESTABILIDAD DE LA SUPERFICIE POLAR ZNO (000-1)-O DEBIDO A LA PRESENCIA DE METALES DE TRANSICIÓN (CO, MN) COMO DOPANTES

DFT STUDY OF POLAR ZNO (000-1) SURFACE STABILITY DUE TO TRANSITION METALS (CO, MN) AS DOPANTS

Walter G. Reimers^a, Victoria Gallegos^b, Romina Luna^a, Laura C. Damonte^c, Jorge Sambeth^b, Jorge Marchetti^d y Alfredo Juan^a

^aInstituto de Física del sur (IFISUR) - Dpto. Física Universidad Nacional del Sur - UNS Alem 1253
(8000) Bahía Blanca, Argentina, <http://www.fisica.uns.edu.ar>

^bCentro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" CINDECA (Fac.
Cs. Ex. UNLP – CONICET) 47 Nro. 257 (1900) La Plata, Argentina,
<https://cindeca.quimica.unlp.edu.ar>

^cInstituto de Física La Plata IFLP (Fac. Cs. Ex. UNLP- CONICET) CC 67 (1900) La Plata,
Argentina, <https://www.iflp.unlp.edu.ar>

^dFaculty of Science and Technology, Norwegian University of Life Sciences, Drøbakveien 31, 1430
Ås, Norway, <https://www.nmbu.no/en>

Palabras clave: óxidos, magnetismo, impureza, energía de formación.

Resumen. En este trabajo hemos estudiado, mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT), el efecto de Co y Mn como dopantes -sustitucionales e intersticiales- en la superficie de ZnO polar. Se calcularon energías de formación de estas superficies dopadas, y se realizó un análisis de los cambios magnéticos que estas especies inducen. También se estudiaron los cambios geométricos producidos por estos dopantes. En cuanto a la energía de formación, para ambos dopantes, la ubicación intersticial en la primera bicapa es más favorable respecto a la sustitucional. El mayor valor de momento magnético se obtiene en Co como impureza sustitucional, mientras que intersticial para la especie Mn. Ambas especies producen un debilitamiento de los enlaces zinc – oxígenos superficiales.

Keywords: oxides, magnetism, impurity, energy of formation.

Abstract. This work presents a study, through the density functional theory (DFT), of the effect of Co and Mn as dopants -substitutional and interstitial- on the surface of polar ZnO. Formation energy, of these doped surfaces, was calculated and it is performed an analysis of the magnetic changes induced by these dopant species. Moreover, the geometric changes were studied. From the formation energy values obtained, it is observed that the interstitial location in the first bilayer is more favorable for both dopants. The highest magnetic moment values are obtained for substitutional Co and interstitial Mn. Finally, both impurities produce a weakening of the surface zinc-oxygen bonds.

1 INTRODUCCIÓN

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor, el cual cristaliza mayormente en dos estructuras, la más estable, la tipo wurzita, y en el tipo blenda de zinc, donde se requiere su síntesis a partir de un sustrato para ser estable (La Porta *et al.* 2014). El ZnO desde hace varios años es objeto de numerosos estudios, debido a sus aplicaciones en diferentes campos de interés tecnológico (Chavali *et al.* 2019; Serykh *et al.* 2020; Kaskow *et al.* 2020; Fakhari *et al.* 2019; Odoom-Wubah *et al.* 2019; Pandey *et al.* 2022; Arya *et al.* 2021).

Existen diferentes métodos que permiten sintetizar el ZnO, y dependiendo del método utilizado se ven afectadas sus propiedades fisicoquímicas (Vargas *et al.* 2021; Schaper *et al.* 2021; Rosli *et al.* 2021.). Las dos superficies de ZnO principales al eje *c*, son la superficie con oxígenos expuestos ZnO (000-1), y con Zinc expuestos ZnO (0001), ambas superficies son polares e inestables electrostáticamente (Kumar *et al.* 2021; Jacobs *et al.* 2016). Se ha demostrado su estabilización mediante mecanismos de reconstrucción de cargas, como formaciones de vacancias de oxígenos, o defectos tipo pozo (Wahl *et al.* 2016; Jacobs *et al.* 2016; Northby, 2001). Tang y colaboradores, reportaron que la superficie ZnO polar con oxígenos expuestos presenta mayor estabilidad respecto a la misma superficie terminada en zinc (Tang *et al.* 2014).

Caracterizar y entender las variables magnéticas y eléctricas, son de crucial interés para el control de propiedades fisicoquímicas de los materiales. Una opción para modificar dichas propiedades es el dopado de la misma (Pawar *et al.* 2015; Li *et al.* 2022). Particularmente, el dopado con metales de transición (MT) impulsa una mejora de las propiedades del material, ya que éstos presentan orbitales *d* parcialmente desocupados; y propicia un efecto hibridizante con los cationes del material catalítico. Así, las propiedades catalíticas de ZnO pueden ser mejoradas mediante la incorporación de impurezas de naturaleza magnética, como por ejemplo Mn, Fe y Co (Pawar *et al.* 2015; Hong *et al.* 2012; Hao *et al.* 2012; Beltrán *et al.* 2015; Li *et al.* 2022; Qamar *et al.* 2022).

Dopantes como cobalto (Co) y manganeso (Mn) en ZnO son los más utilizados actualmente. La presencia de Co mejora notablemente la estabilidad del óxido (Sanchez *et al.* 2008). Por otro lado, en la literatura se reporta al Mn como excelente dopante de ZnO, debido a que éste promueve el aporte de espines y portadores de carga, pudiendo tener aplicaciones en el área de la espintrónica (Hao *et al.* 2012; Fukumura *et al.* 1999.).

Se realiza un estudio, basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT), del efecto de MT como dopantes en la superficie polar de ZnO con oxígenos expuestos. Los MT considerados son Co y Mn. En este trabajo las impurezas se ubican en sitios intersticiales y sustitucionales al Zn. Se calculan energías de formación, momento magnético y el efecto que producen en los enlaces Zn-O.

2 METODOLOGÍA

Todos los cálculos realizados fueron -espín polarizado- implementado por el paquete VASP (Kresse *et al.* 1996; Kresse *et al.* 1993). Se utilizó el método de onda aumentada por proyector (PAW). La zona de Brillouin se muestreó utilizando una malla de puntos *k* Monkhorst-Pack de $6 \times 6 \times 1$ (Monkhorst *et al.* 1976). La energía de corte para la expansión de la onda plana fue de 400 eV. Se consideró el la corrección de Hubbard (DFT+U) para Zn, Co y Mn (Himmotoglu *et al.* 2013). Para cada especie atómica se consideraron valores de U_{eff} entre 0 y 12 eV. Los valores más apropiados encontrados para los átomos de Zn, Co y Mn fueron 7.5 eV, 4 eV y 3 eV, respectivamente. Estos valores de U_{eff} están de acuerdo con los informados en la literatura (Erhart *et al.* 2006; Custódio Silva Lemos *et al.* 2022).

Se utilizaron cuatro bicapas en el modelo de superficie ZnO (000-1) con un vacío de 15 Å. La superficie fue modelada por una supercelda con los siguientes parámetros: $a = b = 12.972$ Å y $c = 18.351$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 60^\circ$. Se dejaron relajar las dos primeras bicapas de ZnO (000-1) tanto prístina como dopada.

El ZnO fue dopado con Mn y Co al 3%. Para los dopantes de sustitución, se reemplazaron cuatro átomos de zinc por Mn o Co. En todos los casos, se probaron varias ubicaciones de Mn y Co dentro de la superficie de ZnO.

Para calcular la energía de formación (E_{for}) de ZnO dopado con X (X= Co o Mn) como impureza intersticial se utilizó la siguiente expresión:

$$E_{for} = E(\text{ZnO}+X) - [E(\text{ZnO}) + 4 \times E(X)] \quad (1)$$

donde $E(\text{ZnO}+X)$ es la energía de ZnO dopado con Mn o Co, $E(\text{ZnO})$ es la energía de ZnO prístino y $E(X)$ corresponde a la energía de Mn o Co aislado. El número 4 en la ecuación corresponde a la cantidad de átomos de la especie X incorporados. En el caso del dopante actuando como impureza sustitucional al Zn se utilizó la siguiente ecuación:

$$E_{for} = E(\text{ZnO}+X) + 4 \times E(\text{Zn}) - [E(\text{ZnO}) + 4 \times E(X)] \quad (2)$$

donde $E(\text{Zn})$ es la energía de un átomo de Zn. En esta situación se distinguen dos configuraciones, por un lado el dopante sustitucional ubicado de manera dispersa en la superficie (Sustitucional I), y ubicado de manera aglomerada (Sustitucional II). En la sección de resultados solo se reportan aquellos sistemas donde E_{for} fue favorable.

3 RESULTADOS

En la Tabla 1 se presentan los valores de energías de formación, calculadas por las Ecs. (1) y (2), para ZnO dopado con impurezas sustitucionales o intersticiales. Se puede observar para ambos dopantes, desde un punto de vista energético, que la ubicación intersticial en la primera bicapa es más favorable respecto al dopante como impureza sustitucional de Zn. Por otro lado, tanto Co como Mn tienden actuar como dopante disperso y no aglomerado. En el caso de cobalto la energía de formación para el dopante disperso es 5.5 % mayor respecto a la situación aglomerada; mientras que para manganeso esta diferencia es de 8.2 %.

Los resultados mostraron que en el caso de Co, éste se localiza en la primer bicapa de la superficie, tanto para su ubicación intersticial o sustitucional (ver Tabla 1). Sin embargo, cuando el dopante es Mn, éste se encuentra en la primer bicapa superficial cuando actúa como impureza intersticial, mientras que sustitucionalmente se presenta en la primera y segunda bicapas. Se observa una distribución plana para el Cobalto en todos los casos considerados, mientras que para el Mn depende de su cualidad sustitucional o intersticial dentro de la superficie.

La superficie ZnO (000-1) presenta un momento magnético de 1.1 μ_B . Esto se atribuye a una polarización espontánea de los oxígenos de la superficie, producida por la pérdida de simetría, respecto al *bulk*, que genera la superficie (Sanchez et al. 2008). Los dopantes considerados incrementan la polarización de espín y producen una estabilización de la superficie.

Actualmente se encuentra bajo debate el origen del magnetismo en los óxidos semiconductores inducido por el dopaje de metales de transición (Li et al. 2022; Kumar et al. 2016; Qamar et al. 2022; Shi et al. 2013). Los dopantes, Co o Mn, se caracterizan por tener

sus orbitales *s* completos y los *d* parcialmente ocupados. El cobalto posee 3 e^- desapareados, mientras que manganeso posee 5 e^- . La incorporación de cobalto como impureza intersticial presenta un incremento de 4.0 μ_B respecto a la superficie sin dopar. En el caso de Mn como impureza intersticial, el incremento del momento magnético respecto a la superficie prístina es de 19.6 μ_B . Por otro lado, el Co como impureza sustitucional produce un importante aumento en el valor del momento magnético, respecto a la superficie dopada con Co intersticialmente; un comportamiento opuesto se observa para la superficie dopada con Mn (ver Tabla 1). Se observa un mayor momento magnético cuando el Co se encuentra como dopante sustitucional; y para Mn como dopante intersticial. Este comportamiento de ZnO dopado con Co o Mn posibilitaría su uso en el área de espintrónica, donde es necesario el uso de efectos cuánticos (espín) con el magnetismo. La manipulación de espín actualmente presenta un desafío, y puede abrir una nueva oportunidad para guiar y comprender las transformaciones químicas. Recientemente se ha visto que superficies con comportamiento magnético tienen efecto en la adsorción de moléculas quirales (Naaman et al 2019).

Dopante	Tipo	Ubicación en Bicapa	E_{For} (eV)	μ (μ_B)	$\Delta\mu$ (μ_B)
Co	Intersticial	1	-17.3	5.1	4.0
	Sustitucional I	1	-12.6	16.8	15.7
	Sustitucional II	1	-11.9	15.5	14.4
Mn	Intersticial	1	-16.1	20.7	19.6
	Sustitucional I	1 y 2	-9.8	15.1	14.0
	Sustitucional II	1 y 2	-9.0	15.5	14.4

Tabla 1: Energía de Formación (E_{for}) y momento magnético (μ) para ZnO (000-1) dopada con Co y Mn. $\Delta\mu$ es la diferencia de momento magnético del sistema dopado respecto a la superficie prístina. El tipo Sustitucional corresponde al dopante reemplazando un átomo de Zn. Las notaciones I y II están asociadas a las distribuciones dispersa y aglomerada del dopante dentro de la superficie, respectivamente.

En la Figura 1 se presentan las geometrías optimizadas de las superficies ZnO (000-1) prístina y dopada intersticialmente, las cuales son más favorables desde un punto de vista energético (ver Tabla 1). Las distancias de enlace Zn-O en la superficie prístina están en acuerdo con lo reportado en la literatura (Seetawan et al. 2011; Zhou et al. 2008; Sun et al. 2013). Para los átomos de Zn y O ubicados en la primera bicapa dicho enlace es de 1.89 Å, siendo en la segunda bicapa levemente mayor (1.6 %). El fortalecimiento en los enlaces Zn-O expuestos en la superficie se atribuye a la mayor interacción de dichas especies. La incorporación de dopantes produce un debilitamiento de los enlaces Zn-O superficiales, 7.9 % en el caso de Co y 6.3 % para Mn. Esto, posiblemente, es atribuido a la interacción dopante-O, responsable además del incremento del momento magnético.

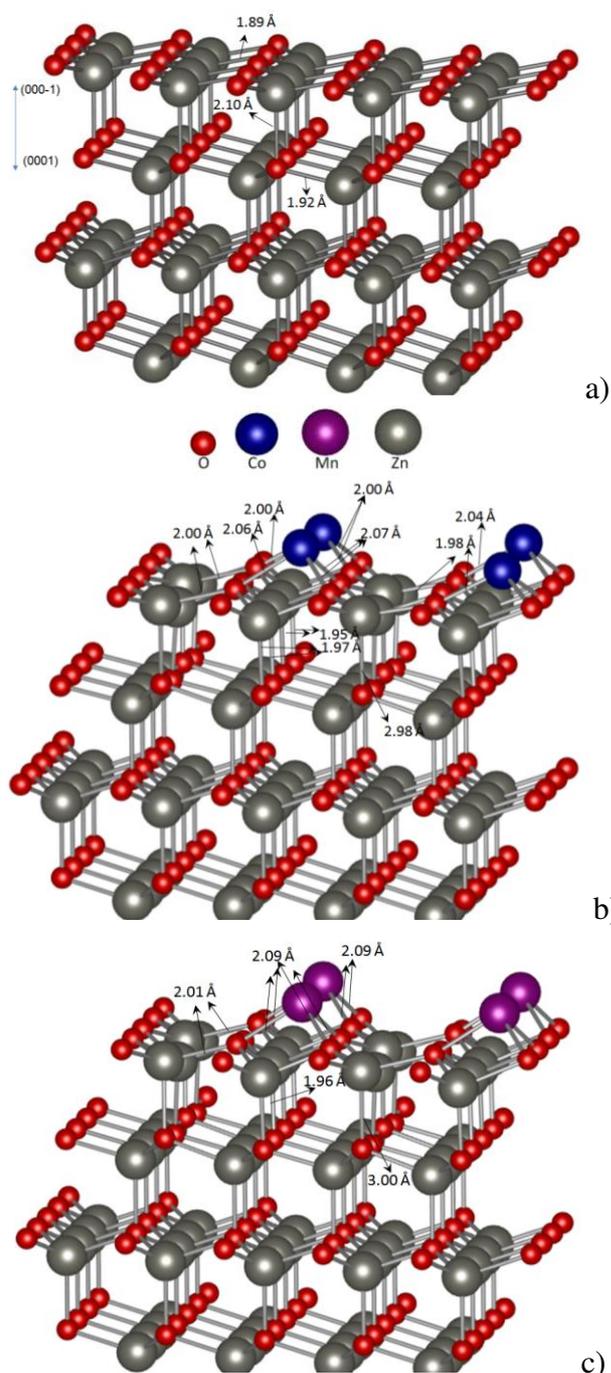


Figura 1: Optimización de las superficies a) ZnO (000-1) prístina, ZnO dopada con b) Co intersticial, c) Mn intersticial.

4 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que los dopantes Co y Mn, en la superficie polar de ZnO con oxígenos expuestos, presentan una ubicación intersticial en la primera bicapa. El cobalto, independientemente de su ubicación intersticial o sustitucional, presenta una distribución plana; sin embargo, para el caso de Mn, solo tiene ubicación plana cuando se encuentra como impureza intersticial. Por otro lado, la incorporación de dopantes produce un debilitamiento de los enlaces Zn-O superficiales.

Respecto al magnetismo, se obtuvo para ambos dopantes un importante incremento del

momento magnético. Este efecto es de importancia en diferentes áreas tecnológicas, como por ejemplo, espintrónica o catálisis. El análisis realizado sobre la superficie polar ZnO (000-1) podría ayudar a explicar la magnetización espontánea observada en otros sistemas ZnO, e.g. *film* delgados y nanoestructuras.

REFERENCIAS

- Arya, S., Mahajan, P., Mahajan, S., Khosla, A., Datt, R., Gupta, V., Young, J., and Kiran Oruganti, S., Review—Influence of Processing Parameters to Control Morphology and Optical Properties of Sol-Gel Synthesized ZnO Nanoparticles. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 10(2): 023002, 2021.
- Beltrán, J., Barrero, C., and Punnoose, A., Understanding the role of iron in the magnetism of Fe doped ZnO nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17:15284–15296, 2015
- Chavali, M. S., and Nikolova M. P., Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology. *SN Applied Sciences*, 1:607, 2019.
- Custódio Silva Lemos, S., de Lima Rezende, T., Assis, M., da Costa Romeiro, F., Alves Peixoto, D., de Oliveira Gomes, E., Marques Jacobsene, G., Teodoro, M., Ferraria Elson Longo, L., Andrés, J., and de Lima, R. Efficient Ni and Fe doping process in ZnO with enhanced photocatalytic activity: A theoretical and experimental investigation. *Materials Research Bulletin*, 152:111849, 2022.
- Erhart, P., Albe, K., and Klein, A. First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects. *Physical Review B*, 73(20), 2006.
- Fakhari, S., Jamzad, M., and Kabiri, H., Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: a comparison. *Green Chemistry Letters*, 12:19-24, 2019.
- Fukumura, T., Jin, Z., Ohtomo, A., Koinuma, H., and Kawasaki, M., An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO. *Applied Physics Letter*, 75:3366–3368, 1999.
- Hao, Y.M., Shi-Yu, L., Shao-Min, Z., Rui-Jian, Y., Gong-Yu, Z., and Ning, L., Structural, optical, and magnetic studies of manganese-doped zinc oxide hierarchical microspheres by self-assembly of nanoparticles. *Nanoscale Research Letter*, 7:100, 2012.
- Himmetoglu, B., Floris, A., de Gironcoli, S., and Cococcioni, M. Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 114(1), 14–49, 2013.
- Hong, J., Choi, J; Jang, S.S., Gu, J., Chang, Y., Wortman, G., Snyder, R.L., and Wang, Z.L., Magnetism in Dopant-Free ZnO Nanoplates. *Nano Letters*, 12: 576–581 2012.
- Jacobs, R., Zheng, B., Puchala, B., Voyles, P. M., Yankovich, A. B., and Morgan, D., Counterintuitive Reconstruction of the Polar O-Terminated ZnO Surface with Zinc Vacancies and Hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7:4483–4487, 2016.
- Kaskow, I., Sobczak, I., Ziolek, M., and Corberán, V. C., The effect of support properties on n-octanol oxidation performed on gold – silver catalysts supported on MgO, ZnO and Nb₂O₅. *Molecular Catalysis*, 482:110674, 2020.
- Kresse, G., and Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47(1), 558–561, 1993.
- Kresse, G., and Furthmüller, J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16):11169–11186, 1996.
- Kumar, P., Singh, B.K., Pal, B.N., Pandey, P.C., Correlation between structural, optical and magnetic properties of Mn-doped ZnO. *Applied Physics A*, 122:740, 2016.

- Kumar, P., Venu, P., Sandeep, K. M., Shivadas Kindalkar, V., Kote, A., and Dharmaprakash, S. M., Non-polar a-plane oriented ZnO:Al thin films for optoelectronic applications. *Physica B: Condensed Matter*, 606:412721, 2021.
- La Porta, F. A., Andre's, J., Li, M. S., Sambrano, J. R., Varela, J. A. and Longoa, E., Zinc blende versus wurtzite ZnS nanoparticles: control of the phase and optical properties by tetrabutylammonium hydroxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16:20127-20137, 2014.
- Li, Q., Zhang, M., Yuan, M., Cheng, W., Liao, B., and Ying, M., Effects of Surface Polarity on the Structure and Magnetic Properties of Co Implanted and Co-Sm Co-Implanted Polar ZnO Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14: 20247–20256, 2022.
- Li, Q., Zhang, Y., Yan, W., Zhang, M., Cheng, W., Liao, B., and Ying, M., Effects of surface polarity on the structure and magnetic properties of Co implanted polar ZnO wafers. *Scripta Materialia*, 220:114923, 2022.
- Monkhorst, H. J., and Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188–5192, (1976).
- Naaman, R., Paltiel, Y. and Waldeck, D.H. Chiral molecules and the electron spin. *Nature Reviews Chemistry*, 3:250–260, 2019.
- Northby, J. A., Experimental studies of helium droplets. *The Journal of Chemical Physics*, 115:10065-10077, 2001.
- Odoom-Wubah, T., Li, Q., Wang, Q., Rukhsana Usha, M. Z., Huang, J., & Li, Q. Template-free synthesis of carbon self-doped ZnO superstructures as efficient support for ultra-fine Pd nanoparticles and their catalytic activity towards benzene oxidation. *Molecular Catalysis*, 469, 118–130, 2019.
- Pawar, R.C., Choi, D.-H., Lee, J.-S., and Lee, C.S., Formation of polar surfaces in microstructured ZnO by doping with Cu and applications in photocatalysis using visible light. *Materials Chemistry and Physics*, 151:167–180, 2015.
- Pandey, A., Muhamed Shafeeq, M., Muchhala, D. and Mondal, D. P., Doped zinc oxide nanoceramics for the enhancement of optoelectronic properties. *Advances in Applied Ceramics*, 147–165, 2022.
- Qamar, M. A., Javed, M, and Shahid, S., Designing and investigation of enhanced photocatalytic and antibacterial properties of 3d (Fe, Co, Ni, Mn and Cr) metal-doped zinc oxide nanoparticles, *Optical Materials*, 126: 112211, 2022.
- Rosli, N., Halim, M. M. , Hashim, M. R. , Effect of CBD growth times on the ZnO microrods prepared on macroporous silicon. *Applied Physics A*, 127:712, 2021.
- Sanchez, N., Gallego, S., and Muñoz, M.C., Magnetic States at the Oxygen Surfaces of ZnO and Co-Doped ZnO. *Physical Review Letters*, 101:067206, 2008.
- Schaper, N., Alameri, D., Kim, Y., Thomas, B., McCormack, K., Chan, M., Divan, R., Gosztola, D.J., Liu, Y., Kuljanishvili, I., Controlled Fabrication of Quality ZnO NWs/CNTs and ZnO NWs/Gr Heterostructures via Direct Two-Step CVD Method. *Nanomaterials*, 11:1836, 2021.
- Seetawan, U., Jugsujinda, S., Seetawan, T., A. Ratchasin, C., Euvananont, C., Junin, C., Thanachayanont, P., Chainaronk,. Effect of Calcinations Temperature on Crystallography and Nanoparticles in ZnO Disk. *SN Applied Sciences*. 02 (09) 1302–1306, 2011.
- Serykh , A. I., and Agafonov ,Y. A., On the nature of active sites in alumina-supported zinc propane dehydrogenation. *catalysts. Molecular Catalysis*, 493:111055, 2020.
- Shi, S.; Yang, Y., Xu, J., Li, L., Zhang, X., Hu, G.-H., and Dang, Z.-M., Structural, optical and magnetic properties of Co-doped ZnO nanorods prepared by hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 576:59–65, 2013.

- Sun, K., Su, H.-Y., and Li, W.-X. , Stability of polar ZnO surfaces studied by pair potential method and local energy density method. *Theoretical Chemistry Accounts*, 133:1427, 2013.
- Tang, C., Spencer, M.J.S., and Barnard, A.S., Activity of ZnO polar surfaces: an insight from surface energies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16:22139–22144, 2014.
- Vargas, M. A., Rivera-Muñoz, E. M., Diosa, J. E., Mosquera, E. E., Rodríguez-Páez, J. E., Nanoparticles of ZnO and Mg-doped ZnO: Synthesis, characterization and efficient removal of methyl orange (MO) from aqueous solution. *Ceramics International*, 47:15668–15681, 2021.
- Wahl, R., Lauritsen, J. V., Besenbacher, F., and Kresse, G., Stabilization mechanism for the polar ZnO(0001⁻)-O surface. *Physical Review B*, 87:085313, 2016.
- Zhou, C., and Kang, J., Electronic structures of ZnO(0001)-Zn and (000-1)-O polar surfaces. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 19:229–233, 2008.