
КОНДЕНСАЦИЯ ЛАНҒАН КҮЙДІҢ ФИЗИКАСЫ

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

PHYSICS OF THE CONDENSED MATTER

УДК 538.971

А.Т.Акылбеков, А.Б.Усеинов, А.Ш.Сокабаева, Г.Ж.Ерболатова, Ф.У.Абуова

*Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана
(E-mail: useinov_85@mail.ru)*

Квантово-химические расчеты проводимости оксида цинка

В работе представлены *ab initio* расчеты структурных и электронных свойств идеального оксида цинка (ZnO) и с примесью атомарного водорода (ZnO+H). Показано, что квантово-химические расчеты в приближении линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) и с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала PBE0 являются надежным инструментом в описании электронных свойств дефектного оксида цинка. Дан сравнительный анализ электронных свойств с известными экспериментальными данными. Выявлены важные параметры, влияющие на изменение электронных свойств дефектного ZnO. Кроме того, дается сравнительный анализ с расчетами в модели 400-атомной суперячейки. Показана связь между локальной релаксацией и концентрацией дефектов.

Ключевые слова: ZnO, примесь водорода, *ab initio* расчеты, релаксация, распределение заряда, энергия образования дефекта, химическая связь.

Введение

Оксид цинка (ZnO) (3.44 эВ при 2 К [1]) привлек большое внимание как перспективный оптоэлектронный материал, широко используемый в современных технологических целях. За счет уникального атомарного и электронного строения ZnO нашел применение в качестве полупроводникового материала для варисторов, тиристорных и оптических покрытий. К тому же это сравнительно недорогой материал, для которого развит широкий спектр технологического получения, такой как химическое осаждение из паровой фазы, гидротермальный способ и другие [2]. Недавние успехи в получении монокристаллического ZnO открыли возможность его использования в LED дисплеях, лазерных и ультрафиолетовых диодах.

В первых экспериментальных работах [3, 4] было замечено, что в структуре ZnO образуется большое количество водорода (H), который связывается с кристаллической структурой в процессе роста кристалла. Также в этих работах было показано, что присутствие атомарного водорода существенно увеличивает концентрацию носителей заряда в зоне проводимости кристалла. С другой стороны, за последние 15 лет было сделано большое количество квантово-химических исследований, направленных на выяснение электронной структуры ZnO+H. В результате последние количественно подтвердили донорную природу водорода; примесный водород действительно вносит существенный вклад в собственную проводимость и характеризуется как донорная примесь с низким потенциалом ионизации 30–60 мэВ [5–7]. Ранее доминировало мнение, что собственная электронная проводимость вызвана наличием собственных дефектов кристаллической решетки ZnO, таких как вакансии кислорода и междоузельный цинк. Однако детальное изучение с привлечением квантово-химических методов показало, что собственные дефекты не играют существенной роли в проводимости из-за их высокой энергии образования. Лишь образование вакансии кислорода имеет сравнительно невысокую энергию, но ее занятый уровень лежит намного глубже дна зоны проводимости («глубокий» донор).

Из собственных дефектов, разрешенные энергетические уровни которых лежат вблизи дна зоны проводимости, это междоузельный атом цинка, однако в равновесных условиях концентрация междоузельного цинка остается низкой за счет большой энергии образования и не может быть источником высокой концентрации электронов. Поэтому наблюдение примеси водорода в составе ZnO дает хорошее объяснение наблюдающейся проводимости как примесной.

Стоит отметить, что подавляющее количество теоретических исследований ZnO+H было проведено в рамках теории функционала плотности в приближении локальной плотности (LDA) и обобщенных градиентов (GGA) [8–17]. Однако провести детальный анализ результатов таких вычислений оказывается непросто. Как известно, расчеты DFT-LDA или DFT-GGA обладают известными недостатками при оценке запрещенной зоны. В случае ZnO вычисленное значение запрещенной зоны методом DFT-LDA составляет всего 0.8 эВ в сравнении с экспериментальным значением 3.44 эВ. Такая ошибка ведет к большим несоответствиям в вычислении положения переходного зарядового уровня в запрещенной зоне и, как следствие, к неправильной оценке энергии образования. Чтобы устранить такие недостатки, были предложены различные схемы коррекции расчета запрещенной зоны; некоторые из них основывались на эмпирических предположениях или искусственном смещении зоны проводимости [8–12], другие — на несамосогласованных приближениях (LDA+ U [15, 16] или гибридных функционалах [17]). Конечно, использование различных приближений приводило разных исследователей к качественно разным результатам и выводам о роли того или иного дефекта в ZnO.

В свете сказанного выше мы ставим своей целью комплексный анализ основных факторов, влияющих на корректное описание электронных свойств оксида цинка с примесью водорода. Для этого мы провели ряд квантово-химических расчетов идеального и дефектного ZnO в приближении линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) и с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала Пердюю–Бюрке–Эрнзерхофа (PBE0) [18]. Благодаря 25%-ному точному описанию обменного взаимодействия функционал PBE0, как будет нами показано ниже (табл. 1), дает хорошее согласие значений многих свойств кристалла ZnO в сравнении с экспериментальными измерениями. В предыдущих расчетах объемных свойств ZnO [19, 20] нами показано, что гибридный функционал PBE0 является надежным инструментом в определении многих свойств дефектного ZnO. Все расчеты выполнены в программе Crystal [21]. В работе мы провели анализ электронной структуры ZnO+H, дали описание влияния релаксации кристаллической решетки на энергетику образования дефекта и его локальную электронную структуру. Для корректного описания энергетики примеси водорода в оксиде цинка проведен анализ зонной структуры кристалла (*band*) и плотности состояния (*density of states*).

Модель и детали расчета

Для описания атомных орбиталей атомов Zn и O в ZnO был выбран полноэлектронный базис Яффе (*Jaffe et. al.*) [18], а для примесного атома H — базис Катти (*Catti et. al.*) [22]. В расчетах самосогласования (SCF) для кулоновских и обменных интегралов были выбраны следующие пределы точности: 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-14} . При этом предел сходимости полноэлектронной энергии в SCF составил 10^{-7} в процессе оптимизации геометрии. Эффективные заряды атомов в идеальном ZnO и с примесью водорода были рассчитаны с помощью анализа заселенности Малликена [23]. Интегрирование зоны Бриллюэна обратного пространства выполнено с сеткой Пэка–Монхорста — $6 \times 6 \times 4$. Градиенты сил, соответствующие атомным координатам и параметрам решетки, вычислены аналитически, а равновесная структура была определена с использованием квазиньютоновского алгоритма со схемой обновления гессиана Бройден–Флетчер–Гольфарб–Шанно (BFGS). Проверка сходимости оптимизации геометрии протестирована среднеквадратичным и абсолютным значением наибольшего компонента градиента сил и атомных смещений. Для всех атомов предел максимальных и среднеквадратичных сил составил 0.000450 и 0.000300 а.е., а предел максимума и среднеквадратичного смещения — 0.001800 и 0.001200 а.е. соответственно.

Расчеты примеси H в ZnO были выполнены в модели расширенной периодической суперячейки ZnO со стабильной структурой вюрцита, содержащей 32 и 72 атома, и концентрацией примеси H 6.25% и 2.78% соответственно. Атом H был расположен в нескольких междоузельных положениях: *i*) вблизи атома Zn, *ii*) вблизи атома O и *iii*) в нейтральной вакансии O (H_O), как показано на рисунке 1 *a, b, c*.

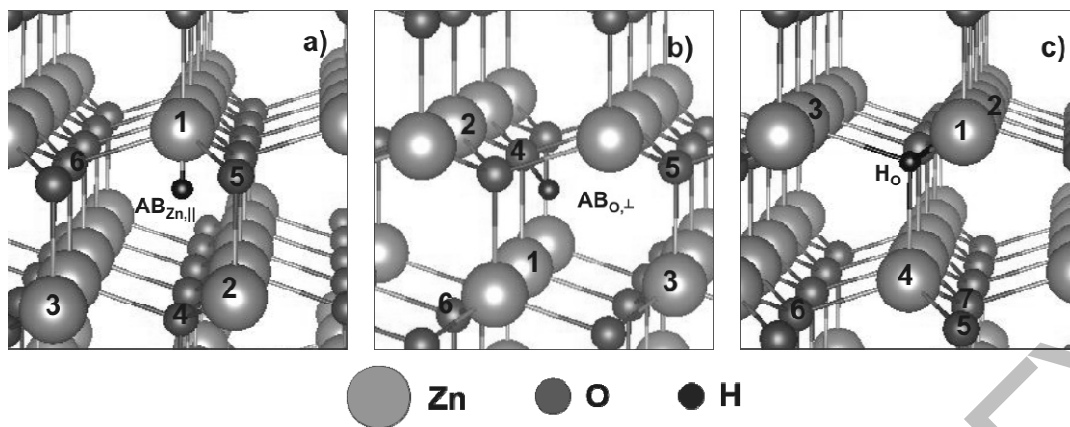


Рисунок 1. Модели структур ZnO с атомом водорода в позиции (a) $AB_{Zn,||}$; (b) $AB_{O,\perp}$; (c) H_o

Т а б л и ц а 1

Объемные свойства ZnO

| Параметр | PBE0 | B3LYP [5] | DFT-LDA [8] | Эксперимент [1] |
|------------------|-------|-----------|-------------|-----------------|
| $a, \text{Å}$ | 3.263 | 3.278 | 3.195 | 3.241 |
| $c, \text{Å}$ | 5.204 | 5.287 | - | 5.187 |
| $E_g, \text{эВ}$ | 3.57 | 3.38 | 0.8 | 3.44 |

Примечание. a, c — параметры решетки; E_g — ширина запрещенной зоны.

В первую очередь, для отыскания глобального минимума полной энергии идеальной кристаллической структуры ZnO были оптимизированы значения экспонент внешних орбиталей sp и d оболочек атомов Zn и O при экспериментальных значениях параметров решетки ZnO с применением метода Пауэлла (Powell [24]). Результаты оптимизации приведены в таблице 2. Заметим, что оптимизация базиса ведет к значительному выигрышу (понижению) полной энергии на 0.29 эВ на элементарную ячейку и коррекции значения запрещенной зоны с 3.62 до 3.57 эВ.

Т а б л и ц а 2

Значения экспонент гауссовых функций (бор^{-2})^{*} до и после оптимизации с функционалом PBE0

| Тип орбитали | До оптимизации | После оптимизации |
|--------------|----------------|-------------------|
| | Zn | Zn |
| sp | 0.62679 | 0.62679 |
| sp | 0.15033 | 0.15033 |
| d | 0.51592 | 0.51592 |
| | O | O |
| sp | 0.536420 | 0.53642 |
| sp | 0.23973 | 0.23973 |

Результаты тестовых расчетов идеальной структуры ZnO в объеме даны в таблице 1. Оптимизированные параметры a и c были немного переоценены (~1%). Как показано в таблице 1, применение двух гибридных функционалов (PBE0 и B3LYP) в расчетах запрещенной зоны дает ошибку ~3.6%, которая гораздо меньше, чем в предыдущих расчетах, основанных на приближении локальной плотности (LDA) $\approx 21\%$ ($E_g = 0.8$ эВ). Эффективные заряды атомов Zn и O показали значительную ковалентную составляющую в химической связи между атомами Zn и O ($\pm 1e$).

Одним из важнейших количественных характеристик в квантовой физике твердого тела и квантовой химии является энергия образования дефекта. Энергия образования не является некоей постоянной величиной; она зависит от условий выращивания кристалла и отжига [25]. Например, энергия образования вакансии кислорода определяется относительно стехиометрии (обилия) атомов Zn или O,

* $\text{Бор}^{-2}(\text{Bohr}^{-2}) = 0.529 \text{ Å}$

которая выражается через химические потенциалы соответствующих атомов Zn и O — μ_{Zn} , μ_{O} . Если вакансия заряжена, то энергия образования также зависит от энергии Ферми (E_F), т.е. уровня электронной энергии.

В нашем случае энергия образования нейтрального атома H в междоузельном положении определялась следующим выражением:

$$E_f = E^{H/\text{ZnO}} - E^{\text{ZnO}} - \frac{1}{2} E^{\text{H}_2}, \quad (1)$$

где $E^{H/\text{ZnO}}$ — полная энергия суперрешетки ZnO с водородом; E^{ZnO} — полная энергия чистой суперрешетки ZnO; $1/2 E^{\text{H}_2}$ — энергия изолированного атома водорода в основном состоянии, взятая как половина полной энергии молекулы водорода.

В случае расположения атома H в вакансии O уравнение (1) будет представлено как

$$E_f = E^{H/\text{ZnO}} - E^{\text{ZnO}} - \frac{1}{2} E^{\text{H}_2} + \frac{1}{2} E^{\text{O}_2}. \quad (2)$$

Из формул (1), (2) следует, что если $E_f > 0$, то образование H в ZnO энергетически невыгодно.

Результаты и их анализ

А. Атом H в междоузлии ZnO

После релаксации атомарной структуры за счет кулоновского отталкивания расстояние между атомом H_i и Zn(1) увеличилось от первоначальной величины в 1.5 Å до 1.87 Å (рис. 1а). Абсолютное смещение ближайшего атома Zn (1) составляет 0.042 Å (2.1% в единицах длины Zn-O связи). Релаксация наиболее заметна для соседних O(4) и O(5) атомов, которые составили 8.5 и 2.6% в единицах Zn-O связи соответственно. Атом H_i смещается вдоль оси *c* по направлению к ближайшему атому O(4), приближаясь к нему на расстояние 1.6 Å.

Расчеты перераспределения заряда (табл. 3) подтвердили слабое химическое взаимодействие нейтрального атома H с атомом Zn(1). Данная ситуация полностью согласуется с картиной взаимодействия нейтральной молекулы H_2 в ZnO с энергией образования 0.87 эВ [6, 8]. Эффективный заряд атома Zn(1) 0.98 *e*, в то время как в идеальной структуре ZnO ~1*e*. Внедрение водорода также приводит к перераспределению заряда на ближайших Zn-O связях. Особенно отчетливо это прослеживается для соседних атомов O, у которых снижается электронная заселенность связи с соседними атомами Zn. Эффективный заряд H_i составляет ~-0.14 *e*. Слабое взаимодействие атома H с ZnO также видно из построенной карты разностной электронной плотности (рис. 2а). Как видно, абсорбция атома H приводит к сильной поляризации соседних атомов решетки. Так как энергетика образования водорода вблизи атома Zn невыгодна, такая конфигурация вряд ли может быть реализована, поэтому мы не будем рассматривать ее в дальнейшем.

Таблица 3

Эффективные атомные заряды Zn и O — $q(e)$, ближайших к атому H

| Атом | $q_{\text{eff}}(e)$ | $\Delta q_{\text{eff}}(e)$ | $\gamma(e)$ |
|-------|---------------------|----------------------------|-------------|
| Zn(1) | 0.98 | -0.02 | 0.14 |
| Zn(2) | 1.0 | 0.0 | 0.14 |
| Zn(3) | 1.0 | 0.0 | 0.14 |
| O(4) | -0.92 | 0.08 | 0.121 |
| O(5) | -0.98 | 0.02 | 0.136 |
| O(6) | -0.98 | 0.02 | 0.136 |
| H_i | -0.14 | — | 0.08* |

* Заселенность Zn(1)-H связи

Примечание. Разница с зарядами в идеальном кристалле — $\Delta q_{\text{eff}}(e)$ и заселенность Zn-O связи — $\gamma(e)$.

Для анализа результатов абсорбции атома H вблизи атома O мы провели серию расчетов на двух моделях суперрешетки ZnO с примесью атомарного H. После структурной релаксации (табл. 3) конфигурации ABO_3 образуется квазимолекулярная O-H связь с длиной 0.982 Å и 0.979 Å соответственно, которая примерно на 1 % больше экспериментальной длины свободной O-H группы (0.971 Å) и сравнима с длиной O-H связи в ZnO, полученной ранее в [6]. Из анализа релаксации геометрии атомарной структуры следует, что боковое смещение атомов решетки меньше, чем вдоль (0001) направления

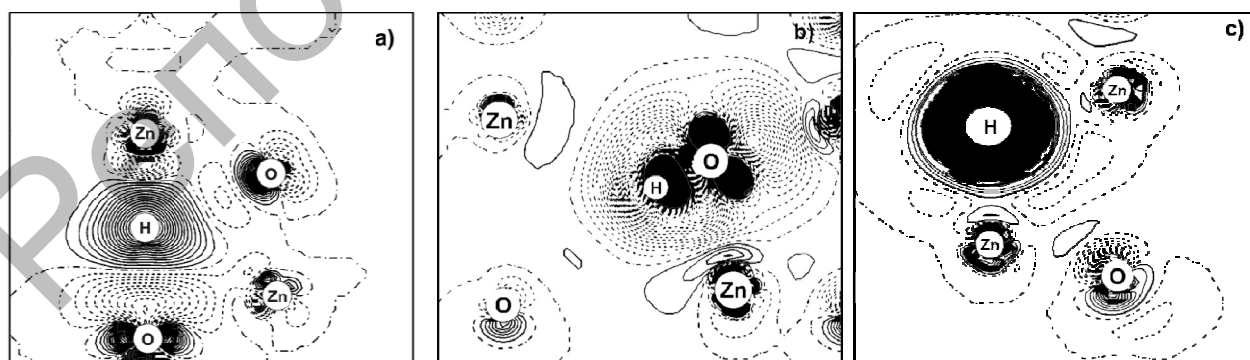
(вдоль оси c) (табл. 4). Наиболее большие смещения наблюдаются для атомов Zn(1) и O(4), которые равны 5.8% и 9.6% по отношению к постоянным решетки a и c , или 16.6% и 17.3% в единицах длины Zn-O связи соответственно (рис. 1b, табл. 4). Полученные нами смещения атомов сравнимы со смещениями атомов в [6,13], где для иона H^+ , расположенного в позиции $AB_{O,T}$, получено 18.6% и 20.6%. Также из таблицы 4 видно, что смещения окружающих атом H атомов Zn и O уменьшаются с уменьшением концентрации примеси. Смещения атомов Zn(1) и O(4) при концентрации примеси водорода 2.78% равно 4.6% и 9.3% соответственно (15.8% и 12.3% в единицах длины Zn-O связи).

Таблица 4

Абсолютные (Å) и относительные (%) смещения ближайших к атому H атомов Zn и O при различных концентрациях n (%)

| $n = 6.25\%$ | | | | | | |
|--------------|------------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|
| Атом | Δx | Δy | Δz | $\Delta x/a$ | $\Delta y/b$ | $\Delta z/c$ |
| Zn(1) | -0.088 | 0.0 | -0.301 | -2.708 | 0.0 | -5.795 |
| Zn(2) | 0.049 | -0.156 | 0.145 | 1.526 | -4.807 | 2.792 |
| Zn(3) | -0.029 | 0.007 | -0.016 | -0.897 | 0.223 | -0.309 |
| O(4) | 0.313 | 0.0 | -0.089 | 9.605 | 0.0 | -1.721 |
| O(5) | 0.021 | 0.023 | 0.012 | 0.656 | 0.717 | 0.238 |
| O(6) | -0.032 | -0.015 | -0.026 | -1.003 | -0.483 | -0.518 |
| $n = 2.78\%$ | | | | | | |
| Атом | Δx | Δy | Δz | $\Delta x/a$ | $\Delta y/b$ | $\Delta z/c$ |
| Zn(1) | -0.051 | 0.000 | -0.240 | -1.6 | 0.0 | -4.574 |
| Zn(2) | 0.041 | -0.203 | 0.137 | 1.125 | -6.202 | 2.616 |
| Zn(3) | -0.006 | 0.016 | -0.016 | -0.174 | 0.483 | -0.3 |
| O(4) | 0.303 | 0.000 | -0.092 | 9.288 | 0.000 | -1.764 |
| O(5) | -0.019 | 0.002 | 0.006 | -0.6 | 0.000 | 0.122 |
| O(6) | -0.011 | -0.014 | -0.020 | -0.351 | -0.417 | -0.381 |

Анализ перераспределения заряда показал, что нейтральный атом водорода отдает часть электронов ($\approx 0.2e$) ближайшим атомам решетки (табл. 5), однако данная ситуация сильно отличается от случая, когда с решеткой ZnO связывается ион водорода (H^+). Заселенность O-H связи $0.132e$, в то время как заселенность связи на близлежащих атомах Zn и O снижается и становится $0.062e$. Абсорбция водорода также влияет на эффективные атомные заряды Zn и O, которые становятся меньше, чем для чистого ZnO ($\pm 1e$). Эффективный заряд атома водорода $\sim 0.2e$. Стоит отметить, что уменьшение концентрации примеси (приближаясь к экспериментальным условиям) приводит к усилению O-H связи (заселенность $\sim 0.166e$ и длина O-H связи $\sim 0.979 \text{ \AA}$). Сильное взаимодействие между атомом H и атомом O наблюдается также на карте разностной электронной плотности (рис. 2b), которое сопровождается сильной поляризацией окружающих атомов.



Сплошная и пунктирная линии есть положительная (избыток) и отрицательная (недосток) электронная плотность соответственно. Штрих-пунктирная линия — линия нулевого заряда. Инкремент изолиний составляет $0.001e$ в интервале от $-0.1e$ до $0.1e$

Рисунок 2. Карты разностной электронной плотности для атома H в $(2 \times 2 \times 2)$ суперячейке ZnO

Эффективные атомные заряды Zn и O – $q(e)$, ближайших к атому H, а также разница с зарядами в идеальном кристалле с теми же концентрациями, как и в таблице 4

| Атом | $n=6.25\%$ | | $n=2.78\%$ | |
|----------------|------------|---------------|------------|---------------|
| | $q(e)$ | $\Delta q(e)$ | $q(e)$ | $\Delta q(e)$ |
| Zn(1) | 0.91 | -0.09 | 0.94 | -0.06 |
| Zn(2) | 0.90 | -0.10 | 0.92 | -0.06 |
| Zn(3) | 0.97 | -0.03 | 0.98 | -0.05 |
| O(4) | -0.75 | 0.25 | -0.77 | 0.19 |
| O(5) | -0.97 | 0.03 | -0.99 | 0.01 |
| O(6) | -0.98 | 0.02 | -0.99 | 0.02 |
| H _i | 0.14 | – | 0.23 | – |

Рассчитанная энергия образования атома водорода в $(2 \times 2 \times 2)$ суперячейке составила 1.88 эВ. Аналогичные расчеты для $(3 \times 3 \times 2)$ суперячейки, в которой периодически распределенная примесь атомарного водорода взаимодействует слабее, дают значение энергии образования 1.8 эВ. Однако если вначале водород находился в молекулярном состоянии, то энергетическое состояние атома водорода в молекуле водорода может быть представлено как сумма свободного атома водорода и половина энергии связи в молекуле водорода (2.26 эВ) [6]. Таким образом, энергия образования атома водорода в ZnO снижается на половину энергии связи в молекуле водорода, что дает значения 0.75 и 0.67 эВ для $(2 \times 2 \times 2)$ и $(3 \times 3 \times 2)$ суперячеек соответственно. Полученные значения энергии формирования атомарного H лежат в удовлетворительном согласии с результатом GGA расчетов ($E_f \approx 1$ эВ), в которых энергия атома водорода была принята как половина энергии молекулы водорода [6]. Полученные значения энергий образования позволяют сделать вывод, что в оксиде цинка атомарному водороду энергетически выгоднее находиться в заряженном состоянии.

Анализ зонной структуры (BAND) (рис. 3) и плотности электронного состояния (DOS) для ZnO с примесью водорода в объеме (рис. 4) показал два эффекта: (1) сужение запрещенной зоны ($E_g = 2.72$ эВ для $n = 6.25\%$ и 3.09 эВ для $n = 2.78\%$) и (2) вклад в энергетический спектр дна зоны проводимости и вблизи нее. Сильное влияние H на зонную структуру ZnO возникает за счет относительно высокой концентрации примеси, используемой в расчетах (6.25% и 2.78%), и близкого положения дефектного уровня атома водорода к дну зоны проводимости. Это находится в качественном согласии с предыдущими теоретическими выводами, что водород характеризуется как мелкий донор. Расчеты с использованием гибридного функционала B3LYP для 400- атомной суперячейки показали, что дефектный уровень атома водорода лежит на 0.1 эВ ниже дна зоны проводимости, а рассчитанная длина O-H связи составила 0.98 Å, что очень хорошо согласуется с нашими результатами [5].

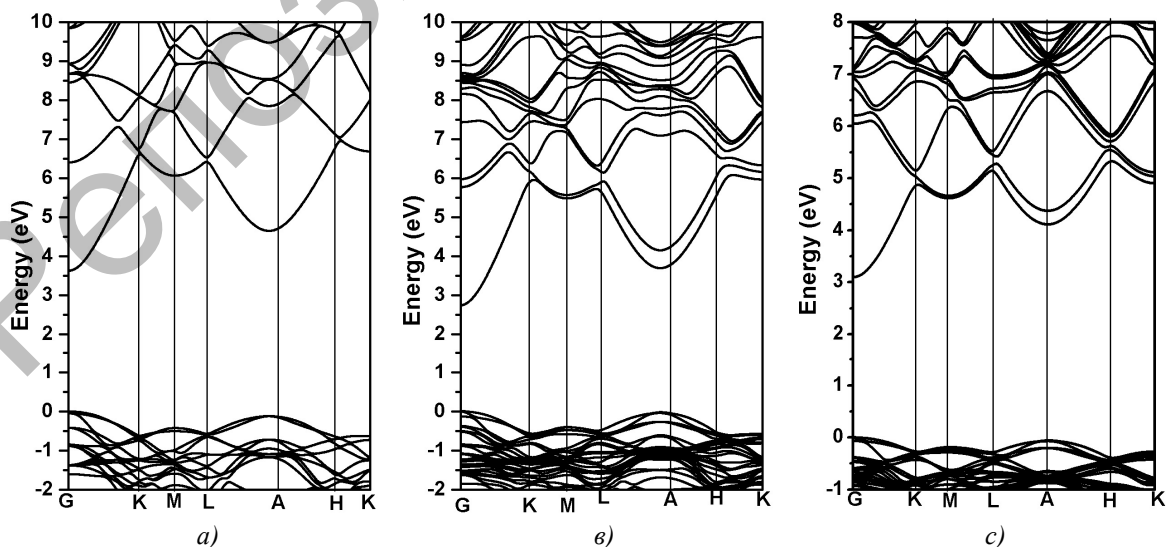
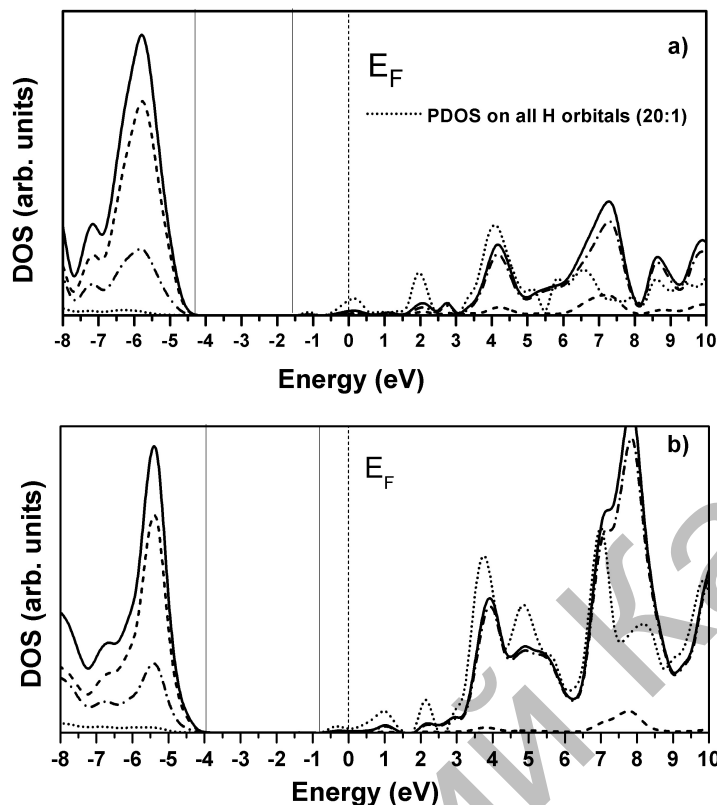


Рисунок 3. Зонная структура (a) идеальной $(2 \times 2 \times 2)$ суперячейки ZnO; (b) с атомом H в $(2 \times 2 \times 2)$ суперячейке; (c) с атомом H в $(3 \times 3 \times 2)$ суперячейке



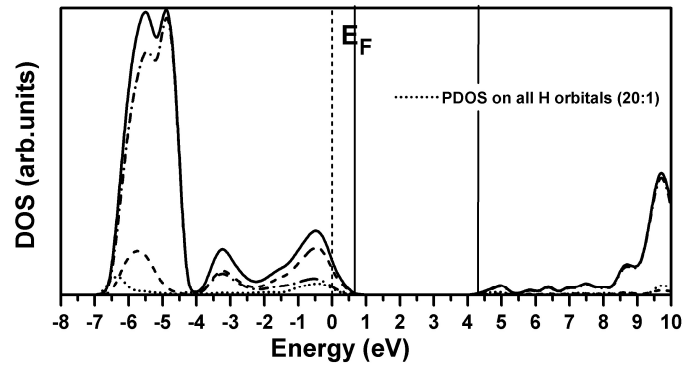
E_F — уровень Ферми. На обоих рисунках PDOS атома H увеличен в 20 раз, и все PDOS в зоне проводимости увеличены в 2 раза. Вертикальными линиями показаны края запрещенной зоны

Рисунок 4. Плотность состояний, спроектированная на все орбитали атомов Zn (штрих-пунктирная кривая), атомов O (пунктирная кривая), атомов H (точечная кривая) и полная плотность состояний (сплошная кривая). (a) атом H в $(2 \times 2 \times 2)$ суперячейке; (b) атом H в $(3 \times 3 \times 2)$ суперячейке

В. Атом H в вакансии кислорода

Аналогичные квантово-химические расчеты были выполнены для атома H, расположенного в нейтральной вакансии O (H_O). После полной оптимизации атомарной геометрии соседний атом Zn(1) смещается на расстояние 0.023 \AA (1.18% в единицах длины Zn-O связи), а оставшиеся соседние атомы Zn(2), Zn(3) и Zn(4) показывают аналогичную картину релаксации, смещаясь приблизительно на равное расстояние $\approx 0.1 \text{ \AA}$ (5.1% в единицах длины Zn-O связи) (рис. 1c). Конечное расстояние между атомом H и Zn(1) 1.98 \AA . Видно, что ближайшие атомы O смещаются слабо, наибольшее смещение для атома O(6) составляет $\approx 1.5\%$ в единицах длины Zn-O связи.

В таблице 6 приведены значения эффективных зарядов ближайших к атому H атомов Zn и O, а также рассчитанная заселенность Zn-O связей. Внедрение атома H приводит к небольшому изменению заселенности Zn-O связей ближайших атомов. Как видно из таблицы 6, на атомах Zn появляется дополнительный заряд, при этом он распределяется среди окружающих примесный атом H приблизительно равномерно. За счет более дальнего расположения ближайшие атомы O практически не меняют свой эффективный заряд. В свою очередь, атом H заряжается отрицательно ($-0.4e$). Анализ заселенности связи показал, что атом водорода слабо взаимодействует с соседними атомами Zn и O. Такое же слабое взаимодействие можно наблюдать из карты разностной электронной плотности (рис. 2c). Видно, что дополнительный электронный заряд сконцентрировался на атоме H и имеет почти сферичную форму, как в случае свободного атома H. Это приводит к значительной ионизации соседних атомов Zn и O, но относительно слабой перезарядке связей.



E_F — уровень Ферми. Вертикальными линиями показаны края запрещенной зоны.
Описание на рисунке 4

Рисунок 5. Плотность состояния для H_0 в $(2 \times 2 \times 2)$ суперячейке (см. рис. 4).

Расчеты плотности состояния приведены на рисунке 5. Из рассчитанной плотности электронного состояния видно, что атом Н вносит вклад в валентной зоне, что указывает на слабое взаимодействие с ближайшими атомами Zn. Это подтверждается анализом эффективных зарядов соседних атомов (табл. 6). Уровень Ферми смещается в валентную зону. Таким образом, в такой конфигурации ZnO+H является изолятором.

Таблица 6

Эффективные атомные заряды Zn и O – $q(e)$, ближайшие к атому Н

| Атом | $q_{eff}(e)$ | $\Delta q_{eff}(e)$ | $\gamma(e)$ |
|-------|--------------|---------------------|-------------|
| Zn(1) | 0.88 | 0.12 | 0.13 |
| Zn(2) | 0.85 | 0.15 | 0.135 |
| Zn(3) | 0.85 | 0.15 | 0.135 |
| Zn(4) | 0.85 | 0.15 | 0.135 |
| O(4) | -0.98 | 0.02 | 0.138 |
| O(5) | -0.98 | 0.02 | 0.135 |
| H_0 | -0.42 | – | 0.07* |

* Заселенность Zn(1,2,3,4)-H связи

Примечание. Разница с зарядами в идеальном кристалле — $\Delta q_{eff}(e)$ и заселенность Zn-O связи — $\gamma(e)$

Выводы

В данной работе проведены расчеты из первых принципов примесного атома водорода в объеме ZnO. В результате расчетов получены структурные и электронные свойства чистого и с примесью водорода ZnO. Полученные результаты по релаксации решетки хорошо согласуются с известными расчетными данными других работ. Отсутствие оптимизации базисного набора для атома Н также отразилось в вычислении энергетике ZnO с Н, для которого ширина запрещенной зоны составила $E_g = 2.85$ эВ в $(2 \times 2 \times 2)$ и $E_g = 3.3$ эВ в $(3 \times 3 \times 2)$ ячейках. В сравнении с другими расчетами и экспериментальными наблюдениями ширина запрещенной зоны оказалась несколько завышенной, однако отличия в результатах можно объяснить еще как неучет взаимодействия периодически распределенной примеси из-за высокой концентрации примеси. Несмотря на отсутствие оптимизации внешних экспонент орбиталей для водорода, полученные данные качественно характеризуют примесь водорода как мелкого донора, который вносит значительную перестройку электронного состояния вблизи дна зоны проводимости. В свою очередь, возникновение мелких донорных уровней объясняет наличие свободных носителей заряда в ZnO. Анализ смещения ближайших атомов показал, что из-за высокой концентрации дефектов в $(2 \times 2 \times 2)$ суперячейке происходит более значительное смещение атомов Zn из регулярных позиций, чем в $(3 \times 3 \times 2)$ суперячейке.

Полученные результаты можно использовать в дальнейших расчетах аналогичных полупроводников с примесью водорода для описания природы взаимодействия и влияния на различные свойства.

Список литературы

- 1 *Du Mao-Hua and Koushik Biswas.* Anionic and Hidden hydrogen in ZnO // *Phys. Rev. Letters.* — 2011. — Vol. 106. — № 11. — P. 115502–115507.
- 2 *Look D.C., Farlow G.C., Reunchan P., Limpijumnong S., Zhang S.B., Nordlund K.* Evidence for Native-Defect Donors in n-Type ZnO // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 95. — № 22. — P. 1133–1136.
- 3 *Mollwo E.Z.* Transient Effects in the Ionic Conductance of Anodic Oxide Films // *Phys.* — 1954. — Vol. 138. — № 17. — P. 478–486.
- 4 *Thomas D.G., Lander J.J.* Efficient yellow luminescence from vapour-grown gallium phosphide with a high nitrogen content // *Chem. Phys.* — 1956. — Vol. 25. — № 26. — P. 1136–1139.
- 5 *Gallino F., Pacchioni G., Valentin C.* Transition levels of defect centers in ZnO by hybrid functionals and localized basis set approach // *J. Chem. Phys.* — 2010. — Vol. 133. — P. 144512 (1–10).
- 6 *Van de Walle C.G.* Hydrogen as a cause of doping in Zinc Oxide // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 85. — № 5. — P. 1012–1015.
- 7 *Lavrov E.V., Herklotz F., Weber J.* Identifications of two hydrogen donors in ZnO // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 79. — № 16. — P. 165210–165223.
- 8 *Janotti A., Van de Walle C.G.* Hydrogen multicentre bounds // *Nature Mater.* — 2007. — Vol. 6. — P. 44–47.
- 9 *Zhang S.B., Wei S.H., Zunger A.* Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 63. — P. 075205.
- 10 *Oba F., Nishitani S.R., Isotani S., Adachi H., Tanaka I.J.* Energetics and Electronic Structure of Point Defects in Oxide Semiconductors // *Appl. Phys.* — 2001. — Vol. 90. — № 11. — P. 824–827.
- 11 *Lee E.C., Kim Y.S., Jin Y.G., Chang K.J.* Compensation mechanism for N acceptors in ZnO // *Phys. Rev. B.* Vol. 64. — 2001. — 085120.
- 12 *Erhart P., Albe K.* First-principles study of migration mechanisms and diffusion of oxygen in zinc oxide // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 73. — № 11. — P. 115207–115216.
- 13 *Van de Walle C.G.* Defect analysis and engineering in ZnO // *Physica B.* — 2001. — Vol. 308–310, 899.
- 14 *Erhart P., Albe K.* First-principles study of migration mechanisms and diffusion of oxygen in zinc oxide // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 73. — № 11. — P. 115207–115216.
- 15 *Lany S., Zunger A.* Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 98. — № 4. — P. 045501–045506.
- 16 *Patterson C.H.* Role of defects in ferromagnetism in Zn_{1-x}CoxO: A hybrid density-functional study // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 74. — P. 144432.
- 17 *Усеинов А.Б., Акылбеков А., Даулетбекова А.* Неэмпирические расчеты примеси водорода в кристалле ZnO // *Материалы Междунар. науч. конф. «Современные проблемы физики и новых технологий», посвящ. 70-летию акад. НАН РК Н.Ж. Такибаева.* — 2014. — С. 154, 155.
- 18 *Jaffe J.E., Hess A.C.* Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure // *Phys. Rev. B.* — 1999. — Vol. 11 (48). — P. 7903–7909.
- 19 *Usseinov A.B., Kotomin E.A., Zhukovskii Yu., Purans J., Akilbekov A.T.* Hydrogen-induced metallization of ZnO (1̄100) surface: Ab initio study // *Thin Solid Films.* — 2014. — Vol. 553. — P. 38–42.
- 20 *Usseinov A.B., Kotomin E.A., Zhukovskii Yu., Purans J., Akilbekov A.T.* Hydrogen adsorption on the ZnO (1-100) surface: ab initio hybrid density functional linear combination of atomic orbitals calculations // *Physica Scripta.* — 2014. — Vol. 89. — P. 045801–045809.
- 21 *Dovesi R., Saunders V.R., Roetti R., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civalleri B., Doll K., Harrison N.M., Bush I.J., D'Arco P., Llunell M.* 2009 CRYSTAL09 User's Manual University of Torino, Torino. — [ER]. Access mode: <http://www.crystal.unito.it>
- 22 *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.
- 23 *Mulliken R.S.* Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions // *J. Chem. Phys.* — 1955. — Vol. 23 (10). — P. 1833.
- 24 *Powell M.J.D.* Numerical Methods for Non Linear Algebraic Equations. — London: Gordon and Breach, 1970.
- 25 *Van de Walle C.G., Neugebauer J.* First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides // *J. Appl. Phys.* — 2004. — Vol. 95. — P. 3851.

А.Т.Акылбеков, А.Б.Усеинов, А.Ш.Сокабаева, Г.Ж.Ерболатова, Ф.У.Абуова

Мырыш оксидінің өткізгіштігінің кванттық-химиялық есептеулері

Мақалада таза және атомдық сутегі (ZnO+H) қоспасы бар мырыш оксидінің (ZnO) құрылымдық және электрондық қасиеттерінің *ab initio* есептеулері келтірілген. Атомдық орбитальдардың сызықтық комбинациясы жуықтауындағы (ОСКЖ) және РВЕО гибридік алмасу-корреляциялық функционалды қолдану арқылы жасалатын кванттық-химиялық есептеулер ақаулы мырыш оксидінің электрондық қасиеттерін сипаттауда сенімді құрал екені көрсетілген. Электрондық қасиеттердің белгілі эксперименттік нәтижелермен салыстырмалы талдауы берілген. Ақаулы ZnO электрондық қасиеттерінің өзгерісіне әсер ететін маңызды факторлар табылған.

A.T.Akylbekov, A.B.Usseinov, A.Sh.Sokabaeva, G.Zh.Erbolatova, F.U.Abuova

Quantum chemical calculations of the conductivity of zinc oxide

In work «*ab initio*» calculations of structural and electronic properties of pure zinc oxide (ZnO) and doped with atomic hydrogen (ZnO+H) are presented. It is shown that the quantum-chemical calculations in the approximation of linear combination of atomic orbital's (LCAO) and using hybrid exchange-correlation functional PBE0 are a reliable tool for the description of the electronic properties of a defective zinc oxide. A comparative analysis of the electronic properties with known experimental data is given. Revealed important factors affecting to change in the electronic properties of the defective ZnO are discussed.

References

- 1 Du Mao-Hua and Koushik Biswas Anionic and Hidden hydrogen in ZnO // *Phys. Rev. Letters*, 2011, 106, 11, p. 115502–115507.
- 2 Look D.C., Farlow G.C., Reunchan P., Limpijumng S., Zhang S.B., Nordlund K. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95, 22, p. 1133–1136.
- 3 Mollwo E.Z. *Phys.*, 1954, 138, 17, p. 478–486.
- 4 Thomas D.G., Lander J.J. *Chem. Phys.*, 1956, 25, 26, p. 1136–1139.
- 5 Gallino F., Pacchioni G., Valentin C. *J. Chem. Phys.*, 2010, 133, p. 144512 (1–10).
- 6 Van de Walle C.G. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85, 5, p. 1012–1015.
- 7 Lavrov E.V., Herklotz F., Weber J. *Phys. Rev. B*, 2009, 79, 16, p. 165210–165223.
- 8 Janotti A., Van de Walle C.G. *Nature Mater*, 2007, 6, p. 44–47.
- 9 Zhang S.B., Wei S.H., Zunger A. *Phys. Rev. B*, 2001, 63, p. 075205.
- 10 Oba F., Nishitani S.R., Isotani S., Adachi H., Tanaka I.J. *Appl. Phys.*, 2001, 90, 11, p. 824–827.
- 11 Lee E.C., Kim Y.S., Jin Y.G., Chang K.J. *Phys. Rev. B* 64, 2001, 085120.
- 12 Erhart P., Albe K. *Phys. Rev. B*, 2006, 73, 11, p. 115207–115216.
- 13 Van de Walle C.G. *Physica B 308-310*, 899 (2001).
- 14 Erhart P., Albe K. *Phys. Rev. B*, 2006, 73, 11, p. 115207–115216.
- 15 Lany S., Zunger A. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98, 4, p. 045501–045506.
- 16 Patterson C.H. *Phys. Rev. B*, 2006, 74, p. 144432.
- 17 Usseinov A.B., Akilbekov A., Dauletbekova A. *Proceedings of the International scientific conference «Modern problems of physics and new technologies»*, dedicated to the 70th anniversary of academician RK N.Zh. Takibaev, 2014, p. 154–155.
- 18 Jaffe J.E., Hess A.C. *Phys. Rev. B*, 1999, 11 (48), p. 7903–7909.
- 19 Usseinov A.B., Kotomin E.A., Zhukovskii Yu., Purans J., Akilbekov A.T. *Thin Solid Films*, 2014, 553, p. 38–42.
- 20 Usseinov A.B., Kotomin E.A., Zhukovskii Yu., Purans J., Akilbekov A.T. *Physica Scripta*, 2014, 89, p. 045801–045809.
- 21 Dovesi R., Saunders V.R., Roetti R., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civalleri B., Doll K., Harrison N.M., Bush I.J., D'Arco P., Llunell M. *2009 CRYSTAL09 User's Manual University of Torino, Torino*, [ER]. Access mode: <http://www.crystal.unito.it>
- 22 Gatti C., Saunders V.R., Roetti C. *J. Chem. Phys.*, 1994, 101, p. 10686.
- 23 Mulliken R.S. *J. Chem. Phys.*, 1955, 23 (10), p. 1833.
- 24 Powell M. J. D. *Numerical Methods for Non Linear Algebraic Equations*, London: Gordon and Breach, 1970.
- 25 Van de Walle C.G., Neugebauer J. *J. Appl. Phys.*, 2004, 95, p. 3851.

V.Ch.Laurynas¹, E.N.Eremin², A.Sh.Syzdykova³, S.A.Guchenko¹, V.M.Yurov¹

¹*Ye.A.Buketov Karaganda State University;*

²*Omsk State Technical University, Russia;*

³*Polytechnic College Corporation «Kazakhmys», Balkhash
(E-mail: exciton@list.ru)*

Effect of laser irradiation on structure and properties of composite coatings

It is shown that the laser radiation is much «mixes» coating Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al with the near-surface layers of the basics, like changing the structure of the coating and its elemental composition at different points of the sample. From the XPS analysis that the content of coating element deviates from the average content of the coating prior to laser irradiation, but they occur at specific points in the coagulation of the sample. Occurrence coagulates can be associated with diffusion processes coating transfer elements (diffusion rate is usually small in this case), and hydrodynamic processes under the influence of laser shock waves in the liquid phase of the coating. To coating the Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al+Ti in an argon environment friction coefficient decreases after laser processing, and micro-hardness increases. The first effect is associated with a decrease in roughness of the coating when the laser beam reflow. The second effect is due to the formation of the dislocation structure of the coating with a sharp heating-cooling. When coating Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al+Ti in a nitrogen environment are formed in the last field containing chromium and titanium nitrides, and XPS data on the contents of the two components is approximately the same.

Key words: laser radiation, the coating composition, the X-ray elemental analysis, the structure, microhardness, friction surface layer.

Introduction

In recent years, increased interest of researchers to synthesize multi-element vacuum coating methods [1–10]. This is due to the fact that such compositions virtually impossible to obtain by conventional metallurgy techniques.

Modifying the properties of materials by laser radiation on the physical essence boils down to the local thermal effect. Therefore, it is determined by thermal parameters of the material, the power density and the time of radiation exposure are generally specific amount of energy absorbed by the material and the rate of its dissipation.

This paper presents the experimental results of laser irradiation on the properties of composite coatings.

Experimental technique

In this paper we used the cathodes Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al, obtained by the method of induction melting, and titanium cathodes brand BT-1-00 GOST 1908. The coatings were applied to a steel substrate by ion-plasma method to install HHB-6.6I1 while sputtering cathodes mentioned above. A quantitative analysis of the elemental composition of composite cathodes and coating was carried out on JEOL JSM-5910 electron microscope. A study of microhardness of composite coatings was carried out on the Hardness HVS-1000A. The microstructure of the coatings was determined by metallographic microscope Epikvant. Coatings were deposited in argon and nitrogen. As the laser radiation source used in the YAG doped with neodymium $\lambda = 1064$ nm. The duration of the flash of the laser pump lamps operating in free-running mode, was $2 \cdot 10^{-3}$ s. The energy of the laser pulse was 1 J and before the experiment was measured using IMO-2N, the laser pulse repetition rate was adjusted from 0.1 to 35 Hz.

Experiment results

Figure 1 shows the microstructure of the coating Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al, and Figure 2 — XPS before laser irradiation (tables 1, 2).