

А.Б.Усеинов, А.Т.Акилбеков, А.К.Даулетбекова  
Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана  
(E-mail: useinov\_85@mail.ru)

## Адсорбция водорода на $(1\bar{1}00)$ и $(11\bar{2}0)$ поверхности ZnO: *ab initio* расчеты

В статье проведены *ab initio* расчеты адсорбции водорода на неполярных  $(1\bar{1}00)$  и  $(11\bar{2}0)$  поверхностях. Показано, что  $(1\bar{1}00)$  поверхность является более стабильной, чем  $(11\bar{2}0)$ . Адсорбция водорода как на  $(1\bar{1}00)$ , так и на  $(11\bar{2}0)$  энергетически выгодна над поверхностными ионами кислорода. За счет вклада дефектных уровней в зоне проводимости возникает металлизация этих поверхностей. Полученные результаты лежат в хорошем согласии с наблюдаемыми экспериментальными данными.

*Ключевые слова:* *ab initio* расчеты, адсорбция водорода на поверхности ZnO, металлизация.

### Введение

Уникальное атомарное и электронное строение монокристаллического оксида цинка (ZnO) открывает возможность его применения в LED-дисплеях, тонких прозрачных проводящих пленках, лазерных и ультрафиолетовых светодиодах [1–5]. Между тем широкое использование электрохимических свойств различных поверхностей ZnO в катализе химических реакций (синтеза метанола), газосенсорных системах, процессах гидрирования и дегидрирования привлекло к крупномасштабным атомистическим исследованиям их геометрической структуры, энергетики и электронного строения.

Ранее считалось, что источником электронной проводимости в ZnO являются собственные дефекты в кристаллической структуре, такие как вакансии кислорода ( $V_O$ ) и междоузельный цинк ( $V_{Zn}$ ) [6, 7]. Однако последующие расчеты из первых принципов показали, что эти дефекты не могут играть существенной роли в проводимости электронов, так как энергия создания  $V_{Zn}$  оказалась очень высокой, а  $V_O$  является глубоким донором. С другой стороны, известно, что на атомные и электронные свойства ZnO сильно влияет примесь атомарного водорода (H). Первые исследования примеси водорода в ZnO были в основном сфокусированы на изучении водорода внутри объема ZnO, где показано, что атомарный водород довольно легко проникает в кристалл ZnO с энергией миграции  $\sim 0,12 \div 0,17$  эВ [8], а также характеризуется как мелкий донор с энергией ионизации 30–60 мэВ [5, 9, 10]. Отсюда следует, что наличие в структуре ZnO примесного водорода хорошо объясняет его собственную электронную проводимость.

Несмотря на широкое исследование влияния водорода на атомное и электронное строение ZnO в объеме, остается неясным вопрос роли водорода на поверхности ZnO. Ранее для описания взаимодействия водорода с  $(10\bar{1}0)$  поверхностью ZnO была проделана серия квантово-химических расчетов [11–13]. Несмотря на различия в используемых методиках, из этих расчетов можно сделать некоторые общие заключения. Так же как и в объеме, атом водорода на поверхности является мелким донором, передавая поверхности часть электронного заряда ( $0.16e$  при заполнении всех ионов O [11]). За счет трансферта заряда происходит «искривление» энергетических зон вблизи поверхности кристалла, при этом часть переданных электронов занимает свободные  $4s$  состояния иона Zn. Последнее называется «металлизацией» поверхности. Однако стоит отметить, что использованные методы имеют существенные известные недостатки по воспроизведению зонной структуры [14] и поэтому могут сильно исказить степень влияния примеси водорода. Несмотря на это, полученные результаты находятся в хорошем согласии с результатами недавно проведенных экспериментальных работ [15, 16]. Аналогичный эффект металлизации наблюдается при адсорбции водорода на поверхности  $SrTiO_3$  [17].

В настоящей работе представлены *ab initio* расчеты адсорбции атомарного водорода на неполярных  $(1\bar{1}00)$  и  $(11\bar{2}0)$  поверхностях ZnO, которые, как показывают расчеты, имеют приблизительно равную низкую поверхностную энергию в сравнении с другими неполярными и полярными низкоиндексными поверхностями (табл. 1) [18, 19]. Таким образом, можно сказать, что неполярные поверхности доминируют как в монокристаллической, так и наноструктурной морфологии ZnO.

Поверхностная энергия  $E_s$  (Дж/м<sup>2</sup>) для  $(1\bar{1}00)$  и  $(11\bar{2}0)$  поверхностей ZnO

Число слоев	PBE0		Число слоев	B3LYP [26]	
	$(1\bar{1}00)$	$(11\bar{2}0)$		$(1\bar{1}00)$	$(11\bar{2}0)$
5	1,16	1,37	8	1,4	1,4
7	1,16	1,37	10	1,4	1,4
9	1,16	1,37	12	1,3	1,4
11	1,16	1,37	14	1,3	1,4

Электронная энергетика анализируется в терминах полной плотности состояния и в проекции на атомные орбитали. Для полученных результатов дается сравнительный анализ распределения заряда, энергетика поверхности и адсорбции водорода и релаксации кристаллической структуры с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными. Основными рассматриваемыми вопросами в работе стали: 1) энергетически наиболее выгодная позиция атома водорода на поверхности; 2) природа химической связи адсорбированного атома водорода; 3) перераспределение заряда между адсорбированным водородом и поверхностью ZnO.

#### Модель и метод расчета

Для моделирования адсорбции водорода на  $(1\bar{1}00)$  и  $(11\bar{2}0)$  поверхностях ZnO была выбрана модель плиты (от англ. *slab*) конечной толщины по оси  $z$  и расширенной  $(2 \times 2)$  по осям  $x$  и  $y$  с периодически распределенным атомом водорода на поверхности (рис. 1).

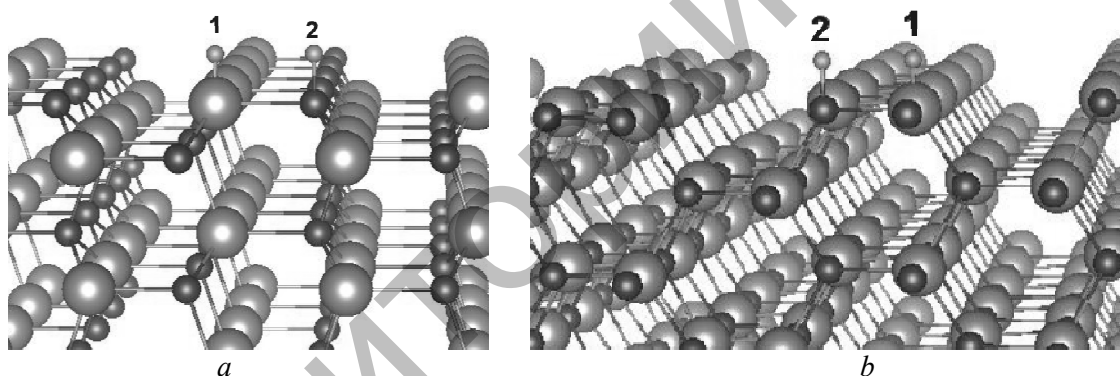


Рисунок 1. Модели нерелаксированных атомарных плит с поверхностями  $(1\bar{1}00)$  (a) и  $(11\bar{2}0)$  (b) и схема расположения атома водорода

Мы рассмотрели две позиции адсорбированного атома H: над поверхностным атомом Zn(1), O(2), как показано на рисунке 1a, b. При этом была проведена серия расчетов для каждой конфигурации с концентрацией примеси водорода 50 % (1/2 ML) и 100 % (1ML).

Энергия адсорбции водорода определялась по следующей формуле:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{tot}}^{\text{ZnO}} + E_{\text{tot}}^{\text{H}} - E_{\text{tot}}^{\text{H/ZnO}}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{tot}}^{\text{H/ZnO}}$  — полная энергия плиты с адсорбированным атомом H;  $E_{\text{tot}}^{\text{ZnO}}$  — полная энергия чистой плиты и  $E_{\text{tot}}^{\text{H}}$  — полная энергия изолированного атома H в основном состоянии. Из (1) следует, что адсорбция энергетически выгодна в том случае, когда энергия адсорбции  $E_{\text{ads}}$  положительна.

Для решения задачи перераспределения заряда, энергетика поверхности были выполнены *ab initio* расчеты в приближении линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) с использованием нелокального обменно-корреляционного гибридного функционала Пердью-Бюрке-Эрнзерхофа (PBE0) [20]. Все расчеты выполнены в программе *CRYSTAL2009* [21]. Для описания атомных орбиталей неприводимых атомов были выбраны следующие базисные наборы локализованных функций типа Гаусса: 8-411d1G для кислорода, 86-411d31G для цинка [22] и 3-1p1G [23] для атома водорода. В расчетах самосогласования (SCF) для кулоновского перекрытия, кулоновского проникновения, обменного перекрытия, первого и второго обменного псевдоперекрытия были выбраны пределы точности  $10^{-7}$ ,

$10^{-7}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-14}$ . Эффективные заряды атомов на чистой поверхности и с примесью были рассчитаны с помощью анализа Малликена. Интегрирование зоны Бриллюэна обратного пространства выполнено с сеткой Пэка-Монхорста —  $8 \times 8 \times 1$ .

Далее были рассчитаны свойства идеальной структуры ZnO в объеме, которые дали достоверные данные в сравнении с их экспериментальными значениями (табл. 2). Оптимизированные параметры  $a$  и  $c$  были немного переоценены ( $\approx 1\%$ ). Как показано в таблице 3, применение двух гибридных функционалов (PBE0 и B3LYP) в расчетах запрещенной зоны дают ошибку  $\approx 3,6\%$ , которая гораздо меньше, чем в предыдущих расчетах, основанных на приближении обобщенных градиентов (GGA)  $\approx 21,5\%$  ( $E_g = 0,74$  эВ [14]). Рассчитанные эффективные заряды атомов Zn и O показали значительную ковалентную составляющую в химической связи между атомами Zn и O ( $\pm 1e$ ).

Таблица 2

Эффективные заряды  $q_{eff}(e)$  атомов Zn и O на  $(1\bar{1}00)$  и  $(11\bar{2}0)$  поверхностях ZnO

Число слоев	$(1\bar{1}00)$				$(11\bar{2}0)$			
	5	7	9	11	5	7	9	11
1 слой (Zn)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,89	0,9	0,9	0,9
2 слой (Zn)	0,93	0,92	0,92	0,92	0,95	0,95	0,95	0,95
Центр. слой (Zn)	0,91	0,97	0,97	0,97	0,95	0,96	0,96	0,96
1 слой (O)	-0,83	-0,82	-0,82	-0,82	-0,86	-0,86	-0,86	-0,85
2 слой (O)	-0,98	-0,96	-0,96	-0,96	-0,98	-0,98	-0,98	-0,98
Центр. слой (O)	-0,95	-0,96	-0,96	-0,96	-0,96	-0,96	-0,96	-0,96

Таблица 3

Оптимизированные параметры решетки  $a$  и  $c$ , внешний безразмерный параметр  $u$ , значения эффективных зарядов  $q_{eff}$  и значение запрещенной зоны  $E_g$

	PBE0	B3LYP [9]	Expt [25]
$a$ , Å	3,26 (3,257)	3,278	3,242
$c$ , Å	5,22 (5,223)	5,287	5,187
$u$	0,382	—	0,382
$q_{eff}(Zn, O), e$	$\pm 1,0$	—	—
$E_g, eV$	3,57 (3,18)	3,38	3,44 [1]

Примечание. В скобках даны результаты расчетов с помощью метода плоских волн [24].

### Результаты и их анализ

#### 1) Бездефектные $(1\bar{1}00)$ и $(11\bar{2}0)$ поверхности ZnO

Для выяснения процесса стабилизации неполярных поверхностей в зависимости от количества атомарных слоев, входящих в плиту, рассчитана поверхностная энергия неполярных поверхностей ZnO (табл. 1). В результате расчета получено хорошее согласие с предыдущими гибридными DFT расчетами. Для обеих поверхностей с увеличением количества слоев наблюдается медленное уменьшение поверхностной энергии, и, как показывают расчеты,  $(1\bar{1}00)$  поверхность более стабильна, чем  $(11\bar{2}0)$ . Тестовые расчеты, проведенные для атомарных плит с  $(11\bar{2}0)$  поверхностью с большим количеством слоев, показали, что поверхностная энергия не изменяется от количества слоев в плите.

В таблице 2 приведены результаты расчетов распределения эффективных атомных зарядов атомов Zn и O на первой и второй плоскостях атомарной плиты в зависимости от количества плоскостей (слоев), входящих в атомарную плиту. Видно, что распределение эффективного атомного заряда для обеих поверхностей приблизительно одинаково. Для атомов Zn и O на второй атомарной плоскости в 5-слойной атомарной плите с поверхностью  $(1\bar{1}00)$  заряд несколько больше, чем на первой и в центральной плоскостях. С дальнейшим ростом количества слоев асимметричность распределения заряда исчезает (табл. 2). Меньшее значение эффективного заряда атомов на поверхности также показывает, что в химической связи поверхностных ионов имеется значительный ковалентный вклад.

2) Адсорбция водорода на (1 $\bar{1}00$ ) поверхности ZnO

Для моделирования адсорбции водорода на (1 $\bar{1}00$ ) поверхности ZnO была выбрана модель шестислойной плиты. С целью сокращения времени вычислений была проведена частичная оптимизация геометрии, в которой была выполнена релаксация трех верхних слоев атомарной плиты.

Для двух возможных положений атома водорода на поверхности (1 $\bar{1}00$ ), показанных на рисунке 1а, была рассчитана энергия адсорбции (табл. 4), из которой видно, что наиболее энергетически выгодным расположением атома H является позиция над поверхностными ионами O ( $E_{\text{ads}} = 3,6$  эВ).

Т а б л и ц а 4

Энергия адсорбции  $E_{\text{ads}}$  (eV) атома H в различных положениях (рис. 1а), эффективные заряды поверхностных ионов  $q_{\text{eff}}$  (e), их вертикальные смещения  $\Delta z$  (Å), а также расстояния  $d$  (Å) между адсорбированным атомом H и поверхностными ионами

Концентрация	50 %	50 %	100 %	100 %
Позиция	Zn	O	Zn	O
$E_{\text{ads}}$	-3,91	3,62	- <sup>a</sup>	4,0
$q_{\text{eff}}$	0,88	-0,75	- <sup>a</sup>	-0,73
$\Delta z$	0,2	0,0	- <sup>a</sup>	-0,05
$d_{\text{Zn(O)-H}}$	1,6	0,97	- <sup>a</sup>	0,97

Примечание. <sup>a</sup> — нет сходимости.

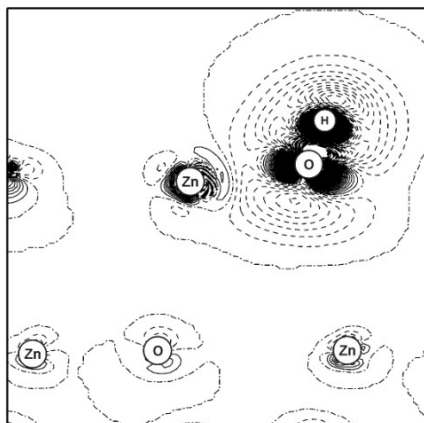
Однако если атомы водорода перед адсорбцией были получены путем диссоциации молекулярного водорода (H<sub>2</sub>), энергия адсорбции с таким состоянием будет меньше, чем указанная в таблице 4 на половину энергии связи молекулы H<sub>2</sub>. Это означает, что энергетически выгодной остается только позиция над поверхностными атомами O ( $E_{\text{ads}} = 2,5$  эВ), в то время как другие возможные конфигурации, и особенно позиции над поверхностными атомами Zn, остаются энергетически неблагоприятными. Таким образом, в дальнейшем здесь приводятся результаты только по адсорбции H над поверхностными ионами O.

Увеличение концентрации с 50 % (1/2 монослоя (ML)) до 100 % (1ML) атомарного H над поверхностными атомами O приводит к увеличению энергии адсорбции от 3,6 до 4 эВ, в то время как его адсорбция над атомами Zn не наблюдается. Таким образом, адсорбция водорода над поверхностными ионами O остается всегда энергетически предпочтительней, что лежит в полном согласии с результатами высокоразрешающей спектроскопии энергетических потерь электронов (HREELS) [19, 25, 27].

В таблице 4 показаны также вертикальные смещения атомов Zn и O на поверхности (1 $\bar{1}00$ ) при адсорбции водорода. Сравнительный анализ смещения ионов на чистой бездефектной поверхности показывает, что ионы O лежат выше, чем ионы Zn. Результаты дифракции низкоэнергетических электронов (LEED) для поверхности (10 $\bar{1}0$ ) [28] дают аналогичную картину релаксации: -0,05 Å (O) и -0,45 Å (Zn).

Длина химической связи между атомом водорода и ионом O  $d(\text{O-H}) = 0,96$  Å значительно короче, чем в объеме (0,972 Å), а заселенность связи 0,215e, что значительно больше, чем в объеме (0,13e). Такое же сильное взаимодействие между атомом H и атомом O поверхности, как и в случае объемного ZnO, наблюдается на карте разностной электронной плотности (рис. 2). Увеличение концентрации покрытия примеси водорода приводит к ослаблению O-H-связей; при 50 % покрытия ионов O заселенность связи становится  $\approx 0,13e$ , в то время как при 100 % уже 0,074e. Эффективный заряд иона O уменьшается с ростом концентрации водорода. Длина химической связи между водородом и поверхностным ионом Zn очень большая, что указывает на нестабильность такой конфигурации.

Рассчитанные энергии релаксации для (1 $\bar{1}00$ ) поверхности с примесью H (0,35 Дж/м<sup>2</sup>) находятся в полном согласии с теоретическим предсказанием [29] — адсорбция H приводит к снижению поверхностной энергии (для идеальной поверхности получено 0,73 Дж/м<sup>2</sup>). Плотность состояния для различных положений атома H показала, что для позиций H над атомами Zn не приводит к возникновению дефектных уровней в запрещенной зоне, тогда как H над O характеризуется как мелкий донор (рис. 3), как и в случае объемного ZnO. При 50 %-ном покрытии адсорбированный H показывает плотность состояний (в диапазоне перекрытия нижней части зоны проводимости) значительно большую по амплитуде, чем в объеме, тем самым, переводя тонкие пленки ZnO в проводящее состояние (металлизация).



Сплошная и пунктирная линии — соответственно положительная (избыток) и отрицательная (недостаток) электронная плотность. Инкремент изолиний составляет  $0.001e$  в интервале от  $-0,1e$  до  $0,1e$

Рисунок 2. Карта разностной электронной плотности для атома H, адсорбированного над атомом O на  $(1\bar{1}00)$  поверхности ZnO

### 3) Адсорбция водорода на $(11\bar{2}0)$ поверхности ZnO

Аналогичные расчеты были проделаны для неполярной  $(11\bar{2}0)$  поверхности ZnO. Для моделирования адсорбции водорода на  $(11\bar{2}0)$  поверхности ZnO была выбрана модель 5-слойной плиты, для которой была проведена полная атомарная релаксация.

Результаты расчетов представлены в таблице 5. Как и в случае с  $(1\bar{1}00)$  поверхностью, наиболее выгодной позицией атома водорода является позиция над атомом O (1 эВ). Если учесть, что атомы водорода перед адсорбцией были получены путем диссоциации молекулярного водорода ( $H_2$ ), энергия адсорбции с таким состоянием будет меньше, чем указанная в таблице 5 на половину энергии связи молекулы  $H_2$ . Это означает, что энергетически выгодной позицией остается только позиция над поверхностными атомами O ( $E_{ads} = 2$  эВ), в то время как другие возможные конфигурации, и особенно позиции над поверхностными атомами Zn, остаются неблагоприятными.

Увеличение концентрации водорода с 1/2ML до 1ML над поверхностными атомами O приводит к увеличению энергии адсорбции от 1,2 до 1,76 эВ, в то время как его адсорбция над атомами Zn становится еще более неблагоприятной.

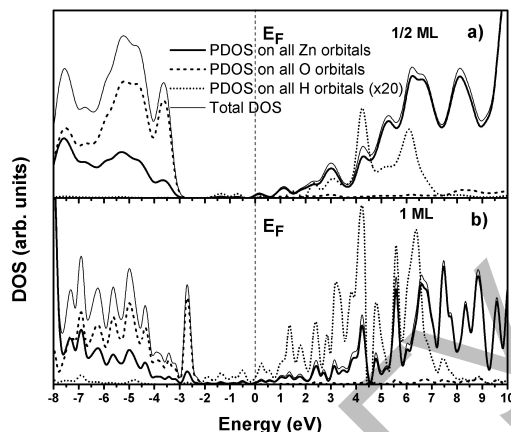
Таблица 5

Энергия адсорбции  $E_{ads}$  (эВ) атома H в различных положениях (рис. 1b), эффективные заряды поверхностных ионов  $q_{eff}$  (e), их вертикальные смещения  $\Delta z$  (Å), а также расстояния  $d$  (Å) между адсорбированным атомом H и поверхностными ионами

Концентрация	50 %	50 %	100 %	100 %
Позиция	Zn	O	Zn	O
$E_{ads}$	-0,21	1,2	- <sup>a</sup>	2,32
$q_{eff}$	0,82	-0,73	-	-0,76
$\Delta z$	0,4	0,03	-	0,04
$d_{Zn(O)-H}$	1,68	0,97	-	0,96

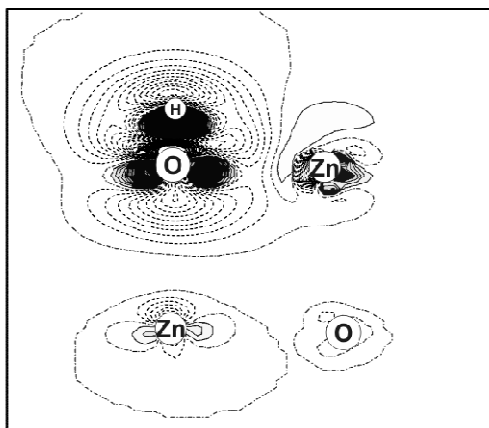
Примечание. <sup>a</sup> — нет сходимости.

Анализ плотности состояния (рис. 4) показал, что адсорбция приводит к возникновению дефектного уровня в зоне проводимости. При полном покрытии поверхностных атомов кислорода запрещенная зона почти полностью исчезает, тем самым эффективно создаются условия металлизации поверхности.



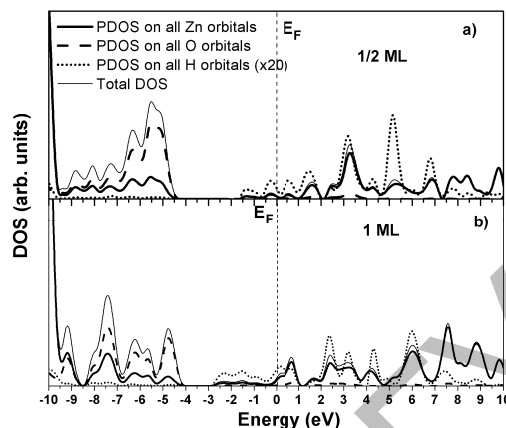
$E_F$  — уровень Ферми. PDOS атома водорода увеличен в 20 раз и все PDOS выше уровня Ферми увеличены в 2 раза

Рисунок 3. Плотность состояния, спроектированная на все орбитали атомов Zn, O, и H (PDOSs), и полная плотность состояния (Total DOS)



Сплошная и пунктирная линии — соответственно положительная (избыток) и отрицательная (недостаток) электронная плотность. Инкремент изолиний составляет  $0,002e$  в интервале от  $-0,1e$  до  $0,1e$

Рисунок 4. Карты разностной электронной плотности для атома H, адсорбированного над атомом O на  $(1\bar{1}\bar{2}0)$  поверхности ZnO



$E_F$  — уровень Ферми. PDOS атома водорода увеличен в 20 раз

Рисунок 5. Плотность состояния, спроектированная на все орбитали атомов Zn, O, и H (PDOSs), и полная плотность состояния (Total DOS)

После структурной релаксации между атомом водорода и атомом кислорода образуется химическая связь с длиной  $d = 0,975$  (1/2 ML). В случае 1 ML покрытия водородом расстояние становится равным  $d = 0,968$ . Адсорбция водорода приводит к перераспределению электронного заряда на ближайших атомах и их связях. Замечено, что адсорбция водорода над поверхностными атомами кислорода приводит к обеднению его связи с ближайшим атомом цинка ( $\sim 0,1e$ ). Эффективный заряд атома водорода  $q_{\text{eff}} = +0,16e$ , т.е. при адсорбции водород отдает часть электронного заряда ближайшим атомам ZnO.

#### Выводы

В результате *ab initio* расчетов с применением гибридных методов теории функционала плотности (DFT) были получены структурные и электронные свойства ZnO с примесью атомарного водорода на  $(1\bar{1}00)$  и  $(1\bar{1}\bar{2}0)$  поверхностях ZnO. Анализ электронной структуры для этих поверхностей показал, что адсорбция водорода приводит к металлизации этих поверхностей. Как показано в [6], оптические переходные уровни лежат вблизи дна зоны проводимости, для 108-атомной суперячейки переходный уровень лежит на  $0,38$  эВ ниже дна зоны проводимости. В случае  $(1\bar{1}00)$  поверхности влияние атома водорода на электронную структуру поверхности аналогично, как и в случае объема, но при этом выше по амплитуде. Из расчетов ширины запрещенной зоны следует, что энергия ионизации составляет  $\sim 1$  эВ. Адсорбция водорода приводит к перераспределению заряда на ближайших поверхностных ионах, а также вносит вклад в анизотропию заселенности ионной связи. Делокализация заряда, в свою очередь, приводит к смещению ионов из регулярных позиций, причем с понижением концентрации примеси смещение соседних ионов также уменьшается.

Расчеты энергии адсорбции атома водорода показали, что с понижением концентрации энергии адсорбции также уменьшается. Это говорит о том, что при низкой концентрации водород слабо связывается с кристаллической структурой кристалла ZnO, хотя необходимо отметить, что здесь не было учтено дефект-дефектное взаимодействие. Оценка энергии адсорбции атома водорода как на  $(1\bar{1}00)$ , так и на  $(1\bar{1}\bar{2}0)$  поверхности показала, что адсорбция энергетически наиболее выгодна в позиции над поверхностными ионами кислорода.

#### Список литературы

- 1 Reynolds D.C., Look D.C., Jorgai B. Valence-band ordering in ZnO // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 60. — P. 2340–2344.
- 2 Sorokin A.V., Zhukovskii Yu.F., Purans J., Kotomin E.A. The effect of Zn vacancies and Ga dopants on the electronic structure of ZnO: *Ab initio* simulations // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. — 2012. — Vol. 38. — P. 12–15.

- 3 Qifeng Zhang, Christopher S. Dandeneau, Xiaoyuan Zhou, Guozhong Cao. ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells // *Adv. Mater.* — 2009. — Vol. 21. — P. 4087–4108.
- 4 McCluskey M.D., Jokela S.J. Defects in ZnO // *Journal of Applied Physics.* — 2009. — Vol. 106. — P. 71–101.
- 5 Anderson Janotti, Chris G. Van de Walle. Native point defects in ZnO // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 76. — P. 165–202.
- 6 Look D.C., Farlow G.C., Pakpoom Reunchan, Sukit Limpijumnong, Zhang S.B., Nordlund K. Evidence for Native-Defect Donors in n-type ZnO // *Phys. Rev. Letters.* — 2005. — Vol. 95. — P. 225–502.
- 7 Wardle M.G., Goss J.P., Briddon P.R. Theory of Li in ZnO: A limitation for Li-based p-type doping // *Phys. Rev. B.* — 2005. — Vol. 71. — P. 155–205.
- 8 Ip K. et al. Hydrogen incorporation and diffusivity in plasma-exposed bulk ZnO // *Appl. Phys. Letters.* — 2003. — Vol. 82. — P. 385.
- 9 Gallino F., Pacchioni G., Di Valentin C. Transition levels of defect centers in ZnO by hybrid functionals and localized basis set approach // *J. Chem. Phys.* — 2010. — Vol. 133. — P. 144–512.
- 10 Mao-Hua Du, Koushik Biswas. Anionic and hidden hydrogen in ZnO // *Phys. Rev. Letters.* — 2011. — Vol. 106. — P. 115–502.
- 11 Zapol P., Jaffe J.B., Hess A.C. Ab initio study of hydrogen adsorption on the ZnO (101̄0) surface // *Surface Science.* — 1999. — Vol. 422. — P. 1–7.
- 12 Calzolarli Arrigo, Catellani Alessandra. Water Adsorption on Nonpolar ZnO(101̄0) Surface: A Microscopic Understanding // *J. Phys. Chem. C.* — 2009. — Vol. 113. — P. 2896–20902.
- 13 Wang C., Zhou G., Li J., Yan B., Duan W. Hydrogen-induced metallization of zinc oxide (21̄10) surface and nanowires: The effect of curvature // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 77. — P. 245303–245309.
- 14 Meyer B., Marx D. Density functional study of the structure and stability of ZnO surfaces // *Phys. Rev. B.* — 2003. — Vol. 67. — P. 035403.
- 15 Ozawa K., Mase K. Metallization of ZnO (101̄0) surface induced by adsorption of hydrogen, methanol, and water // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 81. — P. 205322.
- 16 Jung-Dae Kwon, Jae-Won Lee, Kee-Seok Nam, Dong-Ho Kim, Yongsoo Jeong, Se-Hun Kwon, Jin-Seong Park. The impact on in-situ-hydrogen-plasma treatment for zinc oxide plasma enhanced atomic layer deposition // *Current Applied Physics.* — 2012. — Vol. 12. — P. 134-S138
- 17 D'Angelo M., Yukawa R., Ozawa K., Yamamoto S., Hirahara T., Hasegawa S., Silly M.G., Sirotti E., Matsuda I. Hydrogen induced metallization of SrTiO<sub>3</sub> // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Vol. 108. — P. 116802.
- 18 Chris G. Van de Walle. Hydrogen causing in ZnO // *Phys. Rev. Letters.* — 2000. — Vol. 85(5). — P. 1012–1015.
- 19 Wang Y., Meyer B., Yin X., Kunat M., Langenberg D., Traeger F., Birkner A., Woll Ch. Hydrogen Induced Metallicity on the ZnO (101̄0) Surface // *Phys. Rev. Letters.* — 2005. — Vol. 95. — P. 266104.
- 20 Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *J. Chem. Phys.* — 1996. — Vol. 105. — P. 9982.
- 21 Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civalieri B., Doll K., Harrison N.M., Bush I.J., D'Arco P., Llunell M. 2009 CRYSTAL09 User's Manual. — University of Torino, Italy. URL: <http://www.crystal.unito.it>
- 22 Jaffe J.E., Hess A.C. Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at night pressure // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 48. — P. 7903.
- 23 Gatti C., Saunders V.R., Roetti C. Crystal-field effects on the topological properties of the electron-density in molecular-crystals — the case of urea // *J. Chem. Phys.* — 1994. — Vol. 101. — P. 10686.
- 24 Oba F., Togo A., Tanaka I., Paier J., Kresse G. Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 77. — P. 245202.
- 25 Albertsson J., Abrahams S.C., Kvikic A. Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in ZnO // *Acta Crystallogr. B.* — 1989. — Vol. B45(1). — P. 34–40.
- 26 Marana N.L., Longo V.M., Longo E., Martins J.B.L., Sambrano J.R. Electronic and Structural Properties of the (101̄0) and (112̄0) ZnO Surfaces // *J. Phys. Chem. A.* — 2008. — Vol. 112. — P. 8958–8963.
- 27 Staemmler V. et al. Stabilization of Polar ZnO Surfaces: Validating Microscopic Models by Using CO as a Probe Molecule // *Phys. Rev. Letters.* — 2003. — Vol. 90. — P. 106102.
- 28 Woll Ch. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces // *Progr. Surf. Science.* — 2007. — Vol. 82. — P. 55.
- 29 Siao Y.I., Liu P.L., Wu Y.T. Ab initio Study of Atomic Hydrogen on ZnO Surfaces // *Appl. Phys. Express.* — 2011. — Vol. 4. — P. 125601.

А.Б.Үсейінов, А.Т.Ақылбеков, А.К.Даулетбекова

**(1 $\bar{1}00$ ) және (11 $\bar{2}0$ ) ZnO беттеріндегі сутегінің адсорбциясы:  
*ab initio* есептеулер**

Мақалада сутегінің полярлы емес (1 $\bar{1}00$ ) және (11 $\bar{2}0$ ) беттерінің адсорбциясына *ab initio* есебі жүргізілген. (1 $\bar{1}00$ ) бетінің, (11 $\bar{2}0$ ) бетіне қарағанда, өте тұрақты болып табылатындығы көрсетілген. Сутегі адсорбциясында (1 $\bar{1}00$ ) беті және сол сияқты (11 $\bar{2}0$ ) беті де жоғарғы деңгейде орналасқан оттегі атомдары үстінен энергетикалық тиімді болып табылады. Өткізгіштік зонасында ақаулардың деңгейлері есебінен бұл беттердің металдануы басталады. Алынған қорытындылар және бақылау эксперименттік нәтижелердің арасында жақсы сәйкестік байқалады.

A.B.Usseinov, A.T.Akilbekov, A.K.Dauletbekova

**Hydrogen adsorption on (1 $\bar{1}00$ ) and (11 $\bar{2}0$ ) surfaces of ZnO:  
*ab initio* calculations**

In the present work the *ab initio* calculations have been performed for hydrogen adsorption on non-polar (1 $\bar{1}00$ ) and (11 $\bar{2}0$ ) surfaces. It is shown that the (1 $\bar{1}00$ ) surface is more stable than (11 $\bar{2}0$ ). It is shown that hydrogen adsorption atop surface oxygen atoms on the (1 $\bar{1}00$ ) as well as on the (11 $\bar{2}0$ ) surfaces is energetically favorable. Hydrogen adsorption reduces the surface energy. Surface hydrogen atoms are very shallow donors, thus, contributing to the electronic conductivity and ZnO metallization. The results are in good agreement with the observed experimental data.

Сведения об авторах

**Усейінов А.Б.** — старший преподаватель, Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, Астана.

**Ақилбеков А.Т.** — декан физико-технического факультета доктор физико-математических наук, профессор, Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, Астана.

**Даулетбекова А.К.** — кандидат физико-математических наук, доцент, Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, Астана.

Information about authors

**Usseinov A.B.** — Lecturer, Eurasian National University named after L.N.Gumilev, Astana.

**Akilbekov A.T.** — Dean of Physical-Technical faculty, Doctor of physical-mathematical sciences, Professor, Eurasian National University named after L.N.Gumilev, Astana.

**Dauletbekova A.K.** — Candidate of physical-mathematical sciences, Docent, Eurasian National University named after L.N.Gumilev, Astana.