

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева

УДК 548.4:539.12.04:51.72

На правах рукописи

УСЕИНОВ АБАЙ БАХЫТЖАНОВИЧ

Расчеты атомной и электронной структуры оксида цинка из первых принципов

6D060400 – Физика

Диссертация на соискание ученой степени доктора философии (PhD) в области физики

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Акылбеков А.Т.

Научный консультант:
доктор физико-математических наук,
академик Латв. АН Котомин Е.А.

Республика Казахстан
Астана, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1 ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ЦИНКА	10
1.1 Внутреннее и поверхностное строение оксида цинка.....	10
1.2 Влияние собственных точечных дефектов на атомарные и электронные свойства оксида цинка.....	16
1.2.1 Вакансии цинка.....	16
1.2.2 Вакансии кислорода.....	18
1.2.3 Междоузельный цинк.....	20
1.2.4 Междоузельный кислород.....	21
1.2.5 Атом цинка в узле атома кислорода.....	23
1.2.6 Атом кислорода в узле атома цинка.....	25
1.3 Влияние примеси водорода на атомарные и электронные свойства оксида цинка.....	26
1.3.1 Пионерские исследования.....	26
1.3.2 Расчеты примеси водорода в междоузлии.....	27
1.3.3 Стабильность примеси водорода. «Скрытый» водород.....	32
1.3.4 Адсорбция водорода на (10 $\bar{1}$ 0) поверхности оксида цинка.....	39
2 МЕТОДЫ ХАРТРИ-ФОКА И ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ	46
2.1 Одноэлектронное приближение. Классификация электронных состояний, суммирование состояний по зоне Бриллюэна, матрица плотности для кристалла.....	51
2.2 Теория функционала плотности. Теорема Кона-Шэма. Способы задания обменно-корреляционного функционала.....	51
2.3 Приближение линейной комбинации атомных орбиталей (КО ЛКАО). Выражения для матричных элементов оператора Фока.....	54
2.4 Гауссовы базисные функции. Вычисление одно- и двухэлектронных интегралов.....	57
2.5 Основные состояния, метод псевдопотенциала.....	62
2.6 Зонная структура кристалла. Энергия Ферми. Плотность состояний.....	65
2.7 Полная энергия кристалла. Решеточные суммы. Мультипольные разложения кулоновских и обменных интегралов. Электростатический потенциал.....	66
2.8 Локальные характеристики электронной структуры кристалла в базисе ЛКАО. Функции Ванье.....	70
2.9 Оптимизация геометрической структуры кристалла. Расчет постоянных упругости.....	74
3 МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИМЕСИ ВОДОРОДА В ОБЪЕМЕ ОКСИДА ЦИНКА	79
3.1 Модели и детали расчета.....	80
3.2 Расчеты атомарного водорода вблизи атома цинка.....	82
3.3 Расчеты атомарного водорода вблизи атома кислорода.....	84

3.4 Расчеты атомарного водорода в вакансии кислорода.....	88
4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИМЕСИ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ЦИНКА.....	91
4.1 Моделирование релаксации атомарных плит ZnO с поверхностью $(1\bar{1}00)$ и $(11\bar{2}0)$	92
4.2 Расчеты адсорбции атомарного водорода на $(1\bar{1}00)$ поверхности оксида цинка.....	96
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	100
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	102

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ZnO – оксид цинка;
H – атом водорода;
Zn – ион цинка;
O – ион кислорода;
AO – атомные орбитали;
HREELS - высокоразрешающая спектроскопия энергетических потерь электронов;
GTO – гаусова типа функция;
LCAO – приближение линейных комбинаций атомных орбиталей;
KM – квантово-механический;
KS – Кона-Шэма уравнения;
HAS – спектроскопия рассеяние атомов гелия;
LDA – приближение локальной плотности;
GGA – приближение обобщенных градиентов;
PW – плоские волны (plane waves);
ССП – самосогласованное поле;
ТФП – теория функционала плотности;
УФ – ультрафиолетовая область спектра;
HF – Хартри-Фока приближение;
ЭВ – электронные возбуждения;
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс;
эВ – электрон-вольт;
ЭЯ – элементарная ячейка.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы и состояние проблемы

Оксид цинка (ZnO) имеет широкий спектр применения в качестве составляющей компоненты различных красителей, а также в химической промышленности вот уже последние 150 лет. Этот материал был использован еще в античных временах. Оксид цинка один из первых материалов, использованных в процессах получения меди. Еще в древности были замечены и применены, необычные свойства оксида цинка, которые играли ключевую роль в получении латуни и золота. Также, достижение высокой степени очистки дали возможность его использования в медицине. Начиная с 1900-х годов белый поликристаллический порошок ZnO начал использоваться в фармацевтической промышленности, такие как косметические крема, противосолнечные и антизагарные маски. Важным явилось подготовка на основе оксида цинка антибиотических препаратов, а также в протезировании зубов в стоматологии.

Бурное исследование оксида цинка началось в середине 1950-х годов в основном в Европе и США, где активное использование оксида цинка в промышленности привело к такому же активному теоретическому изучению внутреннего строения и многих других его свойств. К этим свойствам можно отнести полупроводниковые, пьезоэлектрические, и фотохимические свойства, большое внимание привлекло изучение люминесценции и фотопроводимости. Стоит отметить, что исследование фото- и электролюминесценции началось в середине 1930-х годов, но более широкое описание оптических и электронных свойств начинается спустя 20 лет, когда удается получить монокристаллический оксид цинка высокой степени очистки при помощи различных методов выращивания или специальной обработки натуральных (природных) кристаллов. Первые образцы представляли собой небольшие монокристаллы (до нескольких миллиметров), которые имели различную форму, обычно в виде тонких пластинок, призм и игл. Монокристаллический оксид цинка в обычных условиях кристаллизуется в форму вюрцита и имеет гексагональную кристаллическую решетку. Этот кристалл прозрачен в оптическом диапазоне и имеет широкую оптическую запрещенную зону в ближнем ультрафиолете (3.44 эВ при 2К). В тех же 1950-х и 1960-х годах, было показано, что оксид цинка обладает уникальными пьезоэлектрическими свойствами, которые привели к развитию пьезоэлектрических преобразователей на основе оксида цинка, таких как датчики деформации (тензодатчики) и датчиков давления. Изучение пьезоэлектрических свойств продолжается по сей день. В течение 1960-х были проделаны большие теоретические и экспериментальные работы по исследованию зонной структуры, экситонного состояния, оценке эффективных масс электронов и дырок, фононных и электротранспортных свойств идеального (бездефектного) оксида цинка. Тогда же было показано, что для оксида цинка, как и других широкощелевых полупроводников II-IV группы периодической таблицы, трудно продемонстрировать наличие хорошей *n* и *p* типа проводимости, так как оказалось сложным контролировать дозорных и акцепторных примесей с

высокой концентрацией. Управление примесями дало бы возможность создать *p-n* переходы, которые необходимы в оптоэлектронных устройствах, таких как ультрафиолетовые светодиоды, детекторы и транзисторы. Однако стоит заметить, что в это время еще не были развиты такие методы выращивания как молекулярно-лучевая эпитаксия и металлоорганическое химическое осаждение из паровой фазы, позволяющие легировать кристаллы оксида цинка акцепторными примесями. Более того, отсутствие больших образцов монокристаллов оксида цинка также препятствовало развитию оптоэлектроники на микроэлектронике с использованием оксида цинка. Несмотря на это, за последние 3-4 десятилетия сделан значительный шаг в развитии устройств на основе оксида цинка, таких как преобразователи, варисторы, катодоллюминесцентные светодиоды (в переходе в сернистый цинк (ZnS)), прозрачные проводящие тонкие пленки, «металл-полупроводник-металл» ультрафиолетовые детекторы, основанные на оксиде цинка (ближний ультрафиолет) и гетероструктуре MgZnO/ZnO (глубокий ультрафиолет), а также поверхностных акустических устройств, для которых не используется оксид цинка *p* – типа.

Демонстрация первого InGaN/GaN светодиода в середине 1990-х годов в Японии, работающего длительное время при комнатной температуре и в непрерывном спектре, а также первого диодного лазера, привели исследователей на мысль об использовании изоморфного оксида цинка в качестве подложки для эпитаксии (выращивания) нитрида галлия (GaN), так как производство объемных подложек из такого же кристалла GaN оказалось невозможным. При этом было ясно, что в результате роста InGaN/GaN возникает большое количество дислокации в результате несоответствия параметра решетки *c* ($\approx 14\%$), которое сильно влияет на производительность и время работы лазерных диодов, и частично на непрерывность испускаемой волны. Позже, в США продемонстрирован метод выращивания молекулярно-лучевой эпитаксии (*Molecular Beam Epitaxy*). Выращивание кристаллов GaN на малых образцах ZnO в плоскости, перпендикулярной оси *c*, позволяло уменьшить на 2 – 3 порядка количество дислокаций в GaN по сравнению с выращиванием на сапфирной подложке InGaN. За последние 10 лет, другая экспериментальная группа из США успешно изготовила для этой цели большие (40 мм в диаметре) высококачественные объемные монокристаллы ZnO в качестве подложки для выращивания GaN с помощью метода осаждения из паровой фазы (CVP), а недавно экспериментаторам удалось вырастить большие монокристаллы объемного ZnO с помощью метода расплава под давлением (*Pressure-Melt Technique*). В настоящее время ведутся работы по изготовлению полевого транзистора на основе AlGaIn/GaN, выращенного методом молекулярной эпитаксии, в котором дешевый ZnO вытравливают, а высокую теплопроводность материала уменьшают теплоотводом за счет гофрирования устройства и увеличения его площади.

За последнее десятилетие, исследование атомной и электронной структуры ZnO вновь привлекло огромное внимание, так как этот полупроводник явился сравнительно дешевым материалом с хорошими оптоэлектронными свойствами,

и который может применяться в качестве аналога другим более дорогим оптоэлектронным материалам. Можно отметить, к примеру, большое сходство с другим более дорогим материалом – GaN по электронным и структурным свойствам, включая значение запрещенной зоны (3.437 эВ для ZnO и 3.50 эВ для GaN при 2К) так и их постоянные решетки. Кроме того, ZnO имеет свободную энергию связи экситона 60 мэВ, что в сравнении с GaN примерно вдвое больше. Это, в свою очередь, делает ZnO высокоэффективным в использовании в ультрафиолетовых лазерах, детекторах, работающих при комнатной температуре. Таким образом, современная техника получения ZnO дает возможность легирования, создания *p-n* переходов, а также его использования в гетероструктурных переходах.

Объектом исследования является полупроводниковый кристалл оксида цинка (ZnO) с примесью водорода. Объект исследования соответствует теме диссертации, поставленной цели и задачам исследования.

Целью работы является исследование влияния примеси атомарного водорода на атомные и электронные свойства ZnO в объеме и на поверхности.

Задачи исследования

1. Рассчитать влияние на энергетику и электронные свойства ZnO примеси водорода в междоузлии;
2. Оценить влияние на энергетику и электронные свойства ZnO примеси водорода в вакансии кислорода;
3. Проанализировать релаксацию бездефектных неполярных поверхностей ZnO;
4. Исследовать процессы адсорбции водорода на неполярной поверхности ZnO.

Научная новизна состоит в следующих научных результатах:

1. Водород эффективно создает донорные уровни вблизи дна зоны проводимости;
2. На поверхности ZnO водород адсорбируется преимущественно на поверхностных ионах кислорода;
3. Междоузельная позиция атома водорода (hollow) на поверхности является стабильной;
4. Адсорбция водорода приводит к уменьшению релаксации $(1\bar{1}00)$ поверхности;
5. Внедрение вглубь кристалла увеличивает энергию образования водорода в ZnO.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Минимальная энергия внедрения водорода соответствует позиции атома H около иона кислорода, (которая будет показана ниже), с образованием сильной химической связи с длиной 0.978 Å. Водород в объеме кристалла ZnO является донорной примесью с низким потенциалом ионизации. Водород отдает часть электронной плотности на ближайшие соседние ионы Zn и O;
2. Расчеты для бездефектных неполярных $(1-100)$ и $(11-20)$ поверхностей показали, что ковалентный вклад в Zn-O связи на поверхности больше, чем в объеме кристалла. Среди неполярных $(1-100)$ и $(11-20)$ поверхностей более стабильной является $(1-100)$ поверхность;

3. Установлено, что адсорбция водорода на поверхности ZnO энергетически выгодна в позиции над поверхностными ионами кислорода и приводит к ее «металлизации». Слабая физическая адсорбция наблюдается в междоузельной позиции (*hollow*). В результате адсорбции снижается поверхностная энергия.

Научно-практическая значимость: Результаты данных неэмпирических расчетов объясняют физико-химические свойства чистого и с примесью водорода кристалла ZnO на атомарном уровне, и могут быть применены для создания прозрачных проводящих покрытий в микроэлектронике, в производстве элементов солнечных батарей и транзисторов.

Связь работы с научно-исследовательскими программами:

Работа выполнена в сочетании с научно-исследовательскими программами:

- 1) 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», подпрограмма 101 «Грантовое финансирование научных исследований» фундаментальные исследования в области естественных наук, по теме «Создание и исследование наноструктур в диэлектриках»;
- 2) «Целевое развитие университетской науки, ориентированной на инновационный результат», по теме «Разработка и исследование дозиметрических и сцинтилляционных материалов с кислородосодержащими примесями и поливалентных металлов», договор № 1279 от 04.04.2012 г.

Личный вклад автора: Все расчеты по примеси водорода в объеме и адсорбции водорода на поверхности были выполнены лично автором диссертации. При этом все промежуточные и итоговые результаты обсуждались с руководителем темы диссертационной работы, профессором А.Т. Акылбековым, зарубежным научным консультантом, Академиком Латв.А.Н. Е.А. Котоминым и сотрудниками Института физики твердого тела (Рига, Латвия): профессором Ю.Ф.Жуковским, профессором Ю. Пурансом, к.ф-м.н. С. Пискуновым, магистром физики А. Сорокиным.

Апробация работы: Результаты выполненных расчетов по поставленным задачам представлены на следующих Международных конференциях:

1. International Conference «Functional Materials and nanotechnologies, (FM&NT - 2012)», Riga, Latvia;
2. International Conference «Functional Materials and nanotechnologies, (FM&NT - 2013)», Tartu, Estonia;
3. International Science Conference «ACCMS-VO» 7-th Meeting, 23-25 November 2012, Tohoku University (Sendai, Japan).
4. Международной Научной Конференции «Современные проблемы теоретической физики», посвященной 75-летию академика НАН РК М.М. Абдильдина, 15-16 марта 2013, Алматы, Казахстан
5. International Science Symposium «EMRS», Strasbourg, France. 27-30 May 2013.
6. International Science Conference «Physics of Disordered Systems». National University of Lviv, Lviv, Ukraine 14-16 October 2013.

Публикации: В результате проведенных расчетов было опубликовано 19 печатных работ, из них 2 входят в базу Thomson Reuters, одна в базу Scopus, 6

публикации рекомендованных ККСОН МОН РК, 10 тезисов в Международных конференциях.

Объем и структура диссертации: Диссертация состоит из содержания, четырех разделов, заключения, и списка использованной литературы. Объем диссертации 108 страницы, включающий 31 рисунок, 14 таблиц, 173 литературных источников.

Основное содержание работы: Во введении обосновывается актуальность и проблематика темы диссертационной работы. Во вводной части дается расширенное описание фундаментальных свойств оксида цинка (ZnO), которые включают в себя собственные и примесные дефекты и их влияние на атомное и электронное строение ZnO. Также дается экспериментальный и теоретический обзор по исследованию адсорбции примеси водорода на поверхности ZnO.

Во второй части приводится методология расчетов. Дается описание метода Хартри-Фока, теории функционала плотности и приближений локальной плотности и обобщенных градиентов, способы задания гибридных обменно-корреляционных функционалов. Также приводится схема расчетов свойств зонной структуры, плотности состояния, энергетики дефектов.

В третьей части изложены основные результаты проведенных расчетов примеси водорода в объеме ZnO. Рассчитаны энергия образования, релаксация атомарной структуры вокруг дефекта, перераспределения заряда. Построены плотности состояния, и зонные структуры в зависимости от концентрации примеси. Для анализа химической связи дефекта с кристаллической структурой построены карты разностной плотности. Для всех расчетов был выбран гибридный обменно-корреляционный функционал Пердью-Бюрке-Эрнзерхофа (PBE0), который дает хорошее согласие основных свойств ZnO в сравнении с экспериментом.

В четвертой части приведены результаты расчетов двух бездефектных неполярных $(1\bar{1}00)$ и $(11\bar{2}0)$ поверхностей ZnO и адсорбции атомарного водорода на $(1\bar{1}00)$ поверхности. Изучено электронное и атомарное строение поверхности при разной концентрации примеси водорода.

В заключении подведены итоговые выводы по всем результатам расчетов примеси водорода в объеме и на поверхности ZnO.

1 ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ЦИНКА

1.1 Внутреннее и поверхностное строение оксида цинка

Исследование широкощелевого полупроводника оксида цинка (ZnO , 3.4 эВ при 2 К [1]) в последнее время приобрело большой научный и коммерческий интерес. За счет уникальных оптических и электронных свойств, ZnO является перспективным материалом для оптоэлектроники [2-5]. Ранее для производства пьезоэлектрических преобразователей, варисторов, прозрачных проводящих пленок использовался ZnO в поликристаллической форме. Однако с недавним развитием широкого спектра методов получения монокристаллического ZnO открылась новая возможность – получение ультрафиолетовых светодиодов, а также транзисторов, работающих при высоких температурах [3]. К тому же в производстве ZnO является сравнительно дешевым материалом, поэтому он является отличным заменителем других более дорогих полупроводников со схожими свойствами, таких как GaN , InN , SiC и т.д. Стоит добавить, что с недавнего времени были успешно получены различные наноструктуры ZnO , которые также имеют перспективное применение в элементах солнечных батарей [4, 5].

В нормальных условиях оксид цинка имеет кристаллическую структуру вюрцита (B4). В такой структуре атомы цинка и кислорода образуют гексагональную кристаллическую решетку вдоль оси c , при этом каждый атом кислорода (O) (или цинка (Zn)) имеет окружение из 4-х атомов цинка (или кислорода) (рисунок 1.1 c). Четырехгранное расположение атомов дает полярную симметрию вдоль главной оси c , которая, в свою очередь отвечает за большое количество физико-химических свойств (к примеру, это отвечает за такие свойства как пьезоэлектричество, спонтанная поляризация, а также является ключевым фактором в процессе роста кристалла и образовании дефектов). Такая структура характеризуется 4-мя низкоиндексными поверхностями: неполярными $(10\bar{1}0)$ и $(11\bar{2}0)$ поверхностями (рисунок 1.2) и полярными (0001-Zn) и (0001-O) поверхностями (рисунок 3). Как будет показано ниже, полярные поверхности обладают разными химическими свойствами [6] и обе обладают разными механизмами релаксации. Помимо структуры вюрцита, ZnO также кристаллизуется в структуру цинковой обманки (*zinc blend*) и каменной соли (*rock salt*) (рисунок 1.1 a, b). При этом обе структуры являются нестабильными в нормальных условиях. Структура цинковой обманки получается только в случае выращивания ZnO на подложке с кубической структурой [7-9], а структура каменной соли нестабильна при эпитаксии и возникает при воздействии давления ~ 10 ГПа [10].

Кроме присутствия высокой полярности, тетраэдрическое строение ZnO является показателем ковалентности химической связи (sp_3 - гибридизация). Таким образом, ZnO является смешанным ионно-ковалентным кристаллом, в котором безразмерный показатель ионности по шкале Филипс (*Phillips*) составляет 0.616 [11]. Параметры внутренней кристаллической структуры составляют $a = b = 3.2495 \text{ \AA}$, $c = 5.2069$, а плотность $\rho = 5.605 \text{ г/см}^3$ [12].

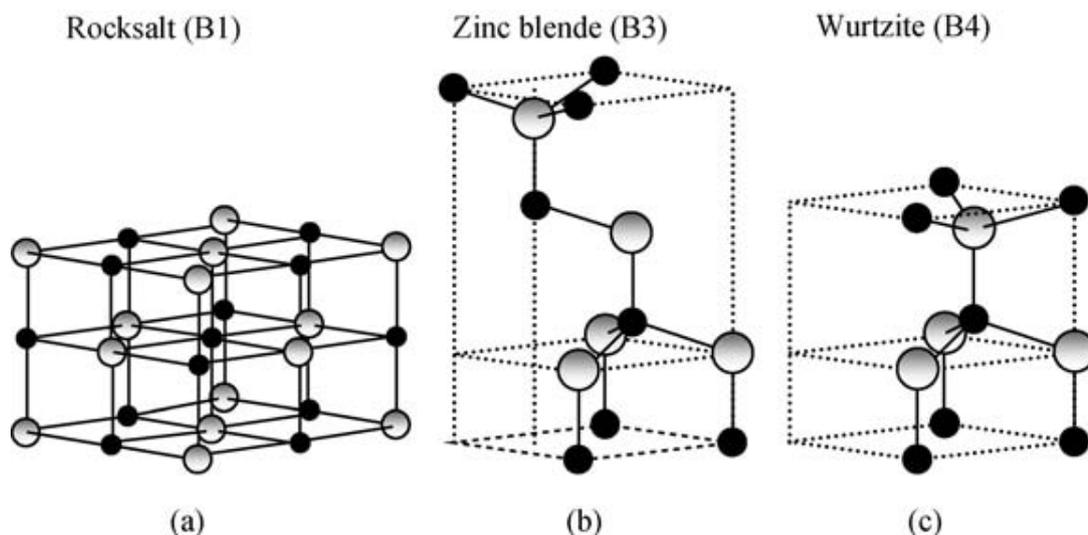


Рисунок 1.1 - Структура каменной соли (a) цинковой обманки (b) вюрцита (c) и кристалла ZnO. Серыми и черными кружками обозначены атомы Zn и O, соответственно

Рассмотрим теперь поверхностное строение ZnO. *Неполярная* $(10\bar{1}0)$ *поверхность* (рисунок 1.2 а) стала объектом многих экспериментальных и теоретических исследований. Однако механизм атомарной релаксации поверхности остается еще довольно неясным. С использованием дифракции низкоэнергетических электронов, Дьюк и сотр. (Duke *et. al.*) [13] показали, что поверхностные атомы Zn в результате релаксации смещаются вглубь кристалла ZnO на $\Delta d = -0.45 \pm 0.1 \text{ \AA}$. При этом атомы O на поверхности также смещаются вглубь, но с меньшей амплитудой $\Delta d = -0.05 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Это приводит к небольшому *искажению* поверхности, при котором димер Zn-O на поверхности ориентируется с углом $(12 \pm 5)^\circ$ к нормали плоскости поверхности. Также показано, что боковое смещение атомов Zn в направлении атома O $\Delta d(\text{Zn}) = -0.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$, однако строгого доказательства этому приведено не было. В дальнейшем в эксперименте по фотоэмиссии с угловым разрешением [14] было подтверждено, что атомы Zn на поверхности смещаются в направлении внутрь кристалла ZnO. При сравнении экспериментальных данных с теоретическим предсказанием релаксации атомарной геометрии сделан вывод, что атомы Zn действительно смещаются вглубь на $\Delta d \approx -0.4 \text{ \AA}$.

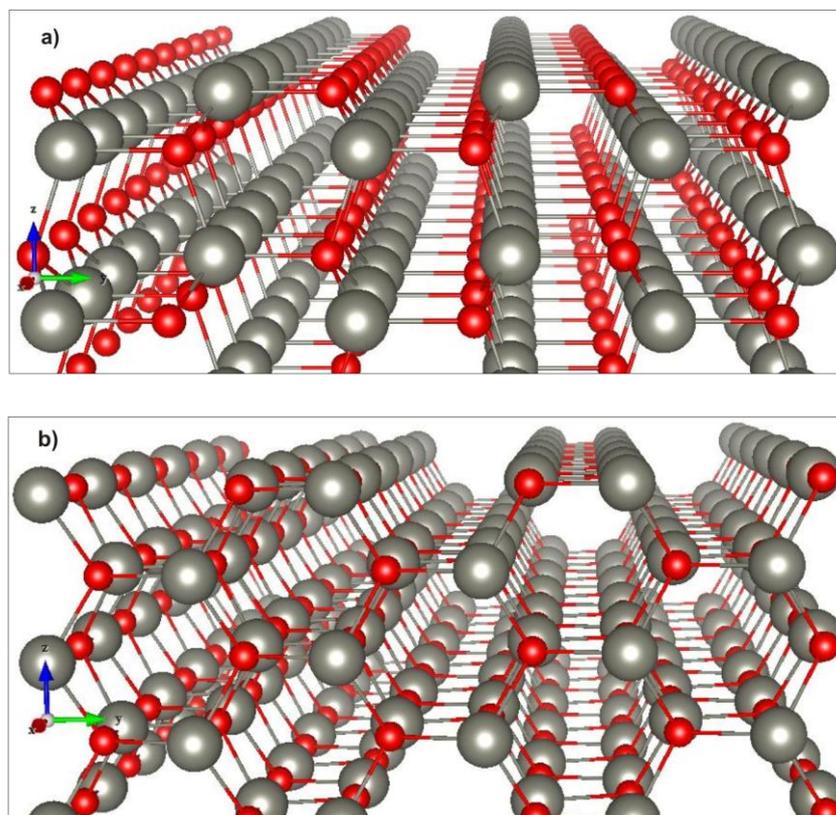


Рисунок 1.2 - Нерелаксированные атомарные структуры неполярной (a) $(10\bar{1}0)$ и (b) $(11\bar{2}0)$ поверхностей ZnO

В отличие от результатов вышеуказанных работ, в эксперименте по дифракции скользких рентгеновских лучей (Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXD [15]) показано, что поверхностные атомы Zn смещаются вертикально внутрь образца ZnO лишь на $\Delta d(\text{Zn}) = -0.06 \pm 0.02 \text{ \AA}$, а боковое смещение в направлении к атому O составляет $\Delta d(\text{Zn}) = -0.05 \pm 0.02 \text{ \AA}$. Однако, стоит отметить, что на поверхности используемых образцов наблюдалось большое количество неровностей в виде выступающих атомарных террас и для их модели предсказано существование большого количества вакансий в первом и втором атомарном слое. С другой стороны, с помощью сканирующей туннельной микроскопии ZnO с атомарным разрешением, Паркер с сотр. (Parker *et al.*) [16] показали присутствие больших атомарных террас и отсутствие видимых дефектов на поверхности размером 11×14 поверхностных элементарных ячеек. За счет слабого рассеяния рентгеновских лучей, в эксперименте GIXD невозможным оказалось точное определение позиции атома O на поверхности [15]. Наиболее успешные данные эксперимента дают, что атом O релаксирует с поверхности внутрь кристалла на большее расстояние, чем атом Zn, $d(\text{O}) = -0.12 \pm 0.06 \text{ \AA}$. Такая картина релаксации является необычной в сравнении с результатами других экспериментальных работ, в которых показано, что катионы смещаются глубже, чем анионы.

Первые теоретические исследования $(10\bar{1}0)$ поверхности ZnO были выполнены с использованием эмпирических моделей сильной связи (*empirical*

tight-binding models). В результате применения двух различных подходов модели сильной связи, Уанг (Wang) и Дьюк (Duke) [17] обнаружили, что атомы Zn на поверхности смещаются внутрь на $\Delta d(\text{Zn}) = -0.57 \text{ \AA}$, во втором приближении Иванов (Ivanov) и Поллманн (Pollmann) [18] показали, что поверхность имела структуру, сравнимую с объемной структурой, т.е. наблюдалось отсутствие атомарной релаксации поверхности. Недавние расчеты, основанные на оболочечной модели (*shell model*) [19] предсказали смещение поверхностных атомов Zn внутрь $\Delta d(\text{Zn}) = -0.25 \text{ \AA}$ и сильное смещение наружу на втором слое $\Delta d(\text{Zn}) = +0.165 \text{ \AA}$.

Некоторые *ab initio* расчеты (DFT-LDA [20], HF [21], гибридный DFT-V3LYP [22]) с использованием базисного набора функций типа Гаусса для релаксации электронной структуры показали малое смещение поверхностных атомов Zn и соответственно малое угловое отклонение Zn-O связи $\approx 2^\circ - 5^\circ$. Однако в случае полной оптимизации геометрии кристаллической структуры такой результат вызывает сомнения, так как недавние DFT-LDA расчеты с использованием базиса плоских волн показали сильную релаксацию геометрии, а угловое отклонение составило 11.7° [23].

Неполярная (11 $\bar{2}$ 0) поверхность (рисунок 1.2 b) была исследована с помощью методов сканирующей туннельной микроскопии [24], сканирующей туннельной спектроскопии, дифракцией низкоэнергетических электронов и спектроскопии рассеяния ионов гелия (He) [6]. Было показано, что поверхность имеет значительное число атомарных террас и различных атомарных траншей с высотой $\approx 50 \text{ \AA}$. Аналогичные эксперименты с (10 $\bar{1}$ 0) поверхностью показали, что на ней образуются крупномасштабные плоские атомарные террасы с высотой $\sim 3 \text{ \AA}$. В отличие от (10 $\bar{1}$ 0) поверхности, неполярная поверхность (11 $\bar{2}$ 0) была теоретически менее исследована. Использование двух теоретических подходов в приближении сильной связи показали аналогичную картину атомарной релаксации, как и в случае неполярной (10 $\bar{1}$ 0) поверхности [17, 18]. В модели Уанга и Дьюка обнаружено сильное смещение поверхностных атомов Zn вглубь кристалла $\Delta d(\text{Zn}) = -0.54 \text{ \AA}$, а в модели Иванова и Поллмана сделан вывод, что поверхность опять же имеет структуру мало отличающуюся от объемной. Гибридные расчеты из первых принципов с использованием функционала плотности V3LYP, проведенные в [25], показали более слабую релаксацию (11 $\bar{2}$ 0) поверхности по сравнению с (10 $\bar{1}$ 0) поверхностью.

В теоретическом изучении *полярных поверхностей*, то есть поверхностей, оканчивающихся ионами Zn или O (рисунок 1.3 a, b), возникает серьезная проблема неустойчивости таких поверхностей, связанная с ненулевым электростатическим потенциалом. Эти поверхности также называют поверхностями *Taskera 3-go tina* (*Tasker type 3 surfaces*) [26]. Для того, чтобы нейтрализовать возникшее электрическое поле требуется перераспределение заряда между O-терминированной поверхностью и Zn-терминированной поверхностью, при котором Zn-терминированная поверхность становится менее положительно заряженной, а O-терминированная поверхность менее отрицательно заряжена. Известно, что для полярных поверхностей наблюдается

сильная реконструкция поверхности или возникают искажения за счет переноса заряда [27]. Также, к механизму стабилизации полярных поверхностей можно отнести присутствие произвольно расположенных дефектов (к примеру, вакансии), примеси, а также заряженных адсорбатов. Однако экспериментально показано, что Zn-терминированная поверхность является стабильной без возникновения дефектов и разных примесей [27]. Несмотря на многочисленные теоретические и экспериментальные исследования, вопрос о механизме стабилизации полярных поверхностей остается открытым и по нему ведутся дискуссии.

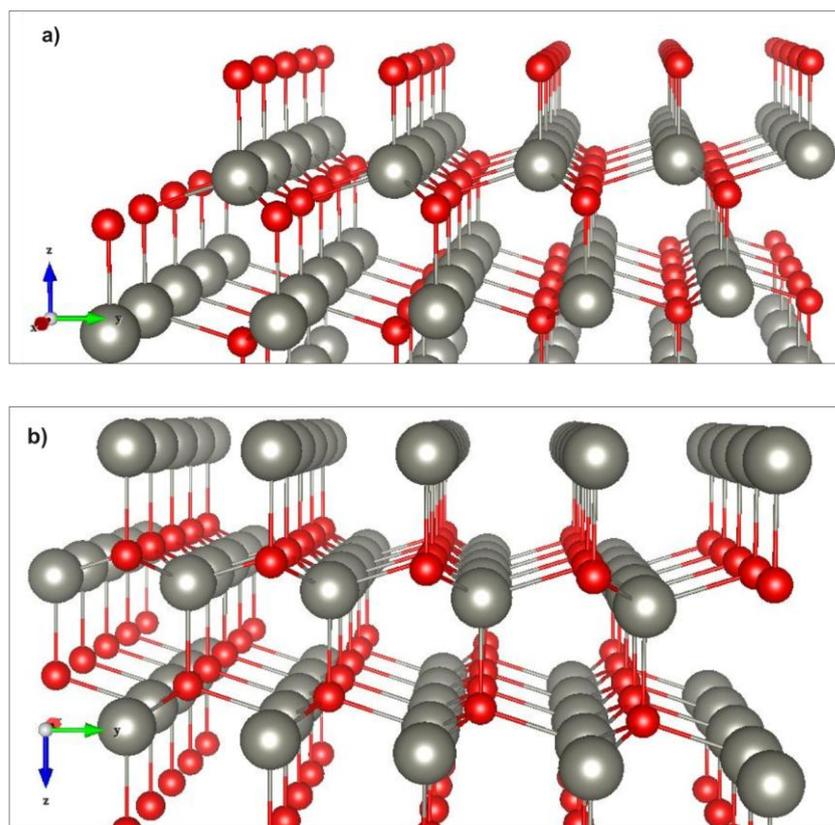


Рисунок 1.3 - Нерелаксированные атомарные структуры полярных (a) 0001-O и (b) 0001-Zn поверхностей

Предполагая, что полярные поверхности бездефектные и чистые, снижение плотности поверхностного заряда возможно лишь при переносе части электронов с одной поверхности на другую. Отрицательный заряд перетекает от O-терминированной поверхности к Zn-терминированной поверхности, в результате чего, в поверхности возникает частичное заполнение электронных уровней. Такое перераспределение заряда также называется «металлизацией» поверхности и было использовано в предыдущих *ab initio* расчетах для их описания [28, 29]. Вопрос о том, становятся ли полярные поверхности металлическими или нет, зависит от значения ширины частично заполненных энергетических зон поверхности. С другой стороны, если полярные поверхности стабилизируются за счет вакансии или других дефектов, в зонной структуре будут появляться дефектные уровни. В таком случае, металлизация

поверхности может быть объяснена как результирующее влияние разнообразных и многочисленных дефектов.

Для описания релаксации полярных поверхностей было сделано несколько экспериментальных попыток. Ранее, в анализе дифракции низкоэнергетических электронов Дюк (Duke) и Любински (Lubinsky) [30] рассчитали расстояние между поверхностными атомарными слоями Zn-O (d_{12}). Для поверхности, терминированной атомами Zn, $d_{12} = 0.607 \text{ \AA}$, а для поверхности, терминированной атомами O $d_{12} = 0.807 \text{ \AA}$. Однако, эти расчеты были основаны на полученных ранее значениях d_{12} в объеме: 0.807 \AA и 0.612 \AA [31], соответственно, и таким образом уже включали погрешность в определении d_{12} на поверхности.

Для Zn-терминированной поверхности из сравнения фотодифракции рентгеновских лучей с экспериментами рассеяния [32] было получено, что любая релаксация внутрь кристалла ZnO исключена. Методом коаксиальной ионной спектроскопии показано, что межслойное расстояние увеличивается на $\Delta d_{12} = +0.35 \text{ \AA}$. Такое же поведение наблюдается из экспериментов GIXD, где получено $\Delta d_{12} = +0.05 \text{ \AA}$ [33]. В этом эксперименте, данные анализа по дифракции рентгеновских лучей могут быть лучше объяснены, если предположить, что на поверхности случайным образом удалено четверть поверхностных атомов Zn. С другой стороны, из эксперимента по рассеиванию низкоэнергетических ионов (LEIS [34]) показано, что как на Zn-терминированной, так и на O-терминированной поверхности не образуется дефектов.

Для O-терминированной поверхности, из экспериментов по рассеиванию низкоэнергетических ионов, показано, что расстояние d_{12} между двумя двойными слоями Zn и O приблизительно равно расстоянию между двойными слоями в объеме [35]. С помощью дифракции рентгеновских лучей [36] показано, что d_{12} сокращается на 25%, такие же результаты получены в анализе по рассеиванию низкоэнергетических электронов, однако здесь изначально были использованы неверные данные по объемной структуре [31]. В экспериментах по дифракции скользящих рентгеновских лучей (GIXD) получено, что O-терминированная поверхность смещается внутрь $d_{12} \approx 0.33 \text{ \AA}$, а Zn-терминированная плоскость смещается наружу $d_{12} \approx +0.08 \text{ \AA}$. После существенного улучшения качества подготовки образцов ZnO, той же научной группой вновь исследовано O-терминированная поверхность, где показано, что Zn-терминированная и O-терминированная поверхности смещаются вглубь кристалла $-0.19 \pm 0.02 \text{ \AA}$ и $-0.07 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Релаксация внутрь O-терминированной поверхности также было подтверждено другими опытами по дифракции рентгеновских лучей, в которых получены следующие значения $d_{12} = -0.24 \pm 0.06 \text{ \AA}$ и $d_{23} = -0.04 \pm 0.02 \text{ \AA}$ [28].

Ab initio расчеты полярных поверхностей показали существенное сокращение межслойного расстояния между слоями Zn и O, а также сильную релаксацию внутрь O-терминированной поверхности [28, 29]. Такое разногласие теоретических расчетов с многими экспериментальными данными было объяснено в [37], где показано, что O-терминированная поверхность

покрыта водородом. В дальнейшем, при расчете О-терминированной поверхности с адсорбированным водородом получено, что расстояние между Zn-О слоями вновь расширяется, приближаясь к значению в объеме. Такие же результаты получены в работе [38]. Для Zn-терминированной поверхности также видны сильные разногласия. Расчеты предсказывают сильное сокращение Zn-О расстояния (20 – 30%), что абсолютно не наблюдается в эксперименте, где показано отсутствие релаксации либо даже смещение Zn-слоя вверх наружу. Это может говорить о том, что «металлизация» как механизм стабилизации Zn-терминированной поверхности, возможно, является неадекватным. Недавно с помощью сканирующей туннельной микроскопии [6] было показано, что на Zn-терминированной поверхности наблюдается множество атомарных «впадин» и «выступов» с высотой приблизительно в один двойной слой Zn-О. Подразумевая присутствие таких дефектов, теоретически показано, что релаксация приводит к уменьшению концентрации атомов Zn на поверхности примерно на 25%. Уменьшение концентрации атомов Zn на 25% также следует из анализа по дифракции скользящих рентгеновских лучей [33].

1.2 Влияние собственных точечных дефектов на атомарные и электронные свойства оксида цинка

1.2.1 Вакансия цинка

Вакансии цинка приводят к частично занятым состояниям в запрещенной зоне ZnO. Эти состояния определяются оборванными связями от четырех соседних атомов кислорода и лежат близко к максимуму валентной зоны. Они частично заполнены и могут принимать дополнительные электроны, тем самым характеризуя вакансию цинка (V_{Zn}) как акцептор. Энергия образования дефектов акцепторного типа уменьшается с увеличением уровня Ферми, поэтому V_{Zn} могут легко формироваться в образцах *n*-типа. Кроме того, образование V_{Zn} энергетически выгодно в условиях системы, богатых кислородом. На рисунок 1.4 показано, что V_{Zn} имеют очень высокую энергию образования в ZnO *p*-типа, и следовательно, концентрация V_{Zn} в таком кристалле очень низка. С другой стороны, в ZnO *n*-типа V_{Zn} имеют самую низкую энергию образования среди собственных точечных дефектов. Стоит отметить, что энергия образования для V_{Zn}^{2-} довольно низкая, что говорит о присутствии V_{Zn}^{2-} в высокой концентрации в ZnO *n*-типа, играющего роль компенсирующего центра. Опытами аннигиляции позитронов [39, 40] действительно подтверждено присутствие вакансии цинка в ZnO *n*-типа.

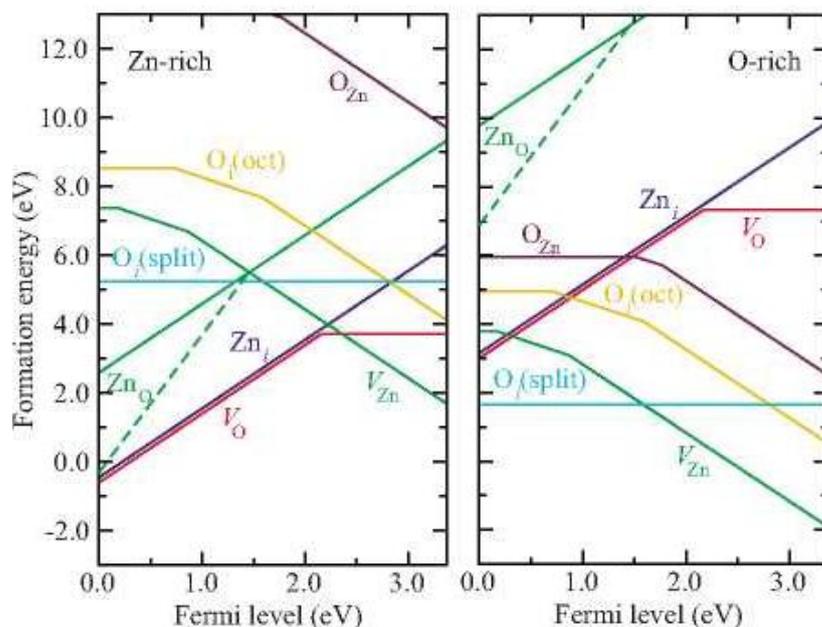


Рисунок 1.4 - Энергия формирования собственных дефектов ZnO как функция уровня Ферми. Уровень Ферми соответствует вершине валентной зоны. Точки изгиба представляют зарядовые переходы

Обнаружено, что V_{Zn} являются глубокими акцепторами с переходными уровнями $\varepsilon(0/-) = 0.18$ эВ и $\varepsilon(-/2-) = 0.87$ эВ. Для V_{Zn} эти уровни расположены очень глубоко, таким образом, превращая V_{Zn} в мелкий акцептор. В сочетании с их высокой энергией образования в кристалле p -типа, V_{Zn} вряд ли играет какую-либо роль в p -типа проводимости. Недавно было высказано предположение что комплекс, образованный элементами, замещающими атом Zn (As или Sb), окруженный двумя вакансиями, может быть ответственным за проводимость p -типа [41]. По результатам расчетов, энергия формирования одиночной вакансии V_{Zn} составляет 3.7 эВ при условиях p -типа проводимости (E_F находится вблизи максимума валентной зоны) и при условиях богатых кислородом. Энергия образования комплекса $As_{Zn}-2V_{Zn}$ тогда составляет 7.4 эВ плюс энергия образования замещения As_{Zn} (или Sb_{Zn}) и минус энергия связи комплекса. Предполагая, что энергия образования As_{Zn} (или Sb_{Zn}) составляет около 1 эВ (здесь было пренебрежено очень малым химическим расхождением атомов Zn и As), энергия связи, необходимая для стабилизации этих комплексов в условиях равновесия будет составлять более 6 эВ. Это значение слишком велико, чтобы быть достижимым, и намного больше, чем значение, рассчитанное в работе [41]. Поэтому эти комплексы вряд ли могут быть ответственны за проводимость p -типа.

Атомы O вокруг вакансии Zn сильно релаксируют наружу (примерно на 10% по отношению к равновесной длине Zn-O связи) (рисунок 1.5). Аналогичная картина релаксации наблюдаются для других трех возможных заряженных состояний V_{Zn}^0 , V_{Zn}^- и V_{Zn}^{2-} . Это означает, что перекрытие $2p$ орбиталей между атомами O, окружающих вакансию Zn, слишком мало, в

результате чего это приводит к значительной химической связи между атомами О. Действительно, рассчитанное О-О расстояние составило 3.5 Å, которое намного больше, чем сумма их ковалентных радиусов $2 \times 0.73 \text{ Å} = 1.46 \text{ Å}$.

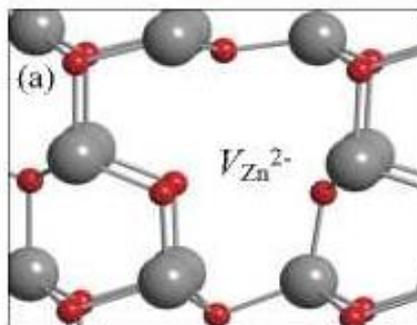


Рисунок 1.5 - Локальная атомарная релаксация дважды заряженной вакансии Zn

Расчеты, с использованием LDA или LDA+ U приближений, не воспроизвели какие-либо низкосимметричные искажения Яна-Теллера для V_{Zn} в (1-) или нейтральном зарядовом состоянии, даже если такие искажения проявляются [42, 43, 44]. Искажения Яна – Теллера также возникают вокруг вакансий катионов в ZnSe [45] и известно, что LDA расчеты не могут воспроизвести их [46]. В случае ZnO, для вакансии цинка в заряженном (1-) состоянии, дырка локализована на одном из четырех ближайших соседних атомов О. Атом О с дыркой релаксирует в сторону вакансии, тем самым понижая полную энергию системы. В случае ZnSe, в соответствии с [47], эффект Яна-Теллера понижает энергию V_{Zn} на 0.35 эВ. Следует отметить, что понижение энергии для отрицательно заряженного состояния является причиной смещения $\varepsilon(-/2-)$ переходного уровня от вершины валентной зоны, т.е. появляется тенденция создания более глубокого уровня.

1.2.2 Вакансия кислорода

Среди дефектов, которые ведут себя как доноры, вакансии О (V_O) имеют самую низкую энергию образования (рисунок 1.4). V_O часто называют источником собственной проводимостью в ZnO. Недавние расчеты из первых принципов показали, что V_O в ZnO не могут играть существенной роли в проводимости n – типа [48]. Во-первых, стоит отметить, что энергия образования V_O в материалах с проводимостью n -типа довольно высока (3.72 эВ), даже в экстремальных нестехиометрических условиях, богатых атомами Zn. Это означает, что в условиях равновесия, концентрация V_O будет всегда низкой. Еще более важным является то, что вакансии О являются глубокими, а не мелкими донорами. Переходный уровень ($2+/0$) находится на 1 эВ ниже дна зоны проводимости. Таким образом, V_O в устойчивом состоянии не отвечают за переход электронов в зону проводимости при тепловых возбуждениях, и поэтому не представляют собой источника n – типа проводимости.

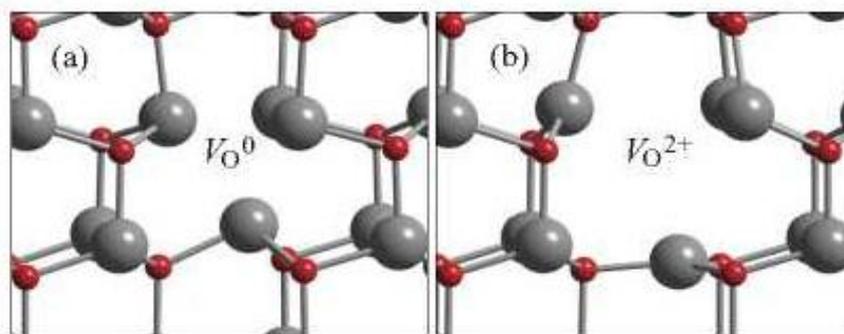


Рисунок 1.6 - Локальная релаксация атомарной структуры (а) нейтральной и (б) 2+ заряженной вакансии кислорода

Стоит отметить также, что в то время как энергия образования V_O в ZnO n – типа высока, она значительно ниже в ZnO p – типа, где вакансия дважды заряжена (V_O^{2+}). Таким образом, V_O могут являться потенциальным источником компенсации акцепторов в ZnO p – типа.

Ранее было обнаружено, что V_O являются «отрицательными U центрами», подразумевая под этим, что уровень перехода $\varepsilon(2+/+)$ лежит выше уровня $\varepsilon(+/0)$ [48]. Из расчетов следует $U = \varepsilon(2+/+) - \varepsilon(+/0) = -0.7$ эВ (рисунок 4). Поскольку уровень Ферми перемещается вверх, то термодинамический переход в заряженном состоянии происходит непосредственно из (2+) состояния в нейтральное состояние. Состояние с зарядом (+) неустойчиво при любом положении уровня Ферми.

За счет отрицательного U характера поведения, возникают значительные локальные релаксации решетки, которые стабилизируют заряженное состояние вакансии. Для нейтрального зарядового состояния вакансии, четыре ближайших атома Zn смещаются внутрь на 12% от равновесной длины связи Zn-O, тогда как для + и 2+ зарядовых состояний наблюдается смещения наружу на 2% и 23%, как видно из рисунка 6. Происхождение этих больших релаксаций решетки заключается в электронном строении V_O . Четыре «оборванные связи» окружающих атомов Zn объединяются, чтобы сформировать полностью симметричное a_1 состояние в запрещенной зоне, и три почти вырожденных состояния, расположенных над дном зоны проводимости. В нейтральном состоянии, конфигурация a_1 захватывает два электрона, а ее энергия снижается при сближении четырех атомов Zn. В этом случае, электронная энергия превышает энергию колебания Zn-O связи, окружающих вакансию, и полученное a_1 состояние лежит вблизи вершины валентной зоны. В конфигурации V_O^+ , a_1 состояние занято одним электроном и электронная энергия слишком мала, чтобы преодолеть энергию деформации; четыре атома Zn смещаются слегка наружу, смещая тем самым a_1 состояние к середине запрещенной зоны. В V_O^{2+} конфигурации, a_1 состояние пустое (не содержит электроны) и четыре атома Zn сильно смещаются наружу, растягивая Zn-O связи; пустое a_1 состояние лежит рядом с дном зоны проводимости. Эти большие релаксации значительно снижают энергию образования V_O^{2+} и V_O^0 по отношению к V_O^+ , делая V_O отрицательным U центром.

До настоящего времени, большинство экспериментальных исследований V_O полагались на методику электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). К другим методам изучения V_O можно отнести метод спектроскопии позитронной аннигиляции [40]. Образцы кристаллов ZnO облучались электронами и после облучения они имели уровень Ферми ниже дна зоны проводимости на 0.2 эВ. Было определено, что основным компенсирующим дефектом является V_{Zn} . Однако экспериментальные измерения показали присутствие нейтральных дефектов, которые предположительно являются нейтральными V_O . Эти экспериментальные наблюдения полностью согласуются с результатами LDA, LDA+ U расчетов. При этом теоретически и экспериментально показано отсутствие V_O при выращивании материала и присутствие нейтральных V_O с $E_F = E_c - 0.2$ эВ (E_c – дно зоны проводимости).

1.2.3 Междоузельный цинк

Существует два различных типа конфигураций междоузельного цинка (Zn_i) в структуре вюрцита: 1) в тетраэдрическом расположении; 2) в октаэдрическом расположении. В тетраэдрическом расположении один атом цинка имеет всего один соседний атом кислорода, лежащего на расстоянии около $0.833d_0$, где d_0 является длиной Zn-O связи вдоль оси c ($\sim 2\text{\AA}$). Таким образом, атом цинка, размещенный в этом положении, имеет ограничения в релаксации геометрии. Октаэдрическое расположение находится в междоузельном канале вдоль оси c . Эта позиция находится на равноудаленном расстоянии от трех атомов Zn и O на $1.07d_0$. Из анализа релаксации, для Zn_i можно ожидать, что его предпочтительное расположение – октаэдрическое, где геометрические релаксации являются более малыми. Действительно, обнаружено, что октаэдрическое расположение является стабильной позицией Zn_i . Энергия образования для Zn_i в тетраэдрическом расположении выше на 0.9 эВ и неустойчиво: Zn_i спонтанно релаксирует в октаэдрическое расположение и, поэтому, может играть роль в миграции Zn_i . Более того, вместо того, чтобы занимать идеальные октаэдрические позиции, наблюдается большое смещение Zn_i вдоль оси c . После релаксации атомарной структуры, расстояние между Zn_i и Zn увеличивается ($1.22d_0$), а Zn_i -O расстояние уменьшается ($1.02d_0$) как показано на рисунке 1.7. Аналогичные смещения вдоль оси c наблюдаются также для Ga_i в кристалле GaN [49].

На рисунке 1.4 показано, что при условиях проводимости n -типа (уровень Ферми вблизи зоны проводимости), Zn_i имеет высокую энергию образования. При этом даже в экстремальных условиях (богатых атомами Zn), энергия образования имеет значение ~ 6 эВ. Таким образом, вряд ли Zn_i могут играть роль в проводимости n -типа, так как они присутствуют в очень низких концентрациях в ZnO n -типа.

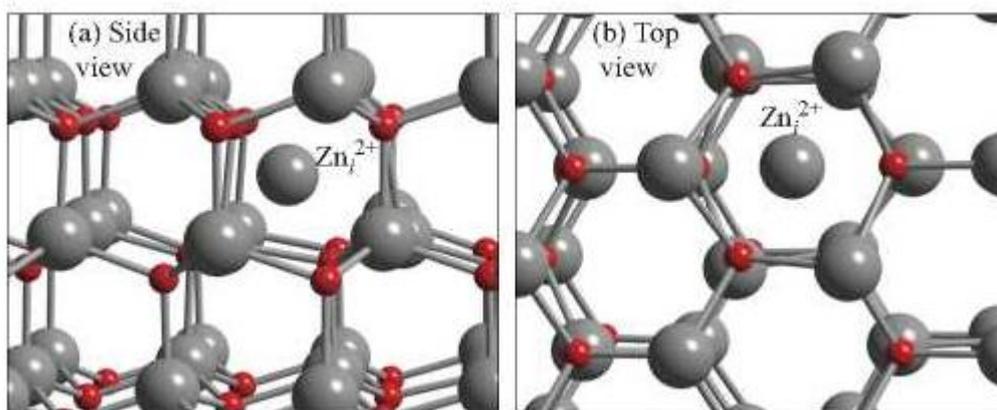


Рисунок 1.7 - Локальная релаксация вокруг междузельного атома Zn в заряженном ($2+$) состоянии в стабильном октаэдрическом положении (а) вид сбоку (б) вид сверху

С другой стороны, энергия образования Zn_i^{2+} быстро уменьшается, когда уровень Ферми смещается к вершине валентной зоны. Таким образом, Zn_i является потенциальным источником компенсации в ZnO p -типа.

Zn_i вводит a_1 состояние с двумя электронами выше дна зоны проводимости. Эти два электрона могут быть переданы зоне проводимости. Действительно, было обнаружено, что Zn_i находится исключительно ($2+$) зарядовом состоянии с уровнями $\epsilon(2+/+)$ и $\epsilon(+/0)$ выше дна зоны проводимости. Zn_i всегда отдает электроны в зону проводимости, таким образом, Zn_i характеризуется как мелкий донор. Конечно, эти электроны могут быть связаны с дефектным центром, так что эффективно наблюдаемые уровни дефекта будут уровни, расположенные ниже дна зоны проводимости.

Тем не менее, из-за их высокой энергии образования, Zn_i практически отсутствует при равновесных условиях в ZnO. Было высказано предположение, что Zn_i можно наблюдать в ZnO n -типа при неравновесных условиях. Томаш (Thomas) [50] сообщил о появлении мелких доноров, когда кристалл ZnO нагревали в парах Zn с последующим быстрым охлаждением, Хатсон (Hatson) [51] также наблюдал появление мелких доноров с энергией ионизации 51 мэВ в опытах по эффекту Холла. Лук с сотр. (Look *et. al.*) [52] провел опыты по облучению высокоэнергетическими электронами кристаллов ZnO и определил присутствие мелких доноров с энергией ионизации 30 мэВ. Основываясь на том, что степень образования таких дефектов для (0001)-Zn поверхности выше, чем для (0001)-O поверхности, донорные уровни соответствуют дефекту в цинковой подрешетке (либо к самому Zn_i , либо к какому-нибудь комплексу с Zn_i). За счет высокой энергии образования и высокой подвижности (даже при низких температурах) изолированный Zn_i вряд ли является тем дефектом, который наблюдается в вышеуказанных экспериментах.

1.2.4 Междузельный кислород

Избыток атомов кислорода в кристаллической решетке ZnO может быть размещен в междузельных кристаллической решетки и представляет собой

междоузельный кислород (O_i). Атомы кислорода могут занимать октаэдрические или тетраэдрические междоузельные позиции или образуют сплит-междоузлия – $O_i(\text{split})$. Было обнаружено, что O_i в тетраэдрической позиции неустойчив и спонтанно релаксирует в $O_i(\text{split})$ конфигурацию, в которой O_i релаксирует вблизи Zn-O связи. На рисунке 1.8 а показана локальная релаксация решетки вокруг $O_i(\text{split})$. Рассчитанная длина между атомами O-O 1.46 Å указывает на формирование O-O химической связи, а длина Zn-O связи становится примерно на 3% меньше равновесной длины Zn-O связи в ZnO. Недавно, Лимпичумнонг с сотр. (Limpijumnong *et. al.*) [53] предложили, что другие элементы первого ряда могут также образовывать «двухатомные молекулы» в ZnO. Результаты расчетов [48] согласуются с этими выводами, было также обнаружено два почти вырожденных и полностью заполненных состояния в запрещенной зоне, которые напоминают разрыхляющие $pp\pi^*$ состояния из теории молекулярных орбиталей для изолированной молекулы O_2 . Однако, в изолированной молекуле O_2 молекулярная орбиталь $pp\pi^*$ занята двумя электронами с параллельными спинами, создавая основное триплетное ($S=1$) состояние. В кристалле ZnO, два дополнительных электрона обеспечивают четыре соседних атома цинка, и «квази- $pp\pi^*$ » орбиталь становится полностью занятой. Этим объясняется значительно большее значение длины O-O связи в сплит-междоузлии (1.46 Å) по сравнению с изолированной молекулой O_2 (1.22 Å). Квантово-химические расчеты показывают, что $O_i(\text{split})$ электрически нейтрален для любого положения уровня Ферми с расчетными переходными донорными уровнями $\varepsilon(+/0)$ и $\varepsilon(+/2+)$ лежащими ниже вершины валентной зоны.

Кроме этого, были обнаружены метастабильные конфигурации для сплит-междоузельного кислорода $O_i^0(\text{split})^*$ с энергией образования на ~0.2 эВ выше, чем низкоэнергетическая $O_i^0(\text{split})$ конфигурация. Локальная атомарная релаксация $O_i^0(\text{split})^*$ показана на рисунок 1.8 б. Длина O-O связи равна 1.51 Å. Существование этих двух почти вырожденных конфигураций с разной атомарной геометрией иллюстрирует картину того, что $O_i(\text{split})$ ведет себя как молекула кислорода, встроенная в ZnO.

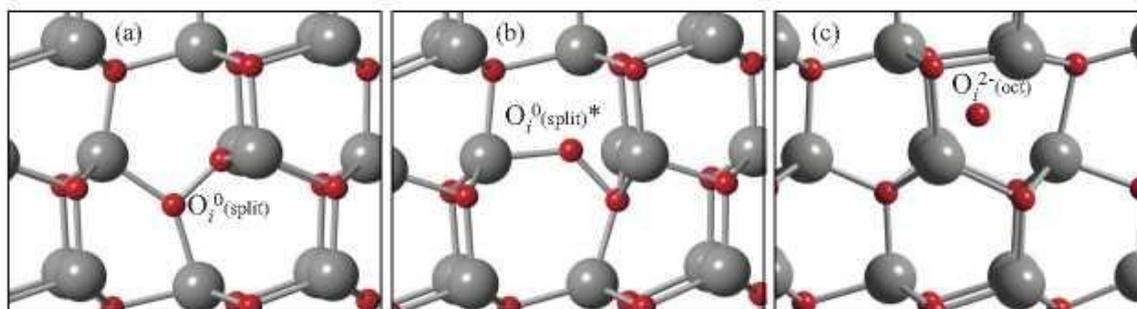


Рисунок 1.8 - Локальная релаксация вокруг нейтрального междоузельного атома кислорода в (а) сплит-междоузлии $O_i(\text{split})$; (б) в метастабильной конфигурации $O_i(\text{split})^*$; (с) релаксация вокруг заряженного $O_i^{2-}(\text{oct})$

Эрхарт (Erhart) и Альбе (Albe) [54] также рассмотрели $O_i^0(\text{split})$ и его метастабильные конфигурации $O_i^0(\text{split})^*$. Было обнаружено, что эти так называемые «гантелевидные» конфигурации, являются электрически активными, с акцепторными переходными уровнями чуть выше дна зоны проводимости. Авторы [48] полагают, что акцепторные уровни, найденные Эрхартом и Альбе, являются занятыми состояниями вблизи дна зоны проводимости, возникшими за счет расширения модели объемной суперячейки ZnO, и не являются дефектными состояниями. Это объясняет, почему Эрхарт и Альбе обнаружили акцепторные переходные уровни чуть выше дна зоны проводимости. Согласно результатам [48], эти две конфигурации ведут себя подобно димерам, рассмотренных ранее в работе [53]. Взаимодействие между Zn- O_i гораздо менее сильное, чем между O-O, в результате чего энергия формирования двух конкурирующих конфигураций приблизительно равные, несмотря на очень разные углы O-Zn-O связей.

Дефекты O_i могут также быть электрически активными, занимая октаэдрические положения ($O_i(\text{oct})$) как показано на рисунок 1.8 с. $O_i(\text{oct})$ вводит состояния в нижней части запрещенной зоны, которые могут принимать два электрона. Эти состояния являются производными от p -орбиталей атомов O и вводят глубокие акцепторные переходные уровни $\varepsilon(0/-) = 0.72$ эВ и $\varepsilon(-/2-) = 1.59$ эВ выше вершины валентной зоны. O_i может существовать либо в виде электрически нейтральных $O_i^0(\text{split})$ конфигурации в полуизоляторе и p -типа материале, либо в качестве глубоких акцепторов в октаэдрической междуузельной позиции $O_i(\text{oct})$ в n -типа материале ($E_F > 2.8$ эВ). Отметим, что для обеих форм энергии формирования очень высоки (за исключением экстремальных, богатых кислородом, условиях). Тем самым, полагается, что междуузельный кислород не присутствует в значительных концентрациях при условиях равновесия.

Картина релаксации вокруг $O_i(\text{oct})$ является обратной картиной релаксации вокруг междуузельного атома Zn. $O_i(\text{oct})$ смещается вдоль $(000\bar{1})$ направления к базисной плоскости, образованной тремя ближайшими атомами Zn, как показано на рисунок 1.8 с. Для наиболее предпочтительного $(2-)$ зарядового состояния, длины O_i -Zn связей почти равны d_0 , а длина O_i -O связи около $1.2d_0$. Картина релаксации для междуузельного цинка противоположна, здесь атом Zn слабо смещается в сторону кислородной плоскости.

1.2.5 Атом цинка в узле атома кислорода

Атом Zn может занимать место атома O, такой точечный дефект называется антисайт (Zn_O). Было обнаружено, что атом Zn расположенный в узле атома O значительно снижает энергию системы за счет более низкой симметрии. Атом Zn смещается более чем на 1 \AA из замещающей позиции вдоль $(10\bar{1}0)$ направления к ближайшим атомам O, как показано на рисунке 1.9. В результате длина Zn_O -O связи всего на 8% больше равновесной длины Zn-O связи. При этой равновесной конфигурации образуются три конфигурации $Zn_O - Zn$ с длинами $\sim 2.4 \text{ \AA}$ и одна $Zn_O - Zn$ длиной $\sim 2.8 \text{ \AA}$. Полагается, что данная

низкосимметричная конфигурация Zn_O характеризуется как комплекс, состоящий из Zn_i и вакансии V_O . При этом были обнаружены дважды занятое a_1 состояние в нижней части запрещенной зоны, напоминающее a_1 состояние V_O и другое дважды занятое a_1 состояние, входящее в резонанс с зоной проводимости, напоминающее a_1 состояние Zn_i . Различный характер этих дефектных состояний приводит к различным значениям $\Delta\varepsilon$ для разных заряженных состояний, в которых учтены корректировки по энергии образования.

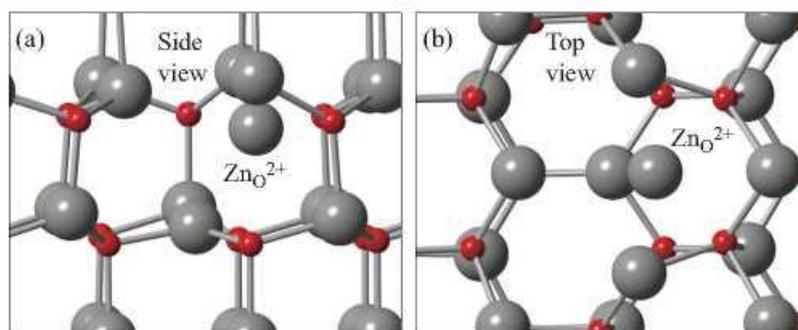


Рисунок 1.9 - Локальная атомная релаксация вокруг дважды заряженного иона Zn_i^{2+} . Видно сильное смещение Zn_i^{2+} из позиции замещения

В результате расчетов обнаружено, что $(3+)$ заряженное состояние нестабильно для любой позиции уровня Ферми в запрещенной зоне с уровнем перехода $\varepsilon(4+/2+)$ равным 1.45 эВ выше вершины валентной зоны. Конечные размеры суперячейки принципиально требуют корректировок к энергии образования и зарядовым переходам за счет заряженного дефект-дефектного взаимодействия. Поскольку масштабы корректировок пропорционально q^2 , они могут стать значительными для заряженного состояния выше, чем $q = 4+$. Данные поправки могут повысить энергию формирования Zn_O^{4+} и поэтому снизить позицию $\varepsilon(4+/2+)$ в запрещенной зоне. По причине того, что часто применяемые корректировки Макова-Пэйна (Makov-Payne [55]) значительно переоценивают заряженное дефект-дефектное взаимодействие, поэтому здесь они не были применены. За счет таких неопределенностей, на рисунке 1.9 пунктирной линией приведена экстраполяция энергии образования.

Два электрона из a_1 состояния в зоне проводимости могут перейти и занять дно зоны проводимости и, тем самым, характеризуют Zn_O как мелкий донор: Zn_O стабилен в заряженном $(2+)$ состоянии (Zn_O^{2+}) (см. рисунок 1.4). Уровни зарядовых переходов $\varepsilon(2+/+)$ и $\varepsilon(+/0)$ расположены выше дна зоны проводимости. Однако, Zn_O имеют высокую энергию образования и поэтому практически отсутствуют в равновесных условиях в ZnO при любых позициях уровня Ферми в запрещенной зоне.

Расчеты из первых принципов, проведенные Коханом с сотр. (Kohan *et al* [56]) и Чангом с сотр. (Zhang *et al* [57]), также подтвердили высокую энергию образования Zn_O в отличие от других донорных дефектов (V_O и Zn_i). Расчеты, проведенные Оба с сотр. (Oba *et al* [58]), показали, что энергия образования Zn_O

сравнима с энергией образования V_O в нестехиометрических условиях, богатых Zn. Все расчеты подтверждают, что Zn_O является мелким донором, однако стоит отметить, что в предыдущих работах не был сделан анализ релаксации атомарной геометрии вблизи дефекта Zn_O .

Миграция Zn_O приводит к разделению дефекта на Zn_i и V_O . Отсюда возникает вопрос, остаются ли эти компоненты связанными и двигаются вместе как одно целое, или же они мигрируют отдельно друг от друга. Из второго случая остается неясным сможет ли вновь образоваться дефект Zn_O . Исследование этих механизмов остались за рамками расчетов, но полезным было бы оценить барьер диссоциации, который может быть получен следующим образом: в ZnO с проводимостью n -типа, рассчитанная энергия связи Zn_O^{2+} , т.е. энергия, необходимая для разделения Zn_O^{2+} в Zn_i^{2+} и V_O равна 0.7 эВ; если к этому добавить барьер миграции междоузельного атома цинка равный 0.6 эВ, то в результате энергия диссоциации Zn_O^{2+} составляет 1.3 эВ. Поэтому, можно сказать, что Zn_O^{2+} является стабильным дефектом при температурах приблизительно до 500 К. Это означает, что Zn_O^{2+} может быть причиной наблюдающейся электронной проводимости ZnO, в случае если эти дефекты намеренно введены при неравновесных условиях, таких как высокоэнергетическое электронное облучение [52]. Действительно, недавние эксперименты на облученных электронами образцах ZnO показали возникновение донорных дефектов, создаваемых облучением при 400 К [59].

1.2.6 Атом кислорода в узле атома цинка

Аналогично дефектам Zn_O , были исследованы антисайтные дефекты O_{Zn} , где атом кислорода занимает положение в регулярном узле атома Zn. O_{Zn} является точечным дефектом акцепторного типа с очень высокой энергией образования даже при самых благоприятных условиях, богатых кислородом (см. рисунок 1.4). Таким образом, в равновесных условиях присутствие O_{Zn} в ZnO маловероятно. Однако дефекты O_{Zn} потенциально могут быть созданы в неравновесных условиях (например, при облучении или ионной имплантации). Из расчетов следует, что атом кислорода, расположенный на месте атома цинка, является нестабильной конфигурацией и спонтанно релаксирует за пределы локальной области V_{Zn} , как показано на рисунке 1.10. При этом, атом кислорода смещаются вдоль $(000\bar{1})$ направления более чем 0.7 Å и образует химическую связь с одним из ближайших атомов кислорода. Рассчитанная длина O-O связи в $(2-)$ зарядовом состоянии составила 1.46 Å (двойной ковалентный радиус!), а в нейтральном 1.42 Å.

Расстояния между O_{Zn} и другими соседними атомами кислорода составило 2.0 Å, которое намного больше, чем в двойной ковалентный радиус атома кислорода ~ 0.73 Å, что указывает на отсутствие химического взаимодействия. Результаты расчетов показывают, что O_{Zn} является глубоким акцептором с уровнем зарядового перехода $\varepsilon(0/-) = 1.52$ эВ и $\varepsilon(-/2-) = 1.77$ эВ выше максимума валентной зоны.

Также как и для Zn_O , исследование миграционных путей для O_{Zn} оказалось довольно сложной задачей, поэтому данный аспект здесь не

рассматривался. Качественно предполагается, что миграционный барьер для O_{Zn} выше, чем у вакансий кислорода или его междоузлий.

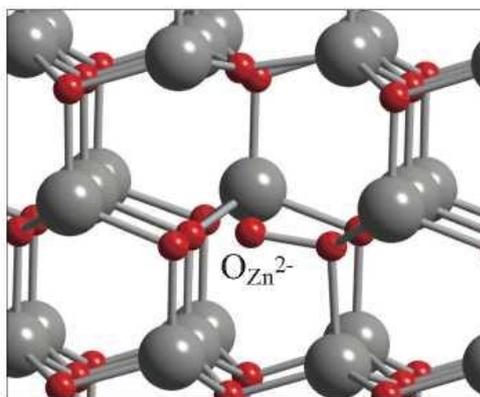


Рисунок 1.10 - Атомная релаксация вокруг заряженного O_{Zn}^{2-}

Лин с сотр. (Lin *et. al.* [60]) предложили, что зеленое свечение в ZnO соответствует глубоким переходным уровням, индуцированных O_{Zn} . Они обнаружили, что интенсивность зеленого излучения увеличивается с увеличением парциального давления кислорода в тонких пленках ZnO, отожженных при высоких температурах. На основании предыдущих LDA расчетов дефектных переходных уровней, они исключили дефекты V_{Zn} и O_i как ответственных за зеленое свечение. Согласно результатам расчетов, дефекты O_{Zn} имеют гораздо более высокие энергии образования, чем междоузельные атомы кислорода и вакансии цинка, и, следовательно, вряд ли будут присутствовать в значительных концентрациях в условиях равновесия. Как отмечалось выше, в [48] полагается, что причиной наблюдаемого зеленого свечения в ZnO скорее всего ответственны V_{Zn} .

1.3 Влияние примеси водорода на атомарные и электронные свойства оксида цинка

1.3.1 Пионерские исследования

Изучение водорода в ZnO является не новым направлением, первые работы были проделаны более 40 лет назад. Ранние экспериментальные работы были выполнены в 1950-х годах и относились к изучению кинетических процессов диффузии водорода в кристалле ZnO. к таким работам можно отнести работу Молво с сотр. (Molwo *et. al.* [61]), а также работу Томаса и Ландера (Thomas and Lander [62]). Из этих работ было заключено, что водород ведет к увеличению собственной проводимости. При этом кристаллы ZnO отжигались в парах водорода. Однако стоит отметить, что выводы этих работ все же различаются. Молво с сотр. считает, что при адсорбции водорода на поверхности ZnO остается значительное количество атомов Zn, которые в дальнейшем диффундируют внутрь кристалла и действуют как мелкие доноры, увеличивая проводимость. Томас и Ландер предлагают другие выводы, которые

были сделаны немного позже. Они заключили, что водород, диффундируя в кристаллическую структуру ZnO, непосредственно является источником проводимости. Также они полагают, что водород, в сочетании с атомами кислорода, образуют комплексы OH⁻, которые легко ионизируются.

Кроме изучения влияния на электронную структуру и проводимость, обоими группами была определена скорость диффузии водорода в ZnO при различных температурах. Из этих данных им удалось рассчитать энергию активации диффузии E_a водорода. Молво с сотр. определили $E_a = 1.12$ эВ, а Томас и Ландер $E_a = 0.91$ эВ.

Увеличение проводимости также наблюдали Бэйк с сотр. (Baik *et. al.* [63]) при экспозиции ZnO в молекулярном водороде, и Кохики с сотр. (Kohiki *et. al.* [64]) при облучении протонами образцов ZnO с последующим отжигом при температуре 200°C.

1.3.2 Расчеты примеси водорода в междоузлии

Несмотря на многие годы исследований, вопрос об источнике этой проводимости остается спорным. Ранее считалось, что причиной электронной проводимости являются собственные дефекты [52]. Однако недавно проведенные расчеты из первых принципов [56] показали, что ни один из собственных дефектов не проявляет характеристики, присущие высокой концентрации мелких доноров. Только вакансии имеют достаточно низкую энергию образования, образующейся при синтезе материала, но вакансии цинка ведут себя, как и глубокие акцепторы, а вакансий кислорода, как глубоких доноры. Преобладающая *n*-типа проводимость, поэтому не может быть отнесена к собственным точечным дефектам. Таким образом, источником наблюдающейся проводимости могут быть примеси, которые всегда имеются в окружающей среде при росте кристалла ZnO и которые очень трудно удалить.

Ниже, на основе расчетов из первых принципов с использованием функционала плотности, будет показано, что водород является отличным кандидатом в объяснении проводимости *n* – типа. Водород является очень распространенным элементом и его очень трудно удалить из среды роста кристалла. Водород также образует прочную связь с атомом кислорода в кристаллической решетке, обеспечивая сильное взаимодействие с кристаллом ZnO. Такое включение водорода внутри кристалла сопровождается сравнительно большими релаксациями окружающих атомов. Полученную O-H связь фактически можно рассматривать как новый тип примеси, добавление протона (H_i⁺) превращает атом кислорода в элемент, подобный атому фтора.

Для многих других полупроводников (кроме ZnO), было обнаружено (теоретически и экспериментально), что междоузельный водород характеризуется в качестве «амфотерной» примеси [65]: в материале с *p*-типа проводимостью, водород ведет себя как донор, формируя H⁺, а в *n*-типа материале как акцептор, формируя H⁻ дефекты, т.е. всегда противодействует существующей проводимости материала. Такое «амфотерное» поведение исключает водород как примесь, действующей в качестве источника проводимости. Однако было обнаружено, что в ZnO водород находится

исключительно в положительно заряженном состоянии, т.е. он всегда выступает в качестве донора. Это открывает новые перспективы для применения подобного поведения в других оксидах, в которых водород может быть использован для активного изменения электрических характеристик.

Расчеты из первых принципов были выполнены на основе теории функционала плотности (DFT) в приближении локальной плотности (LDA) [66] и метода псевдопотенциала базиса плоских волн [67]. В дополнение к изучению структуры вюрцита (WZ), которая является стабильной фазой ZnO в нормальных условиях, также была исследована другая структура – цинковой обманки (ZB). Атомарные и электронные структуры ZnO с внедренным водородом, а также энергетика, оказались очень похожи для этих двух фаз. Исследования примеси проводилось с использованием периодической модели суперячейки, содержащих 96 атомов для структуры вюрцита и 64 атома для структуры цинковой обманки, с использованием двух или трех специальных k -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Эффекты $3d$ -состояний атомов цинка были учтены с использованием нелинейных ядерных поправок (nlcc) [68], с энергией отсечки 40 Ry (Ридберг, 1 Ry \approx 13.6 эВ). Тестовые расчеты с явным включением $3d$ электронов атомов цинка как валентных электронов (с энергией отсечки 70 Ry) подтвердило надежность использования нелинейных ядерных поправок. После оптимизации атомарной геометрии объемной структуры вюрцитного ZnO были получены следующие параметры решетки: $a = 3.241 \text{ \AA}$, $c/a = 1.614$ и $u = 0.378$, которые находятся в хорошем согласии с экспериментом ($a = 3.25 \text{ \AA}$, $c/a = 1.602$, и $u = 0.382$). Рассчитанная запрещенная зона для структуры цинковой обманки составила 1.81 эВ и 1.91 эВ для вюрцита, которая меньше экспериментального значения, равного 3.4 эВ [69]. Такое расхождение связано с хорошо известными ошибками метода DFT-LDA по оценке запрещенной зоны.

Энергии образования является одним из главных количественных величин, которые могут быть получены из квантово-химических расчетов. В условиях термодинамического равновесия, энергия образования E_f определяет концентрацию c примеси в полупроводнике, и выражается как:

$$c = N_{sites} \exp(-E_f / kT), \quad (1.1)$$

где N_{sites} это количество узлов в решетке, занятых примесью; k – константа Больцмана; T – температура. Энергия образования междуузельного водорода определяется как:

$$E_f = E_{tot}(H^q) - E_{tot}(bulk) - \mu(H) + E(ZPE) + qE_F, \quad (1.2)$$

где $E_{tot}(H^q)$ – полная энергия суперячейки ZnO с примесью водорода с зарядовым состоянием q ; $E_{tot}(bulk)$ – полная энергия чистой суперячейки; $\mu(H)$ – химический потенциал водорода (энергия обмена между атомами водорода); $E(ZPE)$ – нулевая энергия (*zero point energy* – энергия нулевой точки), получаемая от частот колебательных мод примеси (см. ниже); E_F – энергия Ферми.

В целях упрощения задачи, было зафиксировано значение $\mu(H)$ как половина энергии молекулы H_2 (которая включает в себя энергию нулевой

точки); вычисленная энергия связи для H_2 составляет 2.25 эВ, приходящаяся на один атом, и которое находится в пределах 0.01 эВ от экспериментального значения. Дополнительную информацию о теоретических соотношениях можно найти в работе. [70].

Для каждого зарядового состояния (которое определяется путем фиксации числа электронов в суперячейке), были выполнены обширные расчеты для определения стабильных и метастабильных позиций примеси в решетке. Примесь водорода была размещена в различных узлах кристаллической решетки ZnO, и в каждой позиции была проведена полная релаксация геометрической структуры окружающих атомов. Геометрические расположения, в которых имеется локальный энергетический минимум, изображены на рисунок 1.11 (а), а результаты расчетов приведены в таблице 1.1. Для всех зарядовых состояний, атомарная конфигурация BC_{\perp} (водород в центре Zn-O связи, которая не параллельна оси c) является наиболее стабильной. O-H связь образуется вдоль оригинального направления O-Zn связи. Соответствующие энергии формирования приведены на рисунок 1.12.

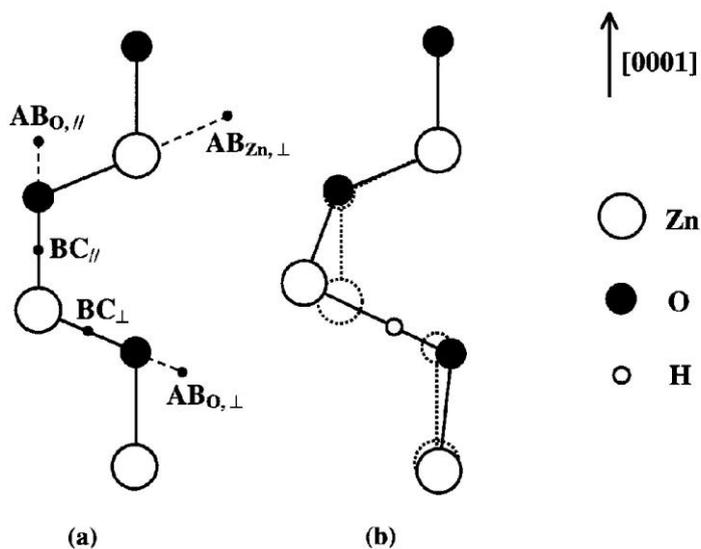


Рисунок 1.11 - Схема геометрических расположений водорода в структуре ZnO (а). Локальная релаксация в низкоэнергетической BC_{\perp} конфигурации (б). Расположения в центре связи – BC (bond centered sites) и вне связи – AB (antibonding sites)

Таблица 1.1 включает конфигурации с наименьшими значениями энергии образования. Для H^+ представлены также метастабильные конфигурации, которые выше по энергии не более чем на 1 эВ. Следует отметить, что различные конфигурации, в которых водород находится на расстоянии 1 Å от атома кислорода, очень близки по энергии.

Это означает, что прочность связи O-H является основной движущей силой для стабилизации этой конфигурации, в то время как ориентация водорода и релаксация имеют лишь незначительное воздействие на энергию.

Таблица 1.1 - Энергия образования и параметры релаксации для междоузельного водорода в разных позициях и зарядовых состояниях. Энергия образования дается при уровне Ферми на вершине валентной зоны. $\Delta d_{Zn(O)}$ означает смещение ближайших атомов Zn(O), выраженное в процентах длины Zn-O связи. $d_{Zn(O)-H}$ – расстояние между атомом Zn(O) и водородом

Дефект	Позиция	E_f , эВ	Δd_{Zn} , %	Δd_O , %	d_{Zn-H} , Å	d_{O-H} , Å
H ⁺	BC _⊥	-1.84	40.6	11.2	2.00	0.99
H ⁺	BC	-1.82	39.1	11.8	1.98	0.99
H ⁺	AB _{O,⊥}	-1.78	18.6	20.6	–	1.01
H ⁺	AB _{O,}	-1.59	20.1	17.8	–	1.01
H ⁰	BC _⊥	1.07	39.9	10.4	1.97	0.99
H ⁻	BC _⊥	3.92	40.7	12.0	2.02	1.00
H ₂	AB _{Zn,⊥}	0.84	–	–	–	–

Размер релаксации решетки значителен, в частности, для конфигурации BC_⊥ атом цинка перемещается в направлении наружу на расстояние, равное 40% от длины связи (0.8 Å), в позицию чуть дальше плоскости ее ближайших соседей как показано на рисунке 1.1 б. Для экспериментальной идентификации водородного центра, мы рассчитали частоты растяжения и качения колебаний O-H связи (в гармоническом приближении); для H⁺ в BC_⊥ обнаружено растяжение 3680 см⁻¹ и качение 450 см⁻¹, в то время как для H⁺ в AB_O мы обнаружили 3550 см⁻¹ и качение 900 см⁻¹. Эти значения для колебаний растяжения связи близки к их значениям в молекуле воды (H₂O). Результаты расчета частоты колебаний были использованы для оценки вклада нулевой энергии в энергии образования, включенной в выражение (2).

Рисунок 1.12 показывает, что H⁺ имеет самое низкое энергетическое состояние во всем спектре изменения уровня Ферми в запрещенной зоне, определенной в приближении LDA (на рисунке показана пунктирной линией на рисунок 1.12). Мы будем теперь предполагать, что H⁺ остается с самой низкой энергией образования в интервале изменения энергии Ферми в экспериментальной запрещенной зоне. Аккуратная проверка зонной структуры и волновых функций действительно показывает, что водород не возбуждает каких-либо других дефектных уровней в запрещенной зоне; самые низкие энергетические состояния зоны проводимости приобретают в определенной степени водородный характер, что указывает на резонансное возбуждение дефектного уровня выше минимума зоны проводимости. Электроны, находящиеся в этом резонансе, конечно, релаксируют до минимума зоны проводимости, где они могут занять донорный уровень. Анализ показал, что все соответствующие зоны проводимости сдвигаются вверх, когда запрещенная зона (LDA) скорректирована. Это поведение может быть выведено из зависимости от давления состояний Кона-Шэма, а также из сравнения расчетов с нелинейными ядерными поправками, в которые явно включены 3d-электроны атомов цинка. Энергии образования H⁰ и H⁻, показанные на рисунке 1.12, были

получены путем размещения электронов на следующем доступном незанятом состоянии, который оказывает существенное влияние на дно зоны проводимости. Когда применяются поправки в расчете запрещенной зоны в приближении LDA, их энергии образования будут увеличиваться по отношению к количеству H^+ . Положение уровня Ферми, в котором энергии формирования H^+ и H^0 равны между собой (донорный уровень) остаются на уровне дна или выше дна зоны проводимости, и аналогично для акцепторного уровня.

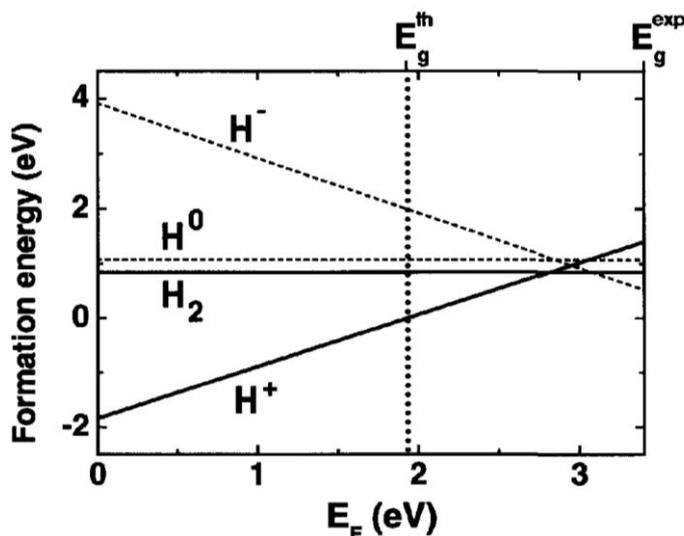


Рисунок 1.12 - Энергии формирования междузельного водорода как функция энергии Ферми. Начальное положение энергии Ферми выбрано на вершине валентной зоны. Теоретическое значение запрещенной зоны (вертикальная штриховая линия) $E_g^{th} = 1.91$ эВ (эксперимент $E_g^{exp} = 3.4$ эВ)

Таким образом, можно заключить, что H^+ является стабильным зарядовым состоянием за всего интервала изменения уровня Ферми. Это сильно отличается от ситуации, где H в других полупроводниках является амфотерной примесью и всегда находится в таком зарядовом состоянии, которое противодействует преобладающей проводимости. В ZnO , только H^+ является стабильным дефектом, и, следовательно, H действует исключительно как донор. Энергия образования H^+ достаточно низка, это обеспечивает его большую растворимость в ZnO . Основной причиной разницы в поведении по сравнению с другими полупроводниками является большая прочность $O-H$ связи, которая ведет к снижению энергии образования H^+ . Рисунок 1.12 также показывает, что энергия формирования H^+ становится еще ниже для уровня Ферми в нижней части запрещенной зоны, т.е. в материале p -типа. Донорная компенсация водородом акцепторных примесей и дефектов в ZnO является, таким образом, очень важным исследованием.

В дополнение к изолированным внедрениям атомарного водорода, были исследованы также молекулярные комплексы. Молекулы H_2 предпочтительно локализируются в междузельном канале в позиции $AB_{Zn,\perp}$, и ориентированных

примерно вдоль оси c . Длина Н-Н связи равна 0.798 Å (по сравнению с 0.782 Å для свободной молекулы, при энергии отсечки 40 Ry). Н₂ представляет собой нейтральный комплекс, и его энергия формирования также показана на рисунке 1.12. Кроме того, было изучено образование комплексов между водородом и собственными дефектами ZnO. Комплекс, состоящий из вакансии кислорода и атомом водорода, также ведет себя как мелкий донор. Рассчитанная энергия образования равна 0.8 эВ. Кислородные вакансии имеют низкую энергию образования [56] и могут образовываться в больших концентрациях. В ZnO n -типа, эти вакансии нейтральны и электрически неактивны, но добавление водорода превращает их в мелкие доноры. Атом водорода располагается близко к центру вакансии (с точностью до 0.05 Å), эту конфигурацию, таким образом, можно рассматривать, как примесь замещения водорода расположенной в узле атома кислорода.

Все эти экспериментальные результаты показывают, что введение водорода в ZnO не приводит к снижению проводимости, которое наблюдается в других полупроводниках. Вместо этого, водород характеризуется как мелкий донор в полном соответствии с проведенными расчетами.

Отметим, что водород присутствует во многих методах получения ZnO, например транспорте паровой фазы [71], при гидротермальном выращивании, или металл-органическом химическом осаждении из паровой фазы (MOCVD). Когда выращивание проводят в воздухе, водяной пар может выступать в качестве источника водорода. Такие методы, как лазерная абляция или напыление иногда намеренно проводят в атмосфере водорода. Кроме того, вода всегда присутствует в качестве остаточного газа даже в условиях высокого вакуума (метод молекулярно-лучевой эпитаксии). Водород может проникать в кристалл при помещении в воду, диссоциативная адсорбция наблюдается при моделировании молекулярной динамики для воды на (100) поверхности MgO [72]. Проведенные эксперименты ионной имплантации по исследованию позиции основных атомов решетки в ZnO, Охта с сотр. (Ohta *et. al.*) [73] обнаружили, что атомы цинка имеют гораздо большую тенденцию перемещаться между атомными рядами вдоль (0001) направления, чем атомы кислорода. Это находится в согласии с результатами расчета, что для низкоэнергетической конфигурации ВС₁ смещение атомов цинка значительно больше, чем для атомов кислорода (таблица 1.1, рисунок 1.12 b). Концентрация точечных дефектов по оценкам составляет порядка 10^{20} см⁻³ [73]. Эти результаты согласуются с результатами присутствия водорода как донорной примеси.

1.3.3 Стабильность примеси водорода. «Скрытый» водород

Примесь водорода в ZnO интенсивно исследуется в последнее десятилетие, так как свободный водород всегда присутствует в выращенных кристаллах ZnO и которые имеют коммерческое применение [74]. Расчетами из первых принципов показано, что междоузельный (H_i) и замещающий водород в кислородной вакансии (H_O⁺) являются мелкими донорами, которые вносят вклад в проводимость n – типа [75, 76]. Последующие экспериментальные

работы подтвердили, что водородные соединения увеличивают плотность электронного тока в ZnO [74]. С помощью инфракрасной (ИР) спектроскопии также наблюдаются характерная частота вибрации связи О-Н группы. [77, 78].

Далее были выполнены эксперименты по отжигу образцов ZnO для выяснения термодинамики и кинетических процессов водорода в ZnO. Отжиг при высокой температуре (750 – 1000 С°) в атмосфере молекулярного водорода H₂ приводит к образованию большого числа H_i⁺ и H_o⁺ ($\approx 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$) [79, 80]. Последующее гашение и отжиг при малых температурах приводит к удалению атомного водорода в образцах. Иллюминация H_i⁺ происходит при температуре $\sim 150 \text{ С}^\circ$, в то время как H_o⁺ исчезает в интервале температур 500-700 С°. Это приводит к появлению так называемого «скрытого» водорода в новом состоянии, находящегося в объеме кристалла, который вновь генерирует H_i⁺ если температура превышает 400 С°. Скрытый водород уже невозможно наблюдать по инфракрасной спектроскопии. Одним из предположений о конфигурации скрытого водорода является образование молекулы водорода в междуузельном положении (H_{2,int}). Недавно проведенные спектроскопические эксперименты Рамана позволили действительно обнаружить молекулу водорода, когда образец ZnO отжигался при температуре 550 С° в условиях отсутствия внешнего водорода и последующего отжига при 1000 С° в среде молекулярного водорода.

Несмотря на успешные экспериментальные работы, было обнаружено, что поведение атомарного водорода в кристалле ZnO не простое и еще далеко от правильного понимания. В частности, если предположить, что «скрытый» водород есть молекула H₂ в междуузельном положении, то поведение атомарного водорода не укладывается в рамки термодинамических принципов. В первую очередь необходимо ответить на вопрос – какой из видов H_i⁺ или H_{2,int} более стабилен ZnO? Очевидно, это зависит от химического потенциала и уровня Ферми. При высоком химическом потенциале водорода больше вероятность стабильного состояния молекулы H₂. Также H_i⁺ является донором, в то время как H_{2,int} электрически нейтральный комплекс. Отношение энергий формирования [H_i⁺]/[H_{2,int}] увеличивается с уменьшением уровня Ферми. Отжиг при высоких температурах в среде молекулярного водорода приводит к состоянию, близкому к термодинамическому равновесию для H в ZnO. При этом возникает большая концентрация H_i⁺, что говорит о большей стабильности H_i⁺ в этих условиях. Однако последующий отжиг при малых температурах без внешнего водорода (низкий химический потенциал) приводит к исчезновению H_i⁺ (который реализуется при малом уровне Ферми), в то время как концентрация H_{2,int} наоборот возрастает [80]. Остается неясным, каким образом низкий химический потенциал и низкий уровень Ферми способствуют появлению H_{2,int} при исчезновении H_i⁺. Эта неясность ставит целью исследование энергетики и кинетики водорода в ZnO.

Помимо вышесказанного, без ответа остается фундаментальная проблема химии водорода в ZnO. Как предсказано теорией, и впоследствии подтверждено экспериментально, водород в ZnO является мелким донором, чем примесью, противодействующей доминирующей проводимости (амфотерной примесью)

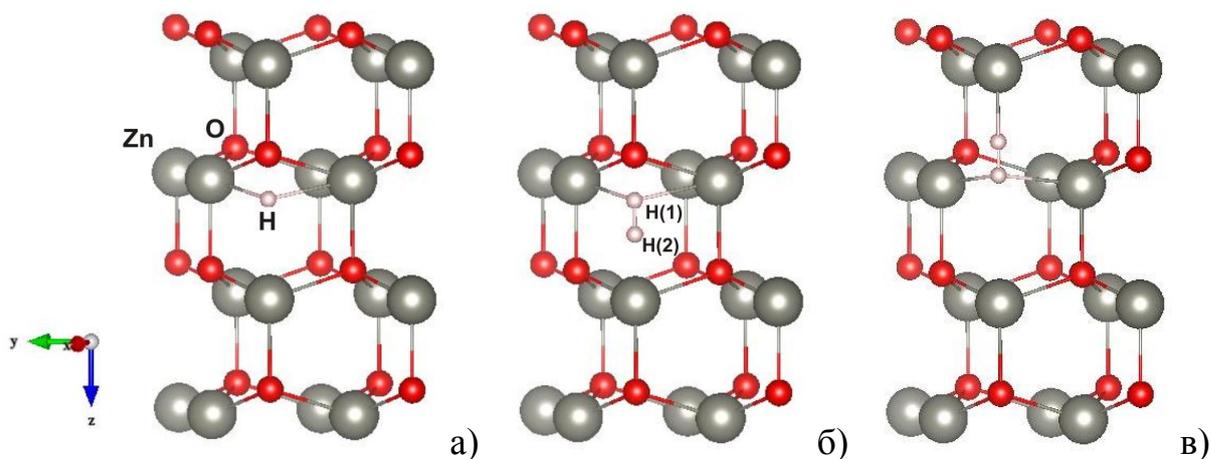
[75], означающее, что катион-анионный переходный уровень (+/-) лежит выше дна зоны проводимости. Несмотря на то, что ион H_i^- не был обнаружен экспериментально, интерес представляет теоретическое исследование случая H_i^+ с двумя электронами, координированного (связанного) с атомом кислорода. Таким образом, существует еще мало доказательств в пользу того, что междоузельный водород является мелким донором. Для этого были рассчитаны H_i^+ и H_i^- структуры и переходный уровень (+/-). Знание химических свойств анионного водорода очень важно в понимании химии водорода в полупроводниках и ионных кристаллах.

Здесь дается комплексное исследование взаимодействия атомного водорода (включающего ионы H_i^+ и H_i^-), молекулы $H_{2,int}$, и низкоэнергетической вакансии кислорода V_O с решеткой кристалла ZnO. Показано, что (+/-) переходный уровень находится на 0.34 эВ выше дна зоны проводимости. По исследованиям локальных мод колебаний, наблюдаемых спектроскопией Рамана, предложено, что молекулярный водород захватывается вакансией кислорода с образованием комплекса $V_O^{2+}-H_2$. Как результат H_O^+ накапливается у поверхности, так как комплекс $V_O^{2+}-H_2$ стабилен там, где имеется низкий уровень Ферми. Это также наблюдается по стабильной фотопроводимости, которая проявляется за счет изгиба энергетических зон поверхности.

Расчеты были выполнены методом плоских волн [81] с гибридным функционалом Хейда-Скусерия-Эрнзерхофа (HSE) [82, 85], который реализован в программе VASP [84]. Параметр экранирования нелокального Фоковского обмена равнялся 0.2 \AA^{-1} . В функционале Хейда-Скусерия-Эрнзерхофа было использовано 37.5% нелокального обмена Фока, который дает ширину запрещенной зоны 3.47 эВ, в хорошем согласии с экспериментальным значением (3.44 эВ). Допуск по энергии валентных электронов для плоско-волнового базиса составил 400 эВ. Для всех расчетов выбрана модель периодической 96 атомной ячейки. Для зоны Бриллюэна обратного пространства была принята следующая матрица k – точек $2 \times 2 \times 2$. Атомная структура была срелаксирована для достижения минимума сил Фейнмана-Хеллмана (ниже 0.05 эВ). Для расчета энергии образования и уровней энергетических переходов были использованы методы из [85].

В первую очередь рассмотрено взаимодействие H_i^- с кристаллической решеткой ZnO и кислородной вакансией. Было обнаружено, что H_i^- предпочтительно локализуется в центре гексагональной ячейки, связываясь с тремя ближайшими атомами Zn, чем в центральном расположении Zn-O связи или перпендикулярном положении к оси c (рисунок 1.13 а). Создание более одной связи часто наблюдается для ионных тел, которое обусловлено кулоновским притяжением и отталкиванием электронной оболочки [86, 87] (за исключением H_i^+ , который не имеет электронной оболочки и имеет одну связь). H_i^- вводит глубокий полностью занятый дефектный уровень в запрещенной зоне ($1s$ уровень, $E_v + 1.66$ эВ). Однако, H_i^- может находиться только в метастабильном состоянии, как показано на рисунке 1.14. Переходный уровень (+/-), лежащий на 0.34 эВ выше дна зоны проводимости, объясняет, почему H_i является мелким донором.

Как было показано ранее, H^- может связываться с анионной вакансией в полупроводниках II-IV группы. Дефект H^- может локализоваться в самом центре анионной вакансии или вблизи него в зависимости от размера вакансии и ионного радиуса H . В случае ZnO , H^- занимает центр дважды заряженной вакансии V_{O}^{2+} эффективно формируя H_{O}^+ . Было обнаружено [88], что в дальнейшем V_{O}^{2+} может захватить второй ион H формируя комплекс $\text{V}_{\text{O}}^{2+}-2\text{H}^-$ с нейтральным зарядовым состоянием. В $\text{V}_{\text{O}}^{2+}-2\text{H}^-$ каждый ион H связывается с двумя атомами Zn как показано на рисунке 1.13 с. Основываясь на расчетах энергии формирования, равной 1.63 эВ в условиях высокой концентрации H , концентрация $\text{V}_{\text{O}}^{2+}-2\text{H}^-$ в ZnO варьируется в диапазоне $10^{14} - 10^{16}$ если ZnO гидрирован при температуре от 750 до 1000°C . Следует также иметь в виду, что $\text{V}_{\text{O}}^{2+}-2\text{H}^-$ может быть чувствителен к световому возбуждению с введением полностью занятых глубоких уровней ($E_{\text{VBM}}+0.77$ эВ). Известно, что H^- , находящийся в анионной вакансии ЦГК есть центр окраски (U - центр) [89, 90]. Удаление одного или двух электронов с глубокого уровня $\text{V}_{\text{O}}^{2+}-2\text{H}^-$ приводит к изменению расстояния между двумя атомами H от 2.1 до 1.07 или 0.75\AA . С удалением двух электронов, энергетические уровни H в запрещенной зоне исчезают и два атома H становятся молекулой H_2 . Занятые глубокие уровни $\text{V}_{\text{O}}^{2+}-2\text{H}^-$ можно рассматривать как заполненные «разрыхляющие» орбитали молекулы H_2 .



(а) междуузельный H_i^- ; (б) междуузельный $\text{H}_{2,\text{int}}$; (в) два иона H^- в заряженной вакансии кислорода ($\text{V}_{\text{O}}^{2+}-2\text{H}^-$) в ZnO

Рисунок 1.13 - Схемы расположения

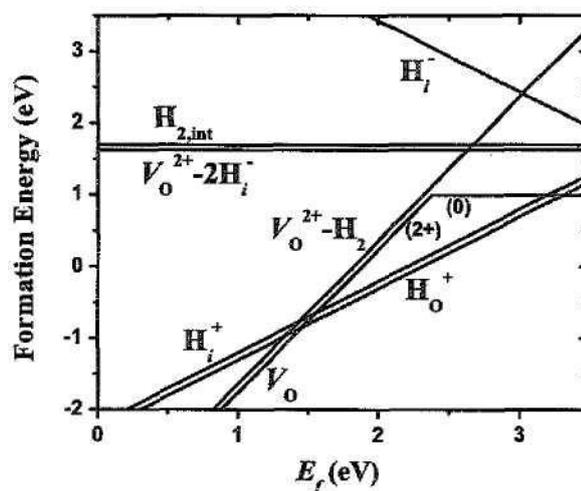


Рисунок 1.14 - Энергия формирования примеси водорода в различных комплексах и зарядовых состояниях, а также нейтральной вакансии кислорода как функции уровня Ферми

Рассчитанные моды колебаний Zn-H связи для $V_O^{2+}-2H_i^-$ составляют 1875 см^{-1} (перпендикулярно оси c) и 1692 см^{-1} (параллельно оси c), соответственно. Локальные вибрации для Zn-H не наблюдаются. Однако, основываясь на расчетах энергии формирования и концентрации дефектов, локальные колебания можно наблюдать при помощи инфракрасной спектроскопии, показывающие, что образец ZnO гидрируется при высокой температуре ($> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) и что световое возбуждение глубоких уровней H не происходит.

Расчеты показывают, что дефекты H_i^+ более стабильны, чем $H_{2,int}$ во всем доступном диапазоне изменения энергии Ферми (см. рисунок 1.14). Это согласуется с экспериментальным наблюдением H_i^+ после гидрирования при высоких температурах ($> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), но не H_2 , которые отвечают условиям близким к термическому равновесию H в ZnO [79]. Результаты, показанные на рисунке 1.14, соответствуют состоянию с высокой концентрацией H. Следует также отметить, что уменьшение химического потенциала H увеличивает энергию формирования $H_{2,int}$, причем быстрее чем для H_i^+ . Удивительно, но локальные моды колебаний H_2 наблюдаются в спектроскопии Рамана, в то время как H_i^+ исчезают при низкой температуре ($550 \text{ }^\circ\text{C}$) без внешнего водорода (низкий химический потенциал водорода). В результате можно предположить, что наблюдаемые по спектроскопии Рамана молекулы водорода не являются $H_{2,int}$.

$H_{2,int}$ располагается вдоль оси c в центре гексагональной ячейки в ZnO. Как видно из рисунка 1.13 а, б один из атомов H в $H_{2,int}$ занимает позицию близкую к H_i^- . Расстояния между Zn и H равны 1.85 \AA и 1.98 \AA , для H_i^- и $H_{2,int}$ соответственно. Отсюда следует, что $H_{2,int}$ немного поляризован с H(1) заряженным слегка отрицательно, и H(2) заряженным слегка положительно. Рассчитанные локальные вибрации $H_{2,int}$ и $D_{2,int}$ равны 4460 и 3154 см^{-1} соответственно. Когда присутствует H и D, локальные вибрации для HD_{int} равны 3875 см^{-1} и 3861 см^{-1} в зависимости положения изотопа D в H(1) или H(2)

позиции. Расхождение в 14 см^{-1} не являются незначительными, и отражают тот факт, что Н(1) и Н(2) положения не являются равносильными. Однако малая поляризация $\text{H}_{2,\text{int}}$ все же определяема в спектроскопии Рамана. Спектроскопия с разрешением 5 см^{-1} не обнаружила таких расхождений [79]. Это еще больше ставит под сомнение, что наблюдаемые локальные колебания H_2 действительно принадлежат $\text{H}_{2,\text{int}}$.

Здесь предполагается, что «скрытый» водород в ZnO это H_2 в дважды заряженной вакансии кислорода V_O^{2+} ($\text{V}_\text{O}^{2+}\text{-H}_2$). Молекула H_2 окружена 4-мя атомами Zn, которые приблизительно расположены в вершинах тетраэдра. В результате, молекула H_2 в V_O^{2+} почти не поляризована в отличие от $\text{H}_{2,\text{int}}$, и из экспериментальных наблюдений является свободным ротатором [79]. Рассчитанные локальные колебания H_2 , D_2 , и HD лежат в хорошем согласии с экспериментальными результатами (таблица 1.2). В частности, расхождения локальных колебаний Н-Д в различных расположениях незначительно, которое также находится в согласии с опытом.

Таблица 1.2 - Моды продольных колебаний (см^{-1}) для H_2 , D_2 , и HD в междоузлии и вакансии кислорода. Также дана мода продольных колебаний свободной H_2

	$\text{H}_{2,\text{int}}$	$\text{D}_{2,\text{int}}$	HD_{int}	$\text{V}_\text{O}^{2+}\text{-H}_2$	$\text{V}_\text{O}^{2+}\text{-D}_2$	$\text{V}_\text{O}^{2+}\text{-HD}$	H_2
Теория	4460	3154	3875	4277	3025	3705	4448
Эсперимент	-	-	-	4145 ^a	2985 ^a	3628 ^a	4395 ^b

^a E.V. Lavrov, F. Herklotz, and J. Weber, Phys. Rev. Lett. **102**, 185502
^b K.P. Huber and G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure. NY, (1972)

Кристалл ZnO в нормальных условиях является материалом с проводимостью n – типа, где уровень Ферми расположен вблизи дна зоны проводимости. В этих условиях $\text{H}_{2,\text{int}}$ является более стабильным, чем (рисунок 1.14). Однако внутри образца ZnO условия более непроводящее, которое благоприятствует образованию $\text{V}_\text{O}^{2+}\text{-H}_2$. Предполагается, что «скрытый» водород образуется при температурах от 150°C до 450°C , при которых H_i^+ иллюминируются, а H_O^+ сохраняются. При отжиге образцов больших размеров при температуре 550°C в течение 30 минут наблюдаются локальные колебания H_2 . Такой отжиг достаточен для иллюминации всех H_i^+ , но недостаточен для разрушения всех H_O^+ , которые имеют более высокий барьер миграции, чем H_i^+ [91]. В обоих случаях большинство доноров H_i^+ исчезают. Как следствие, падает плотность тока носителей заряда. Оставшиеся донорные дефекты H_O^+ концентрируются в основном у поверхности, так как при высоких температурах кислородные вакансии концентрируются также в основном у поверхности [80]. Глубина проникновения H_O^+ составила 5-6 мкм, когда ZnO отжигался в парах водорода при температуре 750°C [78]. Также, за счет охлаждения у поверхности аккумулируются междоузельные атомы Zn, которые очень мобильны и являются донорными дефектами [93, 94]. Внутренняя часть кристалла ZnO имеют более низкую концентрацию носителей заряда и более низкий уровень

Ферми. Как показано на рисунке 1.14, уровень Ферми способствует образованию V_O^{2+} и поэтому $V_O^{2+}-H_2$. Между тем, неравновесные условия играют большую роль в ионизации V_O^0 . Вакансия кислорода в ZnO является центром окраски в окружающей среде [95], которое указывает на сильное световое поглощение нейтральной вакансией V_O^0 , ведущее к образованию V_O^{2+} . Фотоионизация V_O^0 дает большой вклад в проводимость ZnO [96]. Поэтому, в сочетании с низкой концентрацией носителей заряда в объеме и высокой степенью адсорбции света, V_O^0 может привести к формированию $V_O^{2+}-H_2$. Действительно, спектроскопия Рамана для локальных колебаний H_2 чувствительна к локальному возбуждению в ZnO и что H_2 и H_O^+ в ZnO антикоррелируют. Это означает, что H_2 не расположен вблизи поверхности. Модель $V_O^{2+}-H_2$ предсказывает, что H_2 может быть локализован вблизи границы поверхностной области поглощения. Однако, это не механизм, который бы оправдал антикорреляцию между H_2 и H_O^+ .

За счет высокотемпературного гидрирования, плотность носителей заряда очень высока за счет существования большой концентрации диффундирующих дефектов H_i^+ . Такая среда благоприятствует образованию V_O^{2+} и подавляет образование $V_O^{2+}-H_2$. Это объясняет, почему локальные колебания H_2 не регистрируются при гидрировании с высокими температурами.

Комплекс $V_O^{2+}-H_2$ является метастабильным, его нестабильность приводит к его разрушению с реакцией: $V_O^{2+}-H_2 \rightarrow H_i^+ + H_O^+$, при этом конечное состояние ниже по энергии на 0.87 эВ. Дефекты H_i^+ нестабильны при температуре больше 150 °C, поэтому наблюдаемые локальные колебания H_2 при 550 °C возникают за счет захвата H_2 дважды заряженной вакансией V_O^{2+} . Из расчетов с использованием функционала PBE, энергия захвата составила 1.57 эВ (для сравнения, барьер диффузии составил 0.9 эВ вдоль оси c и 0.6 эВ в плоскости x, y) [97]. При этом мы предполагаем, что экспериментальные условия, в которых наблюдались локальные колебания H_2 являются неравновесными. Оба дефекта (H_O^+ и H_2) удаляются при температуре 550 °C. Мы полагаем, что слабый сигнал H_2 исчезнет если увеличить время отжига. Слабый спектроскопический сигнал H_2 локального возбуждения говорит о низкой концентрации и неоднородном распределении H_2 . Детектирование $V_O^{2+}-H_2$ требует оптимальной температуры отжига и времени. Если температура слишком высока, то H_2 могут сохраняться, если слишком мала, то образуются большое количество H_O^+ , которые не только конкурируют с H_2 , но и поддерживают высокую концентрацию электронов, что подавляет образование V_O^{2+} в пользу V_O^0 . Другим фактором для образования $V_O^{2+}-H_2$ является высокая температура гидрирования, при которой образуются большое количество вакансий кислорода. Насколько известно, ранее «скрытый» водород не изучался. Детектирование локальных колебаний H_2 в образцах ZnO, отожженных при низких температурах в атмосфере водорода также не проводилось.

1.3.4 Адсорбция водорода на $(10\bar{1}0)$ поверхности оксида цинка

Понимание взаимодействия водорода с ZnO представляет большой интерес в связи с его широким использованием в гетерогенном катализе [98] и перспективном применении в полупроводниковых приборах. Воздействие водорода сильно влияет на электрические свойства ZnO (увеличивает его проводимость). В ранних исследованиях [99], монокристаллы ZnO были использованы в качестве датчиков определения концентрации водорода на поверхности путем мониторинга электрического сопротивления. При нагревании ZnO, водород десорбирует и тем самым восстанавливается начальная проводимость. Легирование водородом чистых прозрачных тонких пленок ZnO приводит к увеличению их электропроводности, и поэтому они могут быть использованы в элементах солнечных батарей [64]. Между тем, недавно было показано, что примесь водорода непосредственно является источником проводимости в ZnO. Как было отмечено в предыдущем параграфе, это довольно необычное поведение, так как для большинства других полупроводников примесь водорода подавляет преобладающую проводимость.

Для того чтобы выяснить, как адсорбция водорода на поверхности ZnO влияет на объемную проводимость, было проведено детальное экспериментальное и теоретическое исследование с использованием высокоразрешающей спектроскопии энергетических потерь электронов (HREELS), опытов по рассеянию атомов гелия (He) (HAS), сканирование туннельной микроскопии (STM) и расчетов на основе теории функционала плотности (DFT). Для исследования была выбрана неполярная $(10\bar{1}0)$ поверхность ZnO, которая является самой низкоэнергетической [100] и для которой, в отличие от двух полярных поверхностей, отсутствует электростатическая неустойчивость [101]. $(10\bar{1}0)$ поверхность состоит из ряда отдельных атомарных траншей (см. рисунок 1.15). В объемной структуре, атомы Zn и O имеют четыре химические связи. На поверхности же у атомов Zn и O на одну связь меньше, т.е. образуются две оборванные связи. При адсорбции водорода можно было бы ожидать, что обе оборванные связи насыщаются водородом, формируя тем самым поверхностную структуру с двумя атомами H на элементарную ячейку (один атом H связывается с атомом Zn, другой с атомом O, ZnO-2H). В результате получается непроводящая поверхность с аналогичной запрещенной зоной как для чистой поверхности. На рисунке 1.15 а показана релаксированная атомная и электронная структуры для ZnO-2H конфигурации, которые получены из квантово-химических расчетов [100].

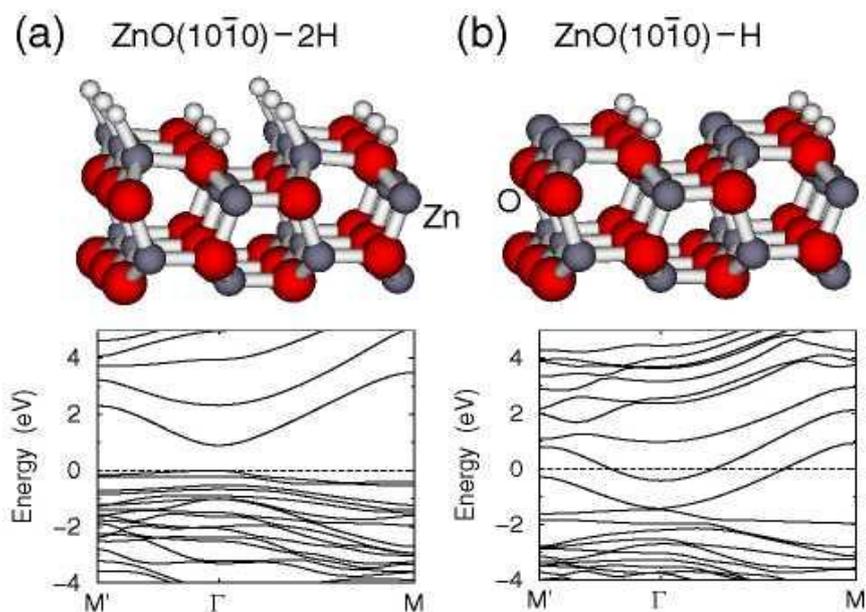


Рисунок 1.15 - Атомная и электронная структура $(10\bar{1}0)$ поверхности ZnO с (а) полным насыщением и (б) 50% насыщением

Отжиг кристалла ZnO с поверхностью $(10\bar{1}0)$ в атмосфере водорода при низких температурах (200K) приводит к образованию поверхности из адсорбированного водорода, которое находится в полном соответствии вышеуказанными выводами. На рисунок 1.16 а показаны данные спектроскопии HREELS [102], полученные для чистой (кривая А) и для насыщенной водородом $(10\bar{1}0)$ поверхности ZnO при 200°K (кривая В). Процесс адсорбции атомарного водорода был проведен высоковакуумной камере, а диссоциация молекулярного водорода получена на раскаленной вольфрамовой нити вблизи поверхности кристалла. Для того чтобы подавить мультифононные потери, HREELS данные были записаны в 10° вне зеркального направления с углом падения 55° к нормали поверхности и высокой энергии первичных электронов ~ 10 эВ [103]. Кроме того, для О-Н были получены интенсивные моды колебаний Фукса – Клиевера (Fuchs-Kliewer) [103] 455 мэВ и слабые потери при 200 мэВ, которые возникают за счет мод колебаний Zn-Н связи.

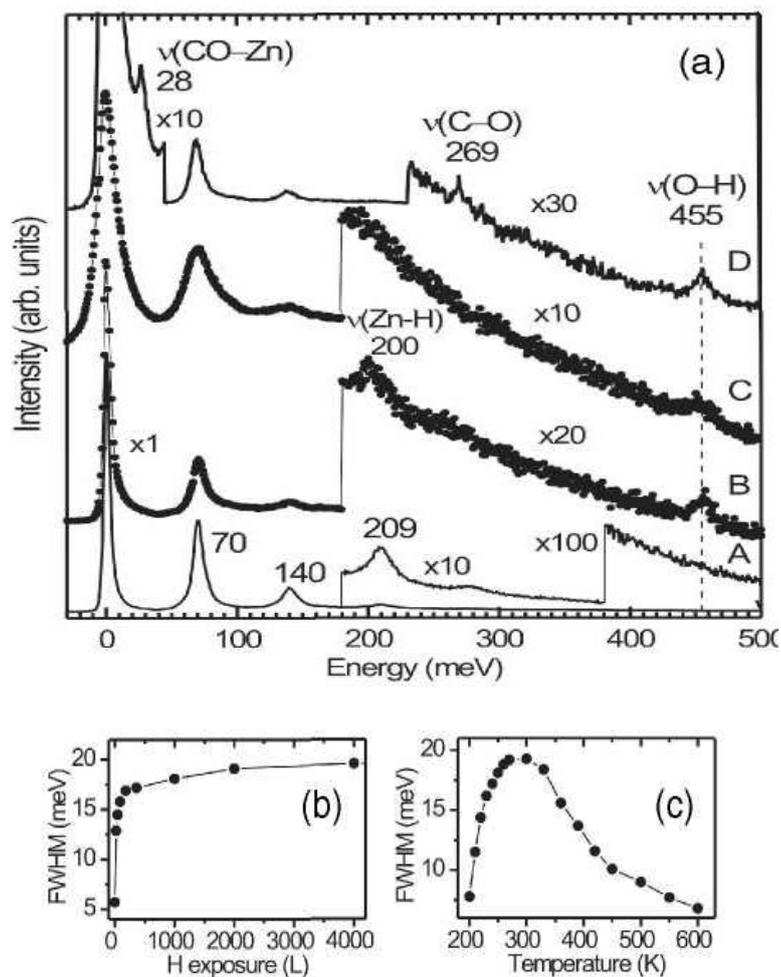


Рисунок 1.16 - Данные HREELS для чистой (кривая А), насыщенной водородом при 200К (кривая В), насыщенной водородом при комнатной температуре (кривая С), и насыщенной СО (45L) гидрированной (10 $\bar{1}$ 0) поверхности при 70К (кривая D). Потери при 70, 140, и 209 мэВ соответствуют фононам Фукса-Клиевера. Пики при 455 мэВ отвечают колебаниям ОН связи (а); Квази-упругий пик в спектре HREELS как функция воздействия водорода при комнатной температуре (b); как функция температуры после воздействия водорода (2000L) при 200К (c)

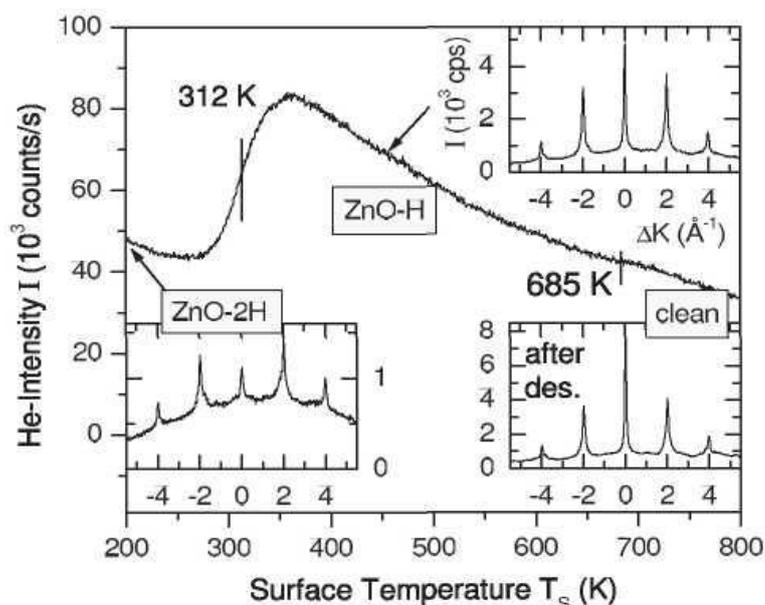


Рисунок 1.17 - Зависимость зеркального сигнала рассеянного пучка атомов гелия на гидрированной при 200К ($10\bar{1}0$) поверхности ZnO при скорости нагревания 1К/с. Сканирование отраженного пучка выполнено в направлении $(\bar{1}2\bar{1}0)$ для чистой и двух фаз гидрированных поверхностей, измеренное при вращении кристалла по оси, перпендикулярной падающему пучку

Адсорбцию водорода также можно измерять с помощью метода рассеяния атомов гелия, который уже был успешно использован в ряде других исследований адсорбции водорода на оксидных поверхностях (см. [37], и ссылки в ней). Опыты по рассеиванию атомарного гелия проводились в аналогичных условиях, как и для HREELS измерений, но с использованием другой аппаратуры. За счет сверхзвукового расширения можно получить почти моноэнергетический пучок гелия. При этом рассеянные атомы He детектируются при угле 90.5° от падающего пучка магнитным масс-спектрометром. При температуре 200 К атомарный водород образует упорядоченную адсорбционную структуру с периодичностью (1×1) (рисунок 1.17). Мониторинг зеркальной интенсивности в зависимости от температуры десорбции атомов гелия на поверхности показывает отличительную черту при 312 К и малый пик при 685 К. Выше 312 К возникает новая картина дифракции атомов гелия. В то время как периодичность остается такой же, как для низкотемпературной фазы (1×1) , относительная интенсивность дифракционных пиков значительно отличается от пиков ZnO-2H и пиков, наблюдаемых для чистой поверхности (рисунок 1.17). Только если образец нагревают выше 685 К, то интенсивность дифракции становится такой же как и для чистой поверхности.

Когда водород адсорбируется выше этой температуры, HREELS данные также показывают существенные различия. После выдержки поверхности в атмосфере водорода (2000L), можно видеть только полосу O-H группы при 455 мЭВ [кривая C на рисунок 1.16 a], Zn-H полоса не была обнаружена.

Интересным является возрастание полуширины диффузионного пика при адсорбции водорода, как показано на рисунок 1.16 b, от 5.7 мэВ для чистой поверхности до 19.5 мэВ при максимальном покрытии водорода. Отжиг при температуре выше 600К восстанавливает полуширину этого пика в исходное значение. Кроме того, это состояние поверхности может быть достигнуто, если на ней адсорбируется водород при 200 К, с последующим нагревом, о чем свидетельствуют данные, показанные на рисунок 1.16 с.

Наиболее простым объяснением большой ширины пика в HREELS данных является присутствие низкоэнергетических возбуждений при комнатной температуре ZnO-H структуры, но не для чистой или низкотемпературной ZnO-2H поверхности. Можно наблюдать уширение, но не индивидуальные особенности, поэтому фундаментальная энергия возбуждения должна быть ниже 5 мэВ. Поскольку уширение наблюдается и для больших ΔK значений, наиболее вероятным объяснением является низкоэнергетические электронные возбуждения [103]. Если это объяснение является правильным, то оно непосредственно подразумевает наличие металлизации, т.е. частично заполненных электронных состояний на поверхности, образующихся при адсорбции водорода. В такой металлической поверхности становится возможным возбуждение объемных и поверхностных плазмонов, с энергией, связанной с плотностью заряда через выражение $\omega_p^2 = ne^2 / \epsilon_0 m^*$ и $\omega_{sp} = \omega_p / 2$, соответственно (e – заряд электрона, m^* - эффективная масса электрона). Из энергии ниже 5 мэВ получаем верхний предел концентрации носителей около $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, что указывает на то, что металлизация должна быть ограничена у самого участка поверхности.

На рисунке 1.18 показаны данные STM, записанные для чистой и насыщенной водородом (при 380 К) поверхности [104]. Топография STM для поверхности, покрытой водородом, явно отличается от чистой поверхности. Соответствующее кривые $I(V)$ также значительно различаются: в то время как для чистой поверхности отчетливо видна запрещенная зона, то для насыщенной поверхности при малых напряжениях характерно металлическое поведение.

Поверхность $(10\bar{1}0)$ ZnO с адсорбированным водородом при комнатной температуре, таким образом, имеет некоторое сходство с β -SiC(100)-(3 \times 2) поверхностью, на которой также наблюдается металлизация при адсорбции водорода [6, 16]. Там ситуация объясняется адсорбцией трех атомов водорода на элементарной ячейке поверхности. Так как каждый атом водорода добавляет один электрон, нечетное число немедленно подразумевает наличие частично заполненных электронных состояний. Поскольку данные рассеяния атомов He показывают наличие (1 \times 1) периодичности, а HREELS только колебания O-H группы, было предположено, что адсорбция водорода на $(10\bar{1}0)$ ZnO при комнатной температуре ведет к образованию только поверхностных гидроксильных групп.

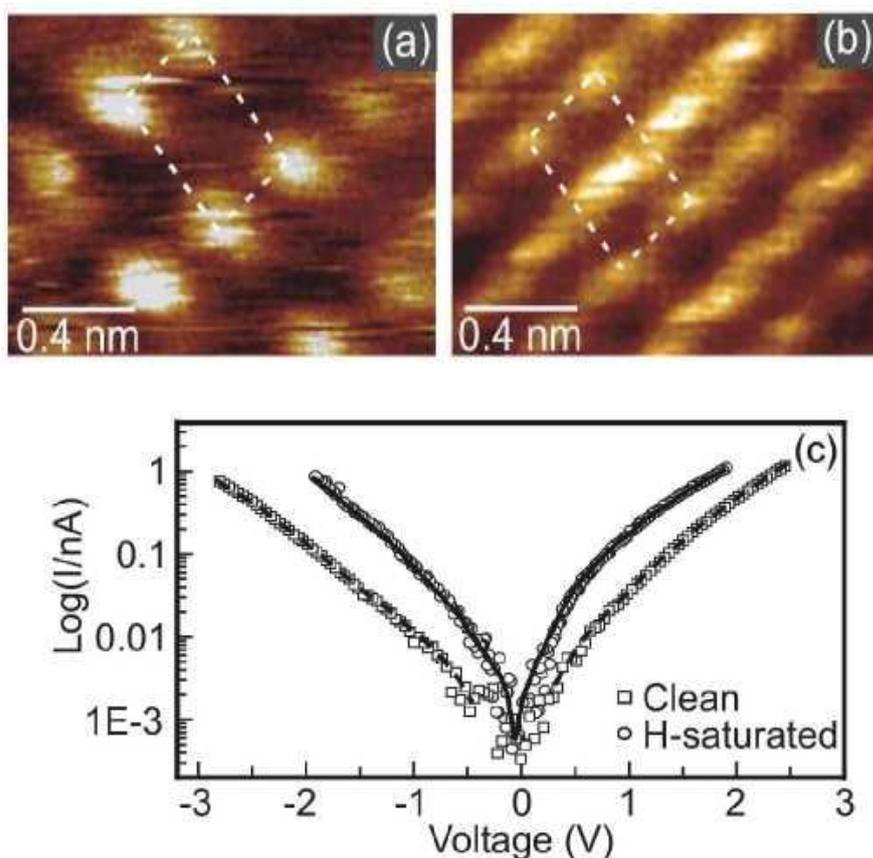


Рисунок 1.18 - Изображения STM (a) чистой и (b) насыщенной водородом при 380 К ($10\bar{1}0$) поверхности ZnO. Пунктирной линией выделена элементарная ячейка. (c) вольт-амперная характеристика для двух поверхностей

Геометрическая и электронная структура такой (1×1) ZnO-H поверхности ($10\bar{1}0$) была получена неэмпирическими расчетами теории функционала плотности (рисунок 1.15 b). Зонная структура четко указывает на наличие частично заполненных электронных состояний, образованных преимущественно из $4s$ орбиталей поверхностных атомов Zn, что делает поверхность металлической. Тщательные тесты показали, что эта структура стабильна к нарушениям симметрии, которые могут влиять на запрещенную зону.

Чувствительным тестом для проверки того, являются ли поверхностные атомы Zn гидрированными или нет, является использование химической разницы между Zn-H и Zn структурами. В предыдущих экспериментальных и теоретических исследованиях было показано, что окись углерода (CO) создает химическую связь с атомами Zn, но не с Zn-H группой и слабо адсорбируется на O-H группе [101, 105]. Таким образом, зондирование связи CO на насыщенной водородом поверхности обеспечивает прямую проверку структурной модели, представленной на рисунке 1.15. Расчеты адсорбции CO на чистой и насыщенной поверхности с одним и двумя атомами водорода подтверждают данную картину. Кроме того, расчеты предсказывают, что для CO отчетливо различаются положения адсорбции над Zn на непроводимой

чистой и на металлической ZnO-H поверхности. На чистой поверхности наблюдается слабая связь Zn-CO и фиолетовое смещение CO колебательных частот (что характерно для оксидных поверхностей), и что находится в полном согласии с предыдущими экспериментальными результатами [106]. На металлической ZnO-H поверхности, однако, теоретические результаты показали адсорбцию CO типа Блюхолдера (Blyholder type) с красным смещением колебательных частот CO [107] в связи с частичным занятием 4s состояний атомов Zn.

Данные HREELS, записанные для ZnO-2H фазы в атмосфере CO при 70 K подтверждают адсорбцию CO при этой температуре, тем самым подтверждающие, что атомы цинка заняты водородом. Однако, когда высокотемпературная ZnO-H фаза подвергается воздействию CO при 70 K, появляются два новых пика потерь при 28 и 269 мэВ, которые могут быть связаны с вибрациями Zn-CO и C-O связей, соответственно (см. рисунок 1.16 а, кривая D). Спектроскопические измерения дают энергию связи CO 320 мэВ, которое очень похоже для CO, адсорбированного на чистой (10 $\bar{1}$ 0) поверхности ZnO и, по сути, сопоставима с энергией связи CO на полярной 0001-Zn поверхности (279 meV) [101].

В целом, адсорбция CO подтверждает структурные модели, показанные на рисунке 1.15 и которые показывают, что экспозиция (10 $\bar{1}$ 0) поверхности в атмосфере водорода при комнатной температуре приводит к образованию только гидроксильных групп, в то время как позиции над атомами цинка незаняты и доступны для адсорбции CO. Существует, однако, интересное различие между теоретическим предсказанием и экспериментальным наблюдением: экспериментальные энергии связи CO для чистой и ZnO-H поверхности почти идентичны, а частоты колебаний CO имеют малое красное смещение от 272 мэВ для чистой поверхности [106] до 269 мэВ, тогда как квантово-химические расчеты предсказывают более сильные изменения. Это может означать, что при гидрировании атомов кислорода на поверхности образуется дополнительный заряд ($O^2 + H \rightarrow OH^- + e$), который в основном локализуется на энергетических уровнях объемных дефектов, а не на поверхностных атомах цинка. Уанг с сотр. (Wang *et. al.*) [108] сделали предположение, что водород, адсорбированный в позициях над поверхностными атомами цинка при низких температурах, при нагревании диффундирует вглубь и создает такие дефектные центры, тем самым вызывает увеличение объемной проводимости, что возможно является основным механизмом для использования ZnO в качестве датчика водорода.

2 МЕТОДЫ ХАРТРИ-ФОКА И ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ

2.1 Одноэлектронное приближение для кристаллов. Классификация электронных состояний, суммирование состояний по зоне Бриллюэна, матрица плотности для кристалла

Последовательное квантово-механическое рассмотрение электронной подсистемы молекулы, а тем более кристалла, является сложной задачей и практически осуществимо лишь на основе приближенных методов [109]. Основу для большинства из них составляет одноэлектронное приближение, в котором полная волновая функция $\psi_1(x_1, x_2, \dots, x_{N_e})$ конечной многоэлектронной системы, зависящая от пространственных и спиновых координат $\{x_j\}$ всех N_e электронов, представляется в виде детерминанта из одноэлектронных функций (спин-орбиталей) ψ_i :

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N_e!)^{-1/2} \det\{\psi_i(x_j)\}, \quad i, j = 1, 2, \dots, N_e \quad (2.1)$$

Спин-орбитали $\psi_i(x)$ зависят только от совокупности спиновых и пространственных координат x одного электрона. Такой вид полной волновой функции обеспечивает правильный учет свойств симметрии точного решения многоэлектронной задачи – антисимметричность многоэлектронной функции относительно перестановок пространственных и спиновых координат отдельных электронов (принцип Паули).

Вариационный принцип для функций приводит к системе одноэлектронных уравнений вида:

$$\hat{F}\psi_i(x) = \varepsilon_i\psi_i(x) \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (2.2)$$

Аналитическое представление оператора \hat{F} впервые было найдено Фоком [110], который учел более ранние работы Хартри [111] и Слэтера [112], поэтому рассматриваемое приближение получило название метода Хартри-Фока (ХФ, англ. - HF). Оператор Фока \hat{F} включает одноэлектронную (\hat{H}) и двухэлектронную (\hat{G}) части:

$$\begin{aligned} F &= H + G, \\ H &= T + V, \\ G &= J - K \end{aligned} \quad (2.3)$$

Одноэлектронная часть \hat{F} оператора Фока содержит оператор кинетической энергии $\hat{T} = -1/2\Delta$ и потенциал взаимодействия электронов с ядрами (остовами) всех атомов молекулы или кристалла,

$$V = V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{r - A} \quad (2.4)$$

где A – радиус-вектор ядра атома A , Z_A — его заряд, а r — пространственные координаты электрона. Оператор V имеет более сложный вид и представляет эффективный потенциал остовов при использовании валентного приближения в рамках метода псевдопотенциала (см. далее п. 2.5). Суммирование в (2.4) ведется, вообще говоря, по всем атомам рассматриваемой системы. Двухэлектронная часть G содержит кулоновский (J) и обменный (K) операторы, действие которых на функцию $\psi_i(X)$ определяется следующими соотношениями:

$$\hat{J}\psi_i(x) = \int_{|x-x'|}^{\rho(x',x')} dx' \psi_i(x), \quad (2.5)$$

$$\hat{K}\psi_i(x) = \int_{|x-x'|}^{\rho(x',x')} \psi_i(\psi') dx', \quad (2.6)$$

где $\rho(x', x)$ – одноэлектронная матрица плотности:

$$\rho(x', x) = N \int \Psi'(x', x_2, \dots, x_N) \Psi(x, x_2, \dots, x_N) dx_2, \dots, dx_N. \quad (2.7)$$

После подстановки (2.1) в (2.7) матрица плотности может быть выражена через одноэлектронные функции $\psi_j(x)$,

$$\rho(x', x) = \sum_{j=1}^{N_e} \psi_j^*(x') \psi_j(x), \quad (2.8)$$

Суммирование в (2.8) ведется по всем занятым электронным состояниям (спин-орбиталям).

Физический смысл приближений (2.1-2.8) заключается в том, что каждый из электронов в многоэлектронной системе фактически движется в поле атомных ядер и некотором эффективном поле остальных электронов, которое, в свою очередь, зависит от состояния каждого из электронов. Потому метод HF часто называют методом самосогласованного поля (ССП, англ. SCP). Традиционный способ решения системы интегро-дифференциальных уравнений (2.2) основан на использовании итерационной процедуры, которая называется процессом самосогласования. При этом сначала выбирается некоторое начальное приближение для функций $\psi_j(x)$ и строится матрица плотности. Затем, при фиксированной $\rho(x', x)$ находится решение уравнений (2.2) и полученные функции используются при построении матрицы плотности для следующей итерации. Процесс продолжается до тех пор, пока найденные величины одноэлектронных энергий ε_j , и полной энергии E системы не совпадут (в пределах заданной точности) со значениями, полученными на предыдущей итерации.

Однодетерминантная функция (2.1), в общем случае, не является собственной для оператора квадрата полного спина. Однако, если число электронов четное и каждая одноэлектронная функция $\varphi(r)$ пространственных координат электрона r входит в детерминант дважды: один раз со спин-функцией α и один раз со спин-функцией β , то функция Ψ соответствует значению полного спина $S = 0$. Коль скоро оператор Фока \hat{F} не зависит от

спиновых координат, то по ним можно провести интегрирование и формально исключить их из уравнений. Выполнение этой процедуры приводит к системе уравнений HF для орбиталей (r) ($i = 1, 2, \dots, N_e / 2$):

$$\hat{F}\varphi_i(r) = (\hat{H} + \hat{J} - \frac{1}{2}\hat{K})\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (2.9)$$

причем операторы \hat{J} и \hat{K} (соотношения (2.5) и (2.6)) и матрица плотности,

$$\rho(\hat{r}, r) = 2\sum_{j=1}^{N_e/2} \varphi_j^*(r')\varphi_j(r), \quad (2.10)$$

определены теперь уже на орбиталях $\varphi_i(r)$, а не на спин-орбиталях $\psi_i(x)$. Уравнения (2.9) и (2.10) справедливы только для атомных или молекулярных систем с замкнутыми оболочками, а также для кристаллических систем с полностью заполненными зонами (см. ниже). Они носят название уравнений ограниченного метода HF (англ. Restricted Hartree-Fock Theory, RHF). Подобного же типа конструкция может быть использована и тогда, когда имеется подсистема замкнутых оболочек, в которой число электронов со спином α и со спином β одинаково и, кроме того, подсистема состояний, которым отвечают спин-орбитали с одной той же спиновой функцией, например, α . Соответствующие уравнения тоже относятся к числу уравнений RHF. Если же ограничений по спину не вводится, то получаемый метод называется неограниченным методом HF (англ. Unrestricted Hartree-Fock theory, UHF). В методе UHF, по аналогии с тем, как это делается в методе RHF, можно исключить спиновые переменные и получить уравнения SCF для орбиталей. Однако для электронов со спином α и β будут использоваться различные пространственные орбитали. Неограниченный метод HF используется для расчета систем с незамкнутыми оболочками или, в случае кристаллов, с не полностью заполненными зонами. В дальнейшем, для простоты будут рассматриваться только выражения, соответствующие ограниченному методу HF.

При переходе от молекул к кристаллам возникает дополнительная сложность, связанная с размером системы. Идеальный кристалл, вообще говоря, безграничен, а реальный, по меньшей мере, имеет макроскопические размеры. Функция (2.1) записана для системы из конечного числа электронов и она не может быть использована для описания состояний электронов в идеальном или реальном кристалле. Данное затруднение может быть устранено, если предположить, что кристалл моделируется циклическим кластером из конечного числа примитивных ячеек. Тогда, именно в области циклического кластера будет нормирована полная волновая функция (2.1), а одноэлектронные функции в (2.2) и (2.9) – ортонормированны. Тем не менее, число учитываемых одноэлектронных состояний в случае кристалла будет много больше, чем число состояний, учитываемых для молекул.

Другое существенное отличие кристаллических систем от молекулярных, заключается в трансляционной симметрии. Последнее обстоятельство приводит к тому, что все выражения, которые зависят от ядерных координат, имеют одинаковую запись для всех трансляционных образов элементарной ячейки

кристалла. Например, потенциал взаимодействия электронов с ядрами (остовами) атомов в случае кристалла имеет следующий вид:

$$\hat{V} = \sum_g \sum_A V_A(r - A - g) \quad (2.11)$$

где V_A потенциал ядра (остова) атома A . Внутреннее суммирование в (2.1.11) ведется по всем атомам A одной (центральной) ячейки, а внешнее – по всем векторам трансляции g (элементарным ячейкам прямой решетки) кристалла. Порядок суммирования, естественно, можно поменять. Аналогично, полная энергия кристалла всегда вычисляется в расчете на одну элементарную ячейку.

Оператор Фока инвариантен относительно всех преобразований пространственной группы кристалла. Таким образом, классификация многоэлектронных состояний кристалла по неприводимым представлениям пространственной группы сохраняется и для одноэлектронных состояний и, следовательно, они могут быть охарактеризованы звездой волнового вектора k и номером l неприводимого представления группы волнового вектора. Одному и тому же неприводимому представлению может соответствовать несколько одноэлектронных состояний с различной энергией, которые, в свою очередь, можно пронумеровать индексом v . В зонной теории индексы l и v принято объединять в один индекс n – номер энергетической зоны, причем при фиксированном k все состояния нумеруются в порядке возрастания их энергии. Внутри зоны с данным n энергия меняется непрерывно с изменением k . В итоге, одноэлектронные энергии $\varepsilon_n(k)$ нумеруются двумя индексами n и k , а для одноэлектронных состояний может потребоваться дополнительных индекс α , учитывающий вырождение внутри энергетической зоны.

С учетом указанной классификации, матрицу плотности для кристалла можно записать следующем виде:

$$\rho(r', r) = 2 \sum_{n=1}^{n_F} \sum_k \varphi'_n(k; r') \varphi_n(k; r), \quad (2.12)$$

где n_F — число занятых зон. Функции $\varphi_n(k; r)$ называют кристаллическими орбиталями (КО) по аналогии с молекулярными орбиталями (МО) для молекул. Можно показать, что вследствие трансляционной симметрии кристалла КО должны иметь следующий вид:

$$\varphi_n(k; r) = \exp(ikr) U_{nk}(r), \quad (2.13)$$

где первый множитель представляет собой волновую функцию, соответствующую плоской волне, а второй множитель является периодической функцией в прямой решетке. Выражение (2.13) является следствием теоремы Блоха [113, 114], а сами функции такого вида часто называют блоховскими функциями. Эти функции связаны с локализованными функциями Ванье соотношением:

$$\varphi_n(k; r) = - \sum_g \exp(ikg) W_n(r - g) \quad (2.14)$$

В определении матрицы плотности (2.12) суммирование ведется по всем двукратно занятым одноэлектронным состояниям, т. е. по занятым энергетическим зонам n , а внутри зоны – по значениям волнового вектора k из

приведенной зоны Бриллюэна (ЗБ). В модели бесконечного кристалла волновой вектор в ЗБ изменяется непрерывно. В модели циклического кластера волновой вектор может принимать хотя и очень большое, но конечное число значений. Сложность самосогласованного расчета кристалла как раз и связана с необходимостью суммирования на каждом шаге итерационного процесса по ЗБ. Практическое выполнение такого суммирования невозможно без применения приближенных формул. В этом отношении самосогласованные расчеты молекул значительно проще, так как связаны с суммированием по сравнительно небольшому числу занятых электронами МО. Процедура самосогласования заметно облегчается, если суммировать по небольшому числу специальных точек ЗБ [115]. В программе CRYSTAL для выбора специальных точек используется схема Пэка – Монкхорста [116], в которой каждый из трех векторов обратной решетки разбивается на целое число одинаковых интервалов. Фактически, этот метод соответствует использованию модели циклического кластера, состоящего из небольшого числа примитивных ячеек. Из связи между циклическим кластером в прямой решетке и соответствующим ему набором волновых векторов в ЗБ ясно, что использование m точек вдоль одного направления в ЗБ эквивалентно увеличению в m раз размеров циклического кластера в соответствующем направлении в прямой решетке. При моделировании кристалла циклическим кластером, состоящим из N примитивных ячеек, соответственно, возникает N точек в ЗБ, и суммирование ведется именно по этим значениям волнового вектора k . Однако фактический расчет проводится лишь для специальных точек из неприводимой части ЗБ, а включение остальных векторов соответствующих звезд при построении матрицы плотности проводится с помощью учета точечной симметрии кристалла. Такой учет необходим т. к. он обеспечивает инвариантность матрицы плотности относительно преобразований из точечной группы кристалла.

2.2 Теория функционала плотности. Уравнения Кона-Шэма. Способы задания обменно-корреляционного функционала

Метод HF является точной формулировкой одноэлектронного приближения, и по определению, не учитывает корреляции электронов (приближение RHF) или учитывает ее частично (приближение UHF). Однако, как отмечалось выше, нелокальная природа обменных взаимодействий существенно усложняет решение электронной задачи, особенно для кристаллов. Следует также отметить, что в случае кристаллов не существует подходов подобных многоконфигурационным (пост-Хартри-Фоковским) методам в теории молекул, позволяющим выйти за рамки однодетерминантного приближения. В определенной мере эти проблемы решаются в методах, базирующихся на теории функционала плотности (англ. Density Functional Theory, DFT), которая в конечном итоге приводит к системе, подобной уравнениям HF для одноэлектронных состояний и вместе с тем включает учет электронной корреляции.

Отправной точкой теории функционала плотности стала гипотеза Кона [117] о возможности однозначного описания основного состояния любой многоэлектронной системы в терминах электронной плотности $\rho(r) = \rho(r, r)$ которая представляет собой диагональную часть матрицы плотности. Это предположение позволяет записать полную электронную энергию системы в виде функционала плотности, т.е. в виде выражения, которое непосредственно зависит только от функции ρ :

$$E[\rho(\vec{r})] = \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})dr + T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int_{r-r'}^{\rho(r')\rho(r)} dr'dr + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.15)$$

Первое слагаемое в равенстве (2.1) описывает энергию притяжения электронов к ядрам (остовам) атомов, второе - кинетическую энергию, третье - кулоновскую энергию межэлектронного взаимодействия, а последнее представляет собой т.н. обменно-корреляционную поправку, которая учитывает все остальные вклады в энергию межэлектронного взаимодействия, в том числе и корреляционные поправки к однодетерминантному приближению. Применение вариационного принципа к функционалу полной энергии с пробной функцией

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} \varphi_i(r)^2 \quad (2.16)$$

приводит к системе одноэлектронных уравнений, подобных уравнениям HF и известных как уравнения Кона-Шэма [118] (англ. Kohn-Sham, KS):

$$(\hat{H} + \hat{J} - \hat{V}_{xc})\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r), \quad (2.17)$$

Обменно-корреляционный потенциал \hat{V}_{xc} представляет собой функциональную производную от E_{xc} по плотности [119, 120]:

$$\hat{V}_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.18)$$

Собственные функции $\varphi_i(r)$ и собственные значения ε_i уравнений KS аналогичны хартри-фоковским одноэлектронным энергиям и волновым функциям, но в отличие от них не имеют столь ясного физического смысла. Тем не менее, взятая с обратным знаком энергия верхней занятой орбитали KS может служить оценкой для потенциала ионизации. Результирующее выражение для полной энергии в методе KS-DFT совпадает с выражением для энергии HF, в котором нелокальный обменный член заменен на локальную обменно-корреляционную энергию. Поскольку операторы J и V_{xc} зависят от плотности $\rho(r)$, уравнения KS решают методами SCF.

Основным недостатком методов DFT является то, что точный вид обменно-корреляционного потенциала не известен. Несмотря на это, метод KS-DFT довольно широко используется, особенно для расчетов равновесной геометрической структуры молекул и кристаллов. Успех теории DFT связан с разработкой приближенных функционалов, позволяющих методу KS конкурировать с методом HF по скорости расчетов и качеству результатов и в

ряде случаев быть предпочтительнее (если расчет проводится на базе плоских волн). Обычно, E_{xc} разбивают на обменный и корреляционный вклады:

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)]. \quad (2.19)$$

Каждый из этих вкладов может быть или локальным функционалом, зависящим только от электронной плотности, или функционалом, зависящим как от плотности ρ , так и от ее градиента по пространственным координатам $\nabla\rho$.

В методах, основанных на приближении локальной плотности (англ. Local Density Approximation, LDA) используются функционалы, основанные на выражениях для обменно-корреляционной энергии в однородном электронном газе [121]. При этом обменный вклад записывается в виде:

$$E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3\alpha}{2} \left(\frac{3\rho}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} dr \quad (2.20)$$

где α – подгононый параметр, значения которого лежат в интервале $2/3 \leq \alpha \leq 1$. При $\alpha = 2/3$ это выражение носит название функционала Дирака, а при $\alpha = 1$ – функционала Слэтера. На ранней стадии расчетов кристаллов наиболее часто использовалась схема параметризации LDA-функционалов, предложенная Бартом и Хедином [122]. В настоящее время среди корреляционных LDA-функционалов наиболее известны функционалы Воско, Вилка и Нусэра [123] (англ. VWN) и Пердью с сотр. [124, 125]. Метод LDA является точным для однородного электронного газа и дает удовлетворительные результаты при расчетах геометрической структуры ряда молекулярных систем, в частности, комплексов переходных металлов. Для расчетов структуры кристаллов это приближение теперь, как правило, не используется.

Более точным, чем LDA, является приближение обобщенных градиентов (англ. Generalized Gradient Approximation, GGA). GGA-функционалы строятся с учетом того, что электронная плотность распределена не равномерно — наибольшие значения $\rho(r)$ принимает в области атомных ядер и стремится к нулю на больших расстояниях. Если разложить обменно-корреляционную энергию в ряд Тейлора по степеням электронной плотности и ограничиться членами вплоть до первого порядка, то результирующие выражения будут содержать градиент электронной плотности $\nabla\rho$. Введение градиентных поправок увеличивает вычислительные затраты, но существенно улучшает результаты расчетов поверхностей потенциальной энергии кристаллических систем. Существует два подхода в разработке GGA-функционалов: «физический» подход Пердью [125-127], правильно передающий предельное поведение функционалов при низкой и высокой плотности, и полуэмпирический подход Беке [128, 129], в котором вводятся подгоночные параметры, калибруемые по свойствам хорошо изученных систем. Так, в 1988 году Беке [128] предложил широко используемый обменный функционал B88:

$$E_x^{B88}(\rho) = E_x^{LDA} - \gamma \int \frac{\rho^3 x^2}{1 + 6\gamma \sinh x} dr \quad (2.21)$$

где $x = \rho^{-4/3} |\nabla \rho|$, а $\gamma = 0.0042 a.e.$. Параметр γ подобран так, чтобы воспроизвести известные обменные энергии атомов инертных газов.

Обменная часть GGA-функционала Пердью и Вэнга [125, 126] (англ. PW91) похожа на функционал B88, а корреляционная часть на функционал VWN. Обменно-корреляционный функционал PBE96 (Пердью, Бюрке и Эрнзерхофа) [36] не содержит чисто эмпирических параметров и он лучше, чем PW91 описывает системы с относительно однородным распределением электронной плотности. Корреляционный функционал Ли, Янга и Парра [131] (англ. LYP) основан на приближенной формуле, связывающей энергию корреляции E_C с матрицей плотности второго порядка.

Методы DFT, в которые, так или иначе, включен хартри-фоковский обменный член, называют гибридными методами. В этом случае обменно-корреляционный функционал обычно записывается в виде линейной комбинации,

$$E_{XC}^{Hybrid}(\rho) = c_{HF} E_x^{HF}(\rho) + c_{DFT} E_{XC}^{DFT}(\rho), \quad (2.22)$$

где коэффициенты c_{HF} и c_{DFT} суть параметры функционала. Среди гибридных наиболее часто используется трех параметрический функционал B3LYP:

$$E_{XC}^{B3LYP}(\rho) = E_x^{LDA} + c_0 (E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + c_X (E_x^{B88} - E_x^{LDA}) + E_C^{VWN} + c_C (E_C^{LYP} - E_C^{VWN}) \quad (2.23)$$

обменная часть которого включает 20% хартри-фоковского обмена, 8% слэтеровского и 72% обмена по Беке, а корреляционная часть — 19% локального функционала VWN и 81% функционала LYP. В другом трехпараметрическом гибридном функционале B3PW91 корреляционный вклад представлен функционалом PW91.

Расчеты методами DFT выполняются по той же схеме, что и расчеты методом HF. Однако существующие алгоритмы требуют численного интегрирования при расчете матричных элементов обменно-корреляционного потенциала. Для этого обычно используют специальные наборы точек, которые образуют некоторую сетку в пространстве интегрирования [132, 133]. Как правило, такие сетки строятся на множестве сферических поверхностей, заданных вокруг центров атомов системы и поэтому характеризуются радиальной и угловой величиной шага интегрирования. Сетки могут быть равномерными и усеченными. Первые содержат одно и тоже число точек на каждой сфере, а вторые используют меньшее число точек в тех областях, где электронная плотность меняется медленно. Аналитическое (англ. Grid-free) вычисление E_{XC} возможно лишь при условии приведения интегралов к упрощенному виду, что может значительно ухудшить качество получаемых результатов.

2.3 Приближение КО ЛКАО. Выражения для матричных элементов оператора Фока

В приближении ЛКАО для молекул каждая МО записывается в виде линейной комбинации АО. Для кристаллов по аналогии с этим приближением вводят приближение КО ЛКАО, в котором каждая кристаллическая орбиталь выражается через линейную комбинацию атомных орбиталей. Однако, в отличие от молекул, кристалл не имеет границ в пространстве, и соответствующий циклический кластер содержит N тождественных атомов, положения которых отличаются на некоторый вектор трансляции. Поэтому, АО, как таковые, не подходят для базисных функций в кристаллических расчетах, хотя бы по той причине, что их число должно было бы быть нереально велико. Вместо них используются блоховские суммы атомных функций:

$$\chi_{\mu}(k; r) = \frac{1}{N} \sum_g \exp(ikg) \phi_{\mu}(r - A_{\mu} - g) \quad (2.24)$$

Функция $\phi_{\mu}^0 = \phi_{\mu}(r - A_{\mu})$ - это АО типа μ , центрирования на атоме с координатами A_{μ} в центральной элементарной ячейке (которой соответствуют нулевые вектора трансляции) а $\phi_{\mu}^0 = \phi_{\mu}(r - A_{\mu} - g)$ - АО того же типа, но центрированная на эквивалентном атоме в ячейке, удаленной от центральной на вектор трансляции g в основной области циклического кристалла, которая содержит N элементарных ячеек. Выражение (2.3.1) аналогично соотношению (2.14) между функциями Блоха и функциями Ванье. Функции ϕ_{μ}^0 , по определению, локализованы вблизи центра атома A_{μ} , и их возможный аналитический вид будет рассмотрен в следующем параграфе. Напротив, функции χ_{μ} делокализованы по всему объему кристалла и удовлетворяют теореме Блоха. Действительно, (2.15) можно переписать следующим образом:

$$\chi_{\mu}(k; r) = \exp(irk) \frac{1}{N} \sum_g \exp[-ik(r - g)] \phi_{\mu}(r - g - A_{\mu}) = \exp(ikr) \sum_g u_k(r - g) \quad (2.25)$$

Легко видеть, что сумма функции u_k по векторам трансляции g в правой части равенства (2.3.2) не меняется при сдвиге на любой вектор прямой решетки g' , ибо вектор $g' - g$, также как и вектор g , пробегает всю совокупность узлов бесконечного кристалла или кристалла с циклическими граничными условиями. Таким образом, функции $\chi_{\mu}(k; r)$ образуют базис неприводимых представлений группы трансляций кристалла и в этом смысле аналогичны симметризованным базисным функциям в молекулярных расчетах.

Следует заметить, что другим возможным вариантом задания базиса в расчетах твердых тел является т.н. базис плоских волн. В этом случае базисные функции выбираются в более простом виде:

$$\chi_m(k; r) = \Omega^{-1/2} \exp[i(k + b_m)r] = \Omega^{-1/2} \exp(ekr) \exp(ib_m r), \quad (2.26)$$

где b_m - некоторый вектор обратной решетки, а $\Omega^{-1/2}$ - нормировочный множитель. Функции $\chi_m(k; r)$ также удовлетворяют требованиям теоремы

Блоха, так как $\exp(ib_m g) = 1$ для любых векторов g и b_m прямой и обратной решетки, соответственно.

В данном пособии не обсуждаются особенности использования базиса плоских волн в квантово-химических расчетах кристаллов. Здесь отметим лишь, что почти все разработанные к настоящему времени компьютерные программы для расчетов кристаллов используют базис плоских волн (в сочетании с методом KS-DFT). Программа CRYSTAL является по существу единственным исключением: в ней используется базис ЛКАО (который практически всегда применяется в расчетах молекул) и вместе с тем в ней возможен расчет кристалла как по методу HF, так и использованием DFT.

В методе КО ЛКАО одноэлектронные функции кристалла $\varphi_n(k; r)$ ищутся в виде линейной комбинации блоховских сумм:

$$\varphi_n(k; r) = \sum_{\mu} c_{n\mu}(k) \chi_{\mu}(k; r) \quad (2.27)$$

Коэффициенты $c_{n\mu}(k)$ находятся вариационным методом из уравнений Хартри-Фока-Рутаана для кристалла, которые при фиксированном значении k можно записать в матричном виде,

$$F(k)C(k) = S(k)C(k)\varepsilon(k) \quad (2.28a)$$

или в развернутом виде,

$$\sum_{\mu} F_{\mu\nu}(k)C_{\mu\nu}(k) = \varepsilon(k)\sum_{\mu} S_{\mu\nu}(k)C_{n\mu}(k) \quad (2.28б)$$

где $F(k)$ - матрица оператора Фока, $S(k)$ - матрица интегралов перекрытия блоховских функций, $C(k)$ - матрица разложения КО по блоховским функциям, а $\varepsilon(k)$ – диагональная матрица одноэлектронных энергий. В отличие от молекул, система уравнений (2.3.5), вообще говоря, должна решаться для каждого из N значений вектора k из приведенной ЗБ, однако, в реальных расчетах рассматривается только набор специальных точек, подобно тому, как это делается при суммировании по k в выражении (2.12) для матрицы плотности.

Вследствие того, что функции (2.3.1) суть суммы по узлам прямой решетки, матричные элементы операторов в выражении (2.19) также представляют собой решеточные суммы матричных элементов, вычисленных на АО из центральной («нулевой») ячейки на вектор g :

$$F_{\mu\nu}(k) = \sum_g F_{\mu\nu}^g \exp(ikg) \quad (2.29)$$

$$S_{\mu\nu}(k) = \sum_g S_{\mu\nu}^g \exp(ikg) \quad (2.30)$$

Наличие решеточных сумм обусловлено тем, что циклические граничные условия накладываются на всю основную область кристалла, а фактическое рассмотрение привязано к небольшой ее части – элементарной ячейке, число базисных функций на атомных которой и определяют порядок матриц в уравнениях (2.29) и (2.30). Возможность такого рассмотрения обусловлена наличием трансляционной симметрии у кристалла и предварительным построением симметризованного базиса – блоховских сумм атомных функций.

При решении уравнений (2.28) для фиксированного значения k , однако, необходимо знать коэффициенты $C_{\mu\nu}(k)$ для всей приведенной ЗБ. Это следует

из структуры оператора Фока, который содержит как одно, так и двухэлектронную части:

$$F_{\mu\nu}^g = H_{\mu\nu}^g + G_{\mu\nu}^g = T_{\mu\nu}^g + V_{\mu\nu}^g + J_{\mu\nu}^g - 0.5K_{\mu\nu}^g \quad (2.31)$$

При этом матричные элементы в атомном базисе имеют следующий вид:

$$S_{\mu\nu}^g = \phi_{\mu}^0 \phi_{\nu}^g \quad (2.32)$$

$$H_{\mu\nu}^g = \langle \phi_{\mu}^0 | \hat{T} + \hat{V} | \phi_{\nu}^g \rangle \quad (2.33)$$

$$G_{\mu\nu}^g = \sum_{\lambda\sigma} \sum_{hh'} P_{\lambda\sigma}^{h-h'} \left[(\phi_{\mu}^0 \phi_{\nu}^g \phi_{\lambda}^g \phi_{\sigma}^{h'}) - \frac{1}{2} (\phi_{\mu}^0 \phi_{\nu}^g \phi_{\lambda}^g \phi_{\sigma}^{h'}) \right] \quad (2.34)$$

а элементы матрицы плотности определяются суммированием коэффициентов КО по занятым энергетическим зонам,

$$P_{\lambda\sigma}(k') = 2 \sum_n^n C'_{n\lambda}(k') C_{n\sigma}(k') \quad (2.35)$$

$$P_{\lambda\sigma}^{h-h'} = \sum_{k'} P_{\lambda\sigma}(k') e^{ik(h-h')} \quad (2.36)$$

В (2.3.9-2.3.11) для электронных интегралов использованы следующие обозначения:

$$\langle \phi_{\mu}^0 | \phi_{\nu}^g \rangle = \int \phi'_{\mu}(r - A_{\mu}) \phi_{\nu}(r - A_{\nu} - g) dr, \quad (2.37)$$

$$\langle \phi_{\mu}^0 | \hat{H} | \phi_{\nu}^g \rangle = \iint \phi'_{\mu}(r - A_{\mu}) \hat{H} \phi_{\nu}(r - A_{\nu} - g) dr, \quad (2.38)$$

$$(\phi_{\mu}^0 \phi_{\nu}^g | \phi_{\lambda}^g \phi_{\sigma}^g) = (r - A_{\mu}) \phi_{\nu}(r - A_{\nu} - g) \times \frac{1}{|r - r'|} \phi'_{\lambda}(r - A_{\lambda} - g') \phi_{\sigma}(r - A_{\sigma} - g'') dr' dr \quad (2.39)$$

Таким образом, самосогласованный расчет электронной структуры кристалла связан с суммированием на каждом шаге итерационного процесса по большому числу занятых одноэлектронных состояний и поэтому значительно сложнее, чем расчет молекул.

2.4 Гауссовы базисные функции. Вычисление одно- и двухэлектронных интегралов

Размер атомного базиса, т. е. полное число базисных функций включенных в расчет, определяют размерность матриц в уравнениях Хартри-Фока-Рутаана и является одним из факторов, которые лимитируют возможности квантово-химических расчетов. Временные затраты на выполнение вычислений пропорциональны примерно четвертой степени числа базисных функций. Использование блоховских сумм (2.24) атомных функций в программе CRYSTAL, как отмечалось выше, фактически, расщепляет всю систему уравнений на N подсистем, по числу учитываемых точек k в неприводимой части ЗБ. Однако, размерность каждой из систем (2.28) при фиксированном k определяется, как и в случае молекул, суммарным числом базисных функций, центрированных на атомах рассматриваемой системы. При этом вместо полного числа атомов молекулы в случае кристалла выступает число атомов в его элементарной (примитивной) ячейке. Количество орбиталей, включаемое от каждого атома, по понятным причинам не может быть меньше половины числа

электронов, которое он вносит в общее число электронов системы. Таким образом, минимальный размер атомного базиса, в конечном итоге, зависит от числа электронов в одной элементарной ячейке кристалла, учитываемых явно.

Два типа атомных базисных функций традиционно используются в квантовохимических расчетах молекул методом МО ЛКАО: орбитали слэтеровского типа (STO) и орбитали гауссова типа (GTO). В отличие от базиса плоских волн (2.26), эти атомные базисы позволяют адекватно описать электронное распределение, как в валентной, так и в остальной области атомов при включении сравнительно небольшого числа орбиталей. Особенности указанных базисных функций подробно описаны в литературе [134, 135]. Как STO, так и GTO могут быть представлены в виде произведения сферических гармоник $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ зависящих от угловых переменных θ и φ , и радиальной функции $R(r)$, если начало координат поместить в ядро соответствующего атома. Таким образом, различие между ними сосредоточено в радиальных зависимостях $R(r)$. Слэтеровские функции более точно, чем гауссовы, передают поведение одноэлектронных волновых функций атома, особенно, их асимптотику при $r \rightarrow \infty$ и $r_0 \rightarrow 0$. Тем не менее, при использовании гауссова базиса, многоцентровые интегралы могут быть рассчитаны существенно быстрее, что и обуславливает широкое применение GTO в неэмпирических расчетах молекул и кристаллов. В программе расчета электронной структуры кристаллов CRYSTAL используются только GTO, поэтому рассмотрим этот тип функций несколько более подробно.

Элементарная гауссова функция (примитивный гауссиан) может быть записана в общем виде следующим образом:

$$g_{p,q,s}(\alpha; r) = \gamma^{-1} x^p x^q z^s \exp(-\alpha r^2) \quad (2.40)$$

где γ^{-1} — нормировочный множитель. Степени координат p, q, s , фактически определяют угловую зависимость GTO, причем их сумма $p + q + s$ задает порядок гауссиана и формально соответствует величине орбитального квантового числа l . Параметр α характеризует пространственную протяженность орбитали: чем меньше α , тем более диффузной является GTO. Функции нулевого порядка g_0 описывают s -состояния, функции первого порядка g_x, g_y и g_z описывают p -состояния, а из шести функций второго порядка можно составить пять линейно независимых комбинаций, $g_{2z^2-x^2-y^2}, g_{x^2-y^2}, g_{xy}, g_{yz}, g_{zx}$, соответствующих вещественным d -орбиталиям.

Необходимость вычисления большого числа многоцентровых интегралов в матричных элементах оператора Фока (2.31-2.34) - это один из главных факторов, определяющих суммарные временные затраты. Самые сложные из них - двухэлектронные четырехцентровые интегралы вида (2.39), которые возникают в двухэлектронной части матрицы гамильтониана. Однако, как уже отмечалось, GTO имеют большое преимущество по сравнению с STO, так как такие интегралы с гауссовыми функциями могут быть вычислены сравнительно

просто. Этот факт связан с тем, что произведение двух элементарных гауссовых функций, центрированных на разных атомах, выражается через гауссову функцию, центрированную в некоторой промежуточной точке. В результате, даже самые сложные многоцентровые интегралы с помощью рекуррентных соотношений [136] сводятся к интегралам от одной переменной и в конечном итоге выражаются через функцию ошибок:

$$\operatorname{erf}(x\alpha) = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-\alpha^2 t^2} dt, \quad (2.41)$$

На практике, элементарные гауссовы функции одного и того же типа μ объединяют в линейные комбинации ϕ_μ с фиксированными коэффициентами $d_{\mu j}$:

$$\phi_\mu(r) = \sum_j^{n_p} d_{\mu j} g_\mu(\alpha_j; r), \quad (2.42)$$

Коэффициенты $d_{\mu j}$ обычно находят, аппроксимируя с помощью ϕ_μ атомную функцию слэтеровского типа, оптимизированную для конкретного одноэлектронного состояния данного атома. Такие базисные функции называют сжатыми или контрактированными. Для обозначения таких функций существует общепринятый символ: STO- nG , где n – число элементарных гауссиан в данной комбинации. В этом случае каждой АО заполненной или заполняемой электронной оболочке соответствует одна сжатая GTO, поэтому базисный набор называется минимальным. Если для данного атома используется большее число базисных функций, то такой базис называется расширенным.

В зависимости от целей, поставленных перед квантово-химическим расчетом, возможны различные пути расширения базиса. Чаще всего используют т. н. расщепленные базисы, в которых с каждой «реальной» АО данного атома связывается две или более базисные функции. Среди такого рода базисов наибольшее распространение получили стандартные валентно-расщепленные базисные наборы, в которых орбитали внутренних (остовных) оболочек описываются одной сжатой GTO (содержащей n примитивных гауссиан), а орбитали валентных оболочек описываются двумя или тремя GTO, только одна из которых является сжатой (содержащей k примитивных гауссиан), а остальные — примитивные GTO. Эти базисные наборы были предложены и оптимизированы Поплом с сотр. [137], и имеют общее обозначение $n-klG$ или $n-kllG$, в зависимости от числа GTO для валентных АО. Расщепление всех АО данного атома на две или три GTO приводит к DZ (*double-zeta*) или TZ (*triple-zeta*) базисам.

Другим способом расширения базиса является включение поляризирующих или диффузных функций. В обозначении базисного набора это часто отображается добавлением, соответственно, символов «*» или «+». К поляризирующим относят функции с орбитальным квантовым числом l на единицу большим, чем соответствующее значение для валентных орбиталей

данного атома. Диффузные функции – это дополнительные ГТО, соответствующие валентным АО, но с меньшим значением экспоненты. Поляризуемые функции вводятся в набор для более точного описания электронного распределения внутри молекул или комплексов, а диффузные — для более точного описания электронного распределения на периферии молекул, особенно в случае систем с избыточной электронной плотностью. Расширение базисного набора посредством поляризующих и диффузных функций, как правило, используется при оптимизации геометрии молекулярных систем.

Базисные наборы, предложенные для молекул, как правило, не подходят для расчетов кристаллов. Более того, разные базисные функции требуются для описания различных состояний одного и того же элемента в ковалентных, ионных или металлических твердых телах. Например, углерод образует неполярные ковалентные связи в алмазе, в то время как в карбиде бериллия (Be_2C) он образует анионы, с зарядом, близким к -4 . Тем не менее, рассмотренные выше стандартные базисные наборы могут служить хорошей отправной точкой при построении базиса для кристаллических расчетов. Если не требуется высокая точность в вычислении полной энергии и энергетических зон, то в большинстве случаев можно ограничиться минимальным базисом без дополнительных изменений. Валентно-расщепленные базисы, особенно с большим числом элементарных гауссиан, вообще говоря, могут потребовать модификации или даже дополнительной оптимизации для учета специфики химической связи в кристалле. Использование более широких базисных наборов в расчетах кристаллов методом КО ЛКАО, как правило, нежелательно по следующим причинам. Во-первых, на самом деле в качестве базиса используются блоховские комбинации АО, а не сами локализованные на атомах орбитали, так что добавление диффузных функций может оказаться излишним. Во-вторых, по той же причине увеличивается вероятность линейной зависимости между базисными функциями, что также может привести к вычислительной нестабильности. Наконец, в-третьих, расширение базиса, особенно функциями с малыми экспонентами, резко увеличивает число ненулевых кристаллических интегралов. Это, в свою очередь, требует увеличения соответствующих порогов для точного вычисления интегралов, что вызывает резкое возрастание вычислительных затрат. Более того, использование элементарных гауссиан с малыми значениями экспонент (0.05) может привести к численным трудностям («catastrophic behavior») при решении уравнений HF для кристалла.

В зависимости от типа объектов расчета можно высказать следующие рекомендации:

- 1) Для основных состояний атомов во всех системах можно использовать любые стандартные наборы без модификации. Даже в присутствии сильного кристаллического поля деформация основных состояний мала и может быть корректно передана в рамках метода КО ЛКАО. Правда, для уменьшения суперпозиционных ошибок может понадобиться расширенный базис.

2) В случае молекулярных кристаллов наилучшим выбором является один из валентно-расщепленных базисов.

3) Для ковалентных кристаллов подходящими являются как минимальные, так и валентно-расщепленные базисы. Однако, желательно несколько увеличить значение экспоненты наиболее диффузной GTO в расширенных базисах.

4) Для валентных состояний катионов в ионных кристаллах следует использовать минимальные или DZ базисы с относительно большими значениями экспонент. Следует удалить примитивные GTO с малыми a из сжатых функций. Добавление поляризующих функций нецелесообразно. В случае анионов, как правило, требуется оптимизация экспоненты для наиболее диффузной валентной оболочки.

5) Для металлов требуется особая тщательность в выборе подходящего базиса. Достаточно хорошие результаты могут быть получены на валентно-расщепленном базисе без диффузных GTO. Возможно использование поляризующих функций.

Выбор базиса является одним из важных факторов, влияющих на качество расчетов кристаллических систем. К счастью, в большинстве случаев можно воспользоваться базисами, разработанными авторами программы CRYSTAL [138] специально для этой цели, их можно найти в Интернете на сайте. Большой набор базисов для молекулярных расчетов имеется на сайте [139].

2.5 Остовные состояния, метод псевдопотенциала

По мере увеличения порядкового номера элемента заметно возрастает число остовных (невалентных) электронов и, следовательно, число необходимых для их описания базисных орбиталей. Так, при переходе от соединений Ti к аналогичным соединениям Hf , число орбиталей, необходимых для описания остовных состояний увеличивается в 4 раза, хотя число валентных электронов не изменяется. В то же время, остовные функции атомов практически не перекрываются в кристалле и соответствующие состояния образуют в кристалле отдельные остовные зоны. Эти зоны имеют очень малую ширину (значение энергии практически не меняется при движении по ЗБ), и отделены друг от друга и валентных зон большими промежутками запрещенных энергий. Энергии этих зон близки к энергиям соответствующих состояний свободных ионов, сдвинутых маделунговским полем кристалла на значение электростатического потенциала в точках расположения ядер (с обратным знаком из-за отрицательного заряда электрона). Таким образом, соответствующие атомные орбитали практически не участвуют в образовании химических связей в кристаллах (как, впрочем, и в молекулах), но, тем не менее, должны быть как-то учтены при проведении квантово-химического расчета.

При явном учете остовных электронов помимо резкого увеличения времени расчета заметно возрастают и требования к объему дискового пространства для хранения двухэлектронных интегралов, что приводит к практической невозможности проведения полноэлектронных расчетов

кристаллов, содержащих атомы тяжелых элементов. Этим объясняется широкое распространение методов, в которых система остовных электронов заменяется некоторыми одночастичными эффективными потенциалами остовов (англ. *Effective Core Potentials*, ECP). Указанные потенциалы часто называют псевдопотенциалами. Использование ECP дает возможность проводить расчеты больших систем, включающих атомы тяжелых элементов. В общем случае псевдопотенциал остова атома A имеет следующий вид:

$$V_A^{ECP}(r) = V_{l_{max}}(r_A) + \sum_{l=0}^{l_{max}-1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm} [V_l(r_A) - V_{l_{max}}(r_A)] Y_{lm} \quad (2.43)$$

где $r_A = |r - A|$ — расстояние до центра атома A , l_{max} — максимальное значение квантового числа l его остовных электронов, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ — вещественная сферическая функция, центрированная на атоме A , а $|Y_{lm}\rangle\langle Y_{lm}| = \hat{P}_{lm}$ — оператор проектирования на подпространство одноэлектронных состояний с фиксированными l и m . Функции V_l на больших расстояниях должны передавать притяжение валентных электронов к экранированному ядру атома и, следовательно, вести себя как $1/r_A$, а на малых расстояниях — учитывать межэлектронное отталкивание, которое различно для атомных состояний с разной симметрией. Поэтому для каждого $l = 0, \dots, l_{max}$ строится свой эффективный потенциал, причем его параметры определяются путем самосогласованных расчетов изолированных атомов или ионов. При этом должны выполняться следующие требования: (1) расчет с использованием псевдопотенциала должен давать значения одноэлектронных энергий валентных состояний, близкие к результатам полноэлектронных расчетов; (2) соответствующие одноэлектронные собственные функции должны быть близки во внешней области атома; (3) аналитический вид псевдопотенциалов должен обеспечить их применимость в системах с различным локальным окружением данного атома. На этапе определения параметров ECP можно учесть и релятивистские поправки, которые могут быть весьма существенны для остовных электронов атомов VI и VII периодов, если для построения $V^{ECP}(r)$ использовать релятивистский метод Хартри-Фока-Дирака. Для каждого ECP конструируется свой базисный набор из функций, описывающих валентные состояния, причем для обеспечения корректного поведения радиальной части волновой функции она сглаживается путем удаления узлов, обусловленных ортогональностью к остовным функциям (которые в случае ECP явно не учитываются). Полученный псевдопотенциал должен использоваться вместе с тем же атомным базисом, на котором были получены его параметры. Существуют два способа деления электронов на остовные и валентные, в которых используется приближение больших или малых остовов. В первом случае в остовные включаются все одноэлектронные состояния данного атома, соответствующие заполненной электронной оболочке ближайшего инертного газа. Исключение составляют $5d$ - и $6d$ -элементы, для которых к остовным добавляются также занятые f -состояния. В приближении малых остовов, из

явного рассмотрения исключаются все состояния с главным квантовым числом на 2 единицы меньше, чем номер периода рассматриваемого атома. При этом s - и p -состояния с главным квантовым числом на единицу меньше, чем номер периода рассматриваются как полуостовные и включаются в расчет. Считается, что использование малых остовов желательно для правильного описания химической связи в соединениях d - и f элементов.

Как уже отмечалось, при проведении современных квантово-химических расчетов на основе метода ЛКАО в качестве атомных базисных функций используются гауссовы функции. Для того, чтобы упростить вычисление соответствующих (остовных) интегралов, эффективные потенциалы $V_i(r)$ в (2.43) также разлагают по некоторому набору сферических гауссиан. В конечном итоге, ЕСР может быть записан как сумма кулоновского (V_C) локального (V_L) и псевдолокального (V_{SL}) вкладов,

$$V^{\text{ЕСР}}(r) = V_C + V_L + V_{SL} \quad (2.44)$$

которые имеют следующий вид:

$$V_C(r) = -Z_C / r, \quad (2.45)$$

$$V_L(r) = \sum_{k=1}^M c_k r^{n_k} \exp(-\alpha_k r^2) \quad (2.46)$$

$$V_{SL}(r) = \sum_{l=0}^3 \left[\sum_{k=1}^{M_l} c_{kl} r^{n_{kl}} \exp(-\alpha_{kl} r^2) \right] \hat{P}_l, \quad (2.47)$$

где $\hat{P}_l = \sum_{m=-l}^l \hat{P}_{lm}$ - оператор проектирования на состояния с фиксированным квантовым числом l , а Z_C — эффективный заряд остова атома A , который равен заряду его ядра Z_A минус число остовных электронов n_{CA} , включенных в ЕСР. Величины M , n_k , α_k , c_k , M_l , n_{kl} , α_{kl} и c_{kl} являются параметрами псевдопотенциала данного атомного остова, которые, как было отмечено выше, подбираются в результате самосогласованных расчетов изолированных атомов или ионов.

В настоящее время известно несколько вариантов параметризаций ЕСР, охватывающих большинство атомов таблицы Менделеева. В расчетах твердых тел на основе ЛКАО наиболее часто используются псевдопотенциалы Хэя-Уадта [140, 141], Дюрана-Бартела [142], а также Штутгарт-Дрезден [143]. Псевдопотенциалы Хэя-Уадта имеют общий вид (2.47) и построены в приближении как больших [140], так и малых остовов [141]. Потенциалы Штутгарт-Дрезден [143] и Дюрана-Бартела [142] используют приближение больших остовов и содержат только кулоновский и псевдолокальный члены, причем коэффициенты a в ЕСР Дюрана-Бартела зависят только от индекса l (т. е. одинаковы для всех членов в V_{SL}).

Рассмотренные псевдопотенциалы и соответствующие им базисы для расчетов электронной структуры кристаллов методом КО ЛКАО можно найти в Интернете на сайте [109] для большинства элементов периодической системы.

При переходе от метода ЛКАО к методам, использующим плосковолновый базис, использование псевдопотенциалов становится практически

необходимым. Это связано с тем, что требуется очень большое число плоских волн, чтобы правильно передать резкие изменения электронной плотности вблизи атомных ядер для основных одноэлектронных состояний. Поэтому в плосковолновых методах расчета электронной структуры твердых тел, которые в большинстве своем основаны на DFT, выбор псевдопотенциала является важной характеристикой используемой расчетной схемы.

2.6 Зонная структура кристалла. Энергия Ферми. Плотность состояний

Для кристаллов с замкнутыми электронными обложками каждая энергетическая зона может быть занята $2N$ электронами (N - число ячеек в циклической модели кристалла). Если на одну элементарную ячейку приходится n_e электронов, и энергетические зоны не пересекаются, то первые $n_F = n_e / 2$ зон будет полностью заполнены и отделены от остальных (вакантных) зон энергетическим промежутком, который носит название запрещенной зоны. В этом случае точная верхняя граница энергий $\varepsilon_n(k)$ занятых одноэлектронных состояний называется энергией Ферми (ε_F). Такая картина соответствует диэлектрику и чаще всего встречается в молекулярных или ионных кристаллах. Однако, если n_e нечетно, или валентные зоны пересекаются, то число полностью или частично заполненных зон может превышать $n_e/2$ (типичный пример – металлы). Тем не менее, и в этом случае можно вычислить ε_F . Определим функцию $i(e)$ как число занятых состояний, энергия которых ниже e :

$$i(e) = \frac{2}{N} \sum_k \sum_n \theta(e - \varepsilon_n(k)) \quad (2.48)$$

В сумму (2.48) включаются только состояния энергией ниже e , что обеспечивается использованием ступенчатой функций $\theta(x)$, значений которой равно 1 при $x < 0$ и равно 0 при $x \geq 0$. Тогда энергия Ферми может быть определена как решение уравнения $i(\varepsilon_F) = n_e$. Это эквивалентно условию, что имеются ровно n_e занятых одноэлектронных состояний (с учетом спина) в расчете на одну элементарную ячейку, энергия которых меньше ε_F .

С функцией $i(e)$ связана еще одна важная характеристика электронных состояний кристалла - плотность одноэлектронных состояний, $n(e)$, которая представляет собой производную от числа состояний по энергии:

$$n(e) = di(e) / de = \frac{2}{N} \sum_k \sum_n \delta(e - \varepsilon_n(k)) \quad (2.49)$$

Очевидно, что

$$\int_{-\infty}^{\varepsilon_F} n(e) de = n_e \quad (2.50)$$

Плотность занятых состояний $n(e)$ позволяет получить богатую информацию о химической природе кристалла в достаточно наглядном виде. График функции $n(e)$, по сути дела, выражает энергетический спектр состояний электронов в кристалле, в котором предстают в виде отдельных или

накладывающийся друг на друга пиков и полос различной интенсивности. Особенно информативными являются т.н. проективные плотности состояний, которые соответствует вкладам отдельных АО ($n_\mu(e)$) или отдельных атомов ($n_A(e)$) в общую плотность состояний:

$$n_\mu(e) = \frac{2}{N} \sum_k \sum_n \sum_\nu \sum_g S_{\mu\nu}(k) C_{n\mu}(k) C_{n\nu}(k) \exp(ikg) \delta(e - \varepsilon_n(k)) \quad (2.51)$$

$$n_A(e) = \sum_{\mu \in A} n_\mu(e) \quad (2.52)$$

Указанные функции позволяют проанализировать вклад отдельных АО в те или иные энергетические зоны кристалла и, следовательно, их относительную роль в образовании химической связи. В отличие от зарядов и заселенностей, эти функции отражают связь АО с нелокальными (коллективными) свойствами электронной подсистемы кристалла.

2.7 Полная энергия кристалла. Решеточные суммы. Мультипольные разложения. Кулоновских и обменных интегралов. Электростатический потенциал

При решении многих задач возникает необходимость вычисления не только одноэлектронных энергий (зон) кристалла, но его полной энергии. Полная электронная энергия в расчете не одну элементарную ячейку кристалла может быть выражена через те же матричные элементы (2.33), (2.34), что и оператор Фока в (2.31):

$$E_e = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_g P_{\mu\nu}^g (H_{\mu\nu}^g + G_{\mu\nu}^g) \quad (2.53)$$

$$H_{\mu\nu}^g = T_{\mu\nu}^g + V_{\mu\nu}^g; G_{\mu\nu}^g = J_{\mu\nu}^g + 0.5K_{\mu\nu}^g \quad (2.54)$$

Матричные элементы оператора Фока (2.31) представляют собой суммы интегралов по векторам прямой решетки кристалла. Формально, решеточные суммы возникают по двум причинам: (1) по причине периодичности самой решетки атомных ядер, и (2) вследствие использования блоховских сумм атомных функций в качестве базиса. Для неограниченного идеального кристалла все эти суммы содержат бесконечное число слагаемых. В циклической модели кристалла число атомов конечно. Тем не менее, по физическим соображениям, суммы по векторам трансляции \mathbf{h} в одноэлектронной части гамильтониана (2.33),

$$V_{\mu\nu}^g = \langle \phi_\mu^0 | \hat{V} | \phi_\nu^g \rangle = \sum_h \sum_A \langle \phi_\mu^0 | V_A(r - A - h) | \phi_\nu^g \rangle \quad (2.55)$$

и кулоновские суммы в двухэлектронной части гамильтониана (2.34),

$$J_{\mu\nu}^g = \sum_{\lambda\sigma} \sum_n P_{\lambda\sigma}^n \sum_h \langle \phi_\mu^0 \phi_\nu^g | \phi_\lambda^h \phi_\sigma^{h+n} \rangle \quad (2.56)$$

должны быть распространены на бесконечный кристалл. Дело в том, что эти суммы соответствуют дальнодействующему кулоновскому вкладу в полную энергию и, вообще говоря, не могут быть заменены конечным числом

слагаемых. Их вычисление должно быть основано на вычислении соответствующих пределов для бесконечного кристалла. Обменные члены,

$$K_{\mu\nu}^g = \sum_{\lambda\sigma} \sum_n P_{\lambda\sigma}^n \sum_h (\phi_{\mu}^0 \phi_{\nu}^g | \phi_{\nu}^h \phi_{\sigma}^{h+n}) \quad (2.57)$$

тоже можно формально распространить на бесконечный кристалл, однако на самом деле обменные суммы не сходятся [49] и при их вычислении следует ограничиться только вкладом, реально соответствующими выбранной циклической модели. При вычислении кулоновских вкладов также возникают дополнительные трудности, связанные с тем, что решеточные суммы для электрон-остовных, электрон-электронных и межостовных взаимодействий взятые по отдельности расходятся для бесконечного кристалла, и только их общая сумма имеет физический смысл.

Для преодоления указанных выше проблем в программе CRYSTAL используются следующие подходы:

Там, где это возможно, слагаемые кулоновских сумм перегруппируются и объединяются, чтобы уменьшить количество вычисляемых интегралов;

Обменные члены, которые соответствуют малым элементам матрицы плотности, не учитываются;

Интегралы между функциями, которые практически не перекрываются, вычисляются приближенно;

Точность вычисления интегралов устанавливается в соответствии с их относительным вкладом;

Для предварительной оценки величин интегралов используются т.н. присоединенные гауссовы функции G_{μ} , что позволяет повысить эффективность предварительного анализа.

Вычислительные методы, использованные в программе CRYSTAL, подробно рассмотрены в оригинальных статьях авторов программы [144, 145]. Здесь мы приводим лишь их краткое изложение.

Рассмотрим вклад двухэлектронных кулоновских интегралов в полную энергию:

$$E_e^{coul} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_g P_{\mu\nu}^g \sum_{\lambda\sigma} \sum_n P_{\lambda\sigma}^n \sum_h (\phi_{\mu}^0 \phi_{\nu}^g | \phi_{\lambda}^h \phi_{\sigma}^{h+n}) \quad (2.58)$$

Семь индексов используется в уравнении (2.7.6), четыре из них ($\mu, \nu, \lambda, \sigma$) нумеруют базисные АО в центральной элементарной ячейке, а остальные три (g, h и n) – набор (вообще говоря, бесконечный) векторов трансляции. Вследствие локализованной природы АО, полные заряды, q_1 и q_2 , связанные с присоединенными гауссовыми распределениями $\{G_{\mu 0} G_{\nu g}\}$ и $\{G_{\lambda h} G_{\sigma hn}\}$ спадают экспоненциально к нулю с увеличением $|g|$ и $|n|$. Можно ввести параметр S^{coul} , который задает нижнюю границу допустимого кулоновского перекрытия. После чего пренебречь всеми интегралами, для которых q_1 или q_2 меньше S^{coul} . (Во входных данных CRYSTAL для этой цели используется параметр ITOLI = $-\log S^{coul}$). Этот параметр можно использовать также и для отбора интегралов

перекрывания, интегралов кинетической энергии и мультипольных вкладов электрического поля.

Суммирование по h в уравнении (2.58) является более деликатной проблемой, так как величина интегралов медленно убывает с расстоянием между двумя взаимодействующими распределениями. В этом случае, достаточно эффективным является метод мультипольных разложений, основанный на объединении рядов для электрон-электронных и электрон-ядерных вкладов. Так, для электронной оболочки s атома A_s (т.е. набора всех АО с некоторыми значениями квантовых чисел n_s и l_s) можно определить общее зарядовое распределение с центром в точке $A_s + h$, используя подход, аналогичный вычислению заселенностей по Малликену:

$$\rho_s(r-h) = \sum_{\lambda \in S} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}^n \phi_{\lambda}^*(r-n) \phi_{\sigma}(r-h-n) - Z_s \quad (2.59)$$

где Z_s формальная доля заряда ядра атома A_s , соответствующая оболочке s . Тогда сумму упомянутых вкладов можно представить в следующем виде:

$$J_{\mu\nu}^g + V_{\mu\nu}^g = \sum_s \sum_h \int dr dr' \phi_{\lambda}^*(r) \phi_{\nu}(r-g) |r-r'+h|^{-1} \rho_s(r'-h) \quad (2.60)$$

Для каждой данной оболочки s существует конечное множество B_s векторов трансляции h , для которых два распределения в (2.60) перекрываются. В этой (двухэлектронной) зоне все двухэлектронные интегралы должны вычисляться точно. В оставшейся бесконечной области кристалла M_s (одноэлектронной зоне) ρ_s может быть разложена в ряд по мультиполям, который затем может быть просуммирован аналитически с использованием метода Эвальда и рекурсивных соотношений [145]. Конечное выражение для кулоновского вклада в матричные элементы оператора Фока имеет вид:

$$J_{\mu\nu}^g + V_{\mu\nu}^g = \sum_s \left\{ \sum_h \left[\sum_{\lambda \in S} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma}^n \sum_h \left(\phi_{\mu}^0 \phi_{\nu}^g \middle| \phi_{\lambda}^h \phi_{\sigma}^{h+n} \right) - \sum_{lm} \gamma_l^m(A_s; \rho_s(r-h) + Z_s) \Phi_l^m(\mu\nu g; A_s + h) \right] + \sum_{h lm} \gamma_l^m(A_s; \rho_s(r-h)) \Phi_l^m(\mu\nu g; A_s + h) \right\} \quad (2.61)$$

где

$$\gamma_l^m(A_s; \rho_s) = \int dr \rho_s(r - A_s) N_l^m X_l^m(r - A_s) \quad (2.62)$$

- мультипольные моменты зарядового распределения ρ_s , а

$$\Phi_l^m(\mu\nu g; A_s + h) = \int dr \phi_{\mu}^{0*}(r) \phi_{\nu}^g(r) X_l^m(r - A_s - h) |r - A_s - h|^{-2l-1} \quad (2.63)$$

-соответствующие компоненты электрического потенциала, создаваемого распределением $\{\phi_{\mu}^0 \phi_{\nu}^g\}$ центре ρ_s . Функции X_l^m представляют собой вещественные твердотельные гармоники, а N_l^m -соответствующие нормировки [145]. Последний член в правой части (2.61) охватывает всю бесконечную область кристалла ($B_s + M_s$) и может быть вычислен методом суммирования по

Эвальду [144]. Вклад от B_s затем вычитается во втором члене (2.61) чтобы не учитываться дважды. Достоинством разложения (2.61) является тот факт, что большое количество четырехцентровых интегралов заменяется меньшим числом трехцентровых. Кроме того, мультипольные разложения быстро сходятся, потому что форма зарядовых распределений ρ_s близка к сферической и вклады соответствующих мультиполей становятся равными нулю для всех значений l выше некоторой (небольшой) величины.

Разбиение пространства на две зоны: (1) B_s , в которой короткодействующие вклады рассчитываются точно и (2) M_s , в который дальнодействующие вклады рассчитываются приближенно, производится на основе соответствующего параметра перекрытия S^{biel} между распределениями $\{G_{\mu 0} G_{\nu g}\}$ и $\rho_s(r-h)$. Во входных данных программы этот процесс регулируется параметром ITOL2, который устанавливает минимальное значение $-\log S^{\text{biel}}$, при котором соответствующие интегралы вычисляются точно. Суммирование по l в мультипольном разложении (2.61) проводится до некоторого значения l^{max} , которое регулируется входным параметром POLEORDR.

Решеточные суммы, содержащие обменные интегралы, не требуют применения рассмотренной выше особой техники суммирования. Тем не менее, необходим тщательный отбор слагаемых, которые вносят существенный вклад в матричные элементы оператора Фока и в полную энергию системы. Обменный вклад в полную энергию имеет следующий вид:

$$E_e^{\text{ex}} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\nu} \sum_g P_{\mu\nu}^g \left[-\frac{1}{2} \sum_{\lambda\sigma} \sum_n P_{\lambda\sigma}^n \sum_h \left(\phi_{\mu}^0 \phi_{\nu}^g \left| \phi_{\lambda}^h \phi_{\sigma}^{h+n} \right. \right) \right] \quad (2.64)$$

Суммирование по h в (2.64) может быть прекращено после нескольких членов, так как перекрытия $\{\phi_{\mu}^0 \phi_{\lambda}^h\}$ и $\{\phi_{\nu}^g \phi_{\sigma}^{h+n}\}$ спадают экспоненциально с увеличением h . В программе CRYSTAL это суммирование обрывается, как только заряды для соответствующих присоединенных гауссовых распределений $\{G_{\mu 0}, G_{\lambda h}\}$ или $\{G_{\nu g}, G_{\sigma h+n}\}$ становятся меньше, чем 10^{ITOL3} . Суммирование обменных членов по g и n требует более сложного анализа. Не вдаваясь в подробности, отметим, что и в этом случае может быть применен критерий малости перекрытий $\{\phi_{\mu}^0 \phi_{\lambda}^g\}$ и $\{\phi_{\lambda}^0 \phi_{\sigma}^n\}$ соответствующих распределений. Однако этот критерий должен быть согласован с реальным размером циклической системы, моделирующей рассматриваемый кристалл. Учет обменных взаимодействий на расстояниях превышающих размеры циклического кластера, приводит к несогласованности матрицы плотности и, как следствие, к нефизическим результатам расчетов. В программе CRYSTAL суммирование по g в (2.64) регулируется параметром ITOL4, а суммирование по n – параметром ITOL5. При этом для обеспечения согласованности, сумма по n должна иметь более высокий критерий точности, чем сумма по g . По этому параметр ITOL5, как правило, задается на 3-8 единицы большим, чем ITOL4.

Рассмотренные выше методы вычисления кулоновской энергии могут быть использованы для вычисления другой важной характеристики электронного распределения – электрического потенциала $V^{\text{el}}(r)$. Эта величина является мерой электрического поля кристалла и служит для описания взаимодействий атомов и молекул с твердым телом. Наиболее часто такое взаимодействие

имеет место на поверхности кристалла, поэтому электрический потенциал обычно рассчитывается для трех или двухпериодических систем, моделирующих поверхность твердого тела при изучении адсорбции.

Электростатический потенциал представляет собой сумму вкладов электронной подсистемы V_e^{el} и ядерной подсистемы V_c^{el} . Первый вклад может быть выражен через распределение электронной плотности ρ :

$$V_e^{el}(\rho; r) = \int dr' \rho(r') |r - r'|^{-1} = \sum_h \sum_{\lambda\sigma} \sum_n P_{\lambda\sigma}^n \int dr' \phi_\lambda^*(r' - h) \phi_\sigma(r' - h - n) |r - r'|^{-1} \quad (2.65)$$

Второй вклад выражается через заряды ядер атомов Z_A :

$$V_c^{el}(\rho_Z; r) = \sum_h \sum_A Z_A (r' - h - n)^{-1} \quad (2.66)$$

Как и в случае с кулоновской энергией, эти ряды не сходятся сами по себе и, поэтому, должны рассматриваться совместно при больших значениях h . Таким образом, только в области B_s вклады в электростатический потенциал могут быть вычислены точно, а в области M_s следует использовать мультипольное разложение. Для этого общая зарядовая плотность разделяется на вклады от отдельных оболочек $\rho_s(r-h)$ (см. уравнение (2.59)) и полученные ряды суммируются методом Эвальда аналогично тому, как это делается в выражении (2.61).

2.8 Локальные характеристики электронной структуры кристалла в базисе ЛКАО. Функции Ванье

Распределение электронной плотности ρ в кристалле, очевидно, также является периодической функцией в прямой решетке и может быть представлено в виде вкладов ρ^0 от отдельных ячеек:

$$\rho(r) = \sum_g \rho^0(r - g) \quad (2.67)$$

где

$$\rho^0(r) = \sum_{\lambda\nu} \sum_h P_{\lambda\sigma}^h \phi_\lambda^0(r) \phi_\sigma(r - h) \quad (2.68)$$

Элементы матрицы плотности $P_{\lambda\sigma}^h$ в (2.42) определяются соотношениями (2.35) и (2.36). Вследствие локального характера базиса АО, функции ρ^0 спадают быстрее, чем $|r|^{-1}$ при $|r| \rightarrow \infty$, поэтому суммы (2.40) сходятся абсолютно даже в случае бесконечного кристалла.

Распределение зарядовой плотности ядер может быть записано аналогичным образом с использованием функции Дирака:

$$\rho^{nuc}(r) = \sum_g \sum_A Z_A \delta(r - A - g) \quad (2.69)$$

Суммарное распределение заряда, очевидно, равно разности $\rho^{nuc}(r) - \rho(r)$.

При интерпретации результатов расчета электронной структуры, как молекул, так и кристаллов часто используют локальные характеристики электронного распределения, такие как заряды на атомах и кратности связей. Метод КО ЛКАО позволяет естественным образом применить для этой цели наиболее популярный в молекулярных расчетах анализ заселенности по Малликену. Заселенность атомной орбитали μ , в первую очередь, определяется

соответствующим диагональным элементом матрицы плотности $P_{\mu\mu}^0$. Кроме того, так как базис АО не ортогонален, вклад вносят и так называемые заселенности перекрывания, т.е. произведения недиагональных элементов матрицы плотности $P_{\mu\nu}^g$ на соответствующие интегралы перекрывания $S_{\mu\nu}^g$. При этом функция ϕ_ν^g может быть центрирована как внутри нулевой ячейки ($g=0$), так и в любой другой ($g \neq 0$). В результате получается следующее определение заселенности a_μ атомной орбитали μ :

$$a_\mu = \sum_\nu \sum_g P_{\mu\nu}^g S_{\mu\nu}^g \quad (2.70)$$

Суммарная заселенность всех занятых АО некоторого атома с одинаковыми значениями квантовых чисел n и l характеризует заселенность данной электронной оболочки s :

$$q_l = \sum_{\mu \in S} a_\mu \quad (2.71)$$

Заряд атома A вычисляется с учетом суммарной заселенности всех его оболочек и заряда ядра:

$$Q_A = Z_A - \sum_{l \in A} q_l \quad (2.72)$$

Наконец, заселенности перекрывания для орбиталей данного атома A^0 в центральной ячейке с орбиталями неэквивалентного атома B^g в соседней ячейке g можно определить следующим образом:

$$b(A^0, B^g) = \sum_{\mu \in A^0} \sum_{\nu \in B^g} P_{\mu\nu}^g S_{\mu\nu}^g \quad (2.73)$$

Очевидно, частным случаем (2.73) является заселенность перекрывания для эквивалентных атомов из разных ячеек $b(A^0, B^g)$. При обобщении на кристаллы введенного для молекул определения порядка связи на неортогональном атомном базисе можно получить:

$$B(A^0, B^g) = \sum_{\mu \in A^0} \sum_{\nu \in B^g} [(P^g S^g)_\mu (P^g S^g)_\nu] \quad (2.74)$$

Ковалентность c_A атома A в кристалле естественно определить как сумму порядков всех связей этого атома:

$$C_A = \sum_{B \neq A} B(A^0, B^0) + \sum_{g \neq 0} \sum_B B(A^0, B^g) \quad (2.75)$$

Химическая связь в кристаллах редко является чисто ионной (как в кристалле MgO или щелочногалоидных кристаллах) или чисто ковалентной (как в кристаллах алмаза и кремния). В подавляющем большинстве кристаллов химическая связь носит промежуточный характер и может быть описана ионной составляющей (электровалентность, равная модулю заряда (2.72) на атоме) и ковалентной составляющей (ковалентность, уравнение (2.75)). В работе [146] предложена формула для полной валентности атома, учитывающая обе составляющие химической связи:

$$V_A = \frac{1}{2} (C_A + \sqrt{C_A^2 + 4Q_A^2}) \quad (2.76)$$

На примере большого числа соединений с ионно-ковалентной связью (как молекул, так и кристаллов) было показано, что эта формула позволяет получить

разумные значения валентности в ряду соединений. В качестве примера можно привести кристаллические оксиды титана TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 для которых рассчитанные методом Хартри-Фока полные валентности оказываются близки к соответствующим степеням окисления атома титана 2, 3 и 4 [147].

Наряду с рассмотренной выше процедурой анализа заселенностей по Малликену используют также анализ заселенности по Левдину, переходя к ортонормированному атомному базису, в котором матрица полностью имеет вид $P^L = S^{1/2} P S^{1/2}$. Для определения локальных характеристик в левдинском базисе можно использовать соотношения (2.68 – 2.70), положив в них матрицу перекрывания S единичной и используя матрицу P^L вместо матрицы P .

В расчетах конкретных систем по программе CRYSTAL локальные характеристики электронной структуры кристалла, рассчитанные по Малликену и по Левдину, имеют различающиеся численные значения (как правило, при анализе заселенности по Левдину ковалентность химической связи оказывается несколько выше). Указанное различие тем больше, чем более диффузны атомные функции, включенные в базис. Более последовательным представляется такой расчет локальных характеристик, который практически зависит от исходного атомного базиса, использованного при вычислении матрицы плотности. Это удается сделать, переходя к функциям Ванье атомного типа [148], которые соответствуют по симметрии атомным функциям минимального базиса и строятся из блоховских функции, рассчитанных в приближении ЛКАО. При этом используются блоховские функции состояний валентной зоны и нижних по энергии состояний зоны проводимости.

Функции Ванье являются кристаллическим аналогом локализованных молекулярных орбиталей (функции Блоха- кристаллический аналог канонических молекулярных орбиталей). Построение функций Ванье для состояний валентной зоны в программе CRYSTAL осуществляется с помощью итерационной процедуры, позволяющей улучшить локализацию функции Ванье на каждой последующей стадии итерационного процесса. Функции Ванье в нулевой ячейке связаны с функциями атомного базиса простым соотношением:

$$W_n^0(r) = \sum_{\mu} \sum_g C_{n\mu}^g \phi_{\mu}(r - A_{\mu} - g) \quad (2.77)$$

где, как и ранее, индекс μ нумерует атомные орбитали базиса в нулевой ячейке, а вектор трансляции g изменяется в циклическом кластере из L примитивных ячеек. Как уже отмечалось, размер циклического кластера определяется набором точек зоны Бриллюэна, использованным при самосогласованном расчете кристалла.

Функции Ванье удовлетворяют соотношению: $W_n^g(r) = W_n^0(r - g)$, где $g=0, a_1 \dots a_{L-1}$ – векторы трансляций для циклической системы; они образуют ортонормированный набор локализованных кристаллических орбиталей валентной зоны. Для этих функции вводятся [149, 150] положение точки центрирования $r_n = \langle W_n^0 | n | W_n^0 \rangle$ («дипольный момент», DM) и пространственная локализация относительно этой точки $\sigma_n = \langle W_n^0 | (r - r')^2 | W_n^0 \rangle$. Для базиса

функций Ванье, по аналогии с (2.71), могут быть вычислены атомные заселенности

$$q_{A,n}^g(r) = \sum_{\mu \in A} \sum_h \sum_v C_{n\mu}^g (C_{nv}^{g+h})^* S_{\mu\nu} \quad (2.78)$$

Степень локализации отдельной функции Ванье характеризует индекс

$$\lambda_n = 1 / \sum_{A,g} (q_{A,n}^g)^2 \quad (2.79)$$

Суммарные характеристики локализации полученных функций Ванье- это индекс локализации Λ и среднеквадратичное Ω :

$$\Lambda = M / \sum_n \lambda_n^{-1}, \quad \Omega = \sum_{n < l}^M (r_n - r_l)^2 \quad (2.80)$$

где M – число рассматриваемых зон. Полученные функции Ванье тем более локализованы, чем больше Ω (критерий Бойса, используемый также при локализации молекулярных орбиталей) и меньше Λ и σ_n^2 .

Процесс построения функций Ванье содержит на каждой итерации:

1. Локализацию по Бойсу- унитарное преобразование функций Ванье предыдущей итерации, позволяющее увеличить Ω и приводящее к функциям Ванье $\varpi_n(r)$.

2. Построение из функции $\varpi_n(r)$ модельных функции $\xi_n(r)$, содержащих вклады только от тех неэквивалентных атомов, для которых наибольшее значение имеют заселенности $q_{A,n}^g$.

3. «Ваньеризация» (генерация новых функций Ванье) в соответствии с соотношением ($g=0$ для центральной ячейки)

$$W_n^g(r) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_k \exp(-ikg) \sum_l^M U_{ln}(k) \varphi_l(k; r) \quad (2.81)$$

На этом шаге унитарные матрицы $U(k)$ («фазы») выбираются таким образом, чтобы было максимальным перекрытие получаемых функций Ванье с модельными функциями $\xi_n(r)$.

4. Переход к следующей итерации, если суммарный индекс локализации больше заданной точности (по умолчанию используется значение 10^{-5}).

Сходимость рассмотренной процедуры оказывается достаточно быстрой, поскольку на каждой итерации используется локализация по Бойсу (увеличивающая расстояние между центрами тяжести различных функции Ванье) и «ваньеризация», позволяющая обрезать «хвосты», не вносящие существенного вклада.

Построенные таким образом функции Ванье используются в программе CRYSTAL для расчета поляризационных характеристик кристалла, значительно уменьшая объем вычислений, по сравнению с таковым для Блоховских функций.

2.9 Оптимизация геометрической структуры кристалла. Расчет постоянных упругости

Равновесная геометрия, как молекул, так и кристаллов (в отсутствии внешних сил) соответствует минимуму потенциальной энергии системы как функции координат ядер R_{Ai} всех образующих ее атомов:

$$E = E(R_{A1}, R_{A2}, \dots, R_{AM}) \quad (2.82)$$

В приближении Борна-Оппенгеймера потенциальная энергия E равна сумме полной энергии электронной подсистемы при фиксированной геометрии ядерного остова E_e и кулоновской энергии отталкивания ядер E_c . Обычно, указанную сумму называют просто полной энергией, соответственно, молекулы или кристалла. В последнем случае, очевидно, речь идет о величине, рассчитанной на одну элементарную ячейку.

Оптимизация функций (2.82) может быть проведена одним из численных методов поиска локальных минимумов функции многих переменных с использованием декартовых координат атомных ядер. Однако, если исследуемая система обладает той или иной точечной симметрией, то переход к симметризованным координатам может существенно сократить объем вычислений. Запишем (2.82) как функцию некоторых обобщенных координат $X = \{X_i\}$, $i = 1, 2, F$:

$$E = E(X) = E(X_1, X_2, \dots, X_F), \quad (2.83)$$

X_i – либо некоторая компонента из набора декартовых координат ядер, либо одна из симметризованных координат, а F – полное число варьируемых степеней свободы системы. Пусть исходная конфигурация ядерного остова соответствует набору координат X^0 . Разлагая полную энергию в ряд Тейлора в окрестностях начальной точки, можно записать:

$$E(X) = E(X^0) + \Delta X G + \frac{1}{2} \Delta X H \Delta X^T + \dots, \quad (2.84)$$

где G – вектор-столбец градиента, $G_i = dE/dX_i$, H – гессиан (матрица вторых производных), $H_{ij} = d^2E/dX_i^2$, а $\Delta X = X - X^0$ – вектор-строка приращений координат, (символ T означает транспонирование). Почти все эффективные методы поиска точек стационарности (т.е. точек поверхности потенциальной энергии, в которых $G = 0$) основаны на использовании разложения (2.84) с учетом членов первого и второго порядка. Если бы квадратичное (гармоническое) представление $E(X)$ было точным, то в результате дифференцирования выражения (2.84) можно было бы сразу получить верное положение стационарности точки:

$$\Delta X^T = -H^{-1} G \quad (2.85)$$

В процедурах оптимизации функций многих переменных соотношения (2.84) и (2.85) используются в итерационном процессе, обеспечивающем постепенное приближение к точке стационарности. При проведении квантовохимических расчетов молекул и кристаллов определение G и,

особенно H связано с очень большим объемом вычислений. Существует два основных способа расчета указанных производных: первый – численное дифференцирование полной энергии, и второй – использование аналитических выражений. В первом случае необходимо многократное вычисление полной энергии, что значительно увеличивает временные затраты на оптимизацию, поэтому этот способ практически возможен только для относительно небольших систем. Во втором случае вектор G аналитически выражается через кристаллические (молекулярные) интегралы и его вычисление проводится аналогично тому, как рассчитывается сама полная энергия (см. п. 2.7). Поэтому временные затраты на расчет градиентов сравнимы с затратами на расчет полной энергии. Что касается матрицы H , то она, как правило, вычисляется приближенно с использованием тех или иных аппроксимаций [151, 152].

В программе CRYSTAL предусмотрена возможность оптимизации геометрии периодических систем. При этом используются аналитические выражения градиентов, выведенные для непроводящих систем в приближении HF и DFT, как для варианта полноэлектронных расчетов, так и при использовании ECP. В случае проводящих систем возможен численный расчет градиентов. В основе алгоритма поиска минимума лежит модифицированный метод сопряженных градиентов [153]. Градиенты вычисляются всякий раз, когда рассчитывается полная энергия. Матрица вторых производных обновляется с использованием полученных градиентов. На каждом шаге итерационного процесса сначала производится поиск минимума на основе квадратичной однопараметрической аппроксимации полной энергии, а затем определяется полный вектор смещений с использованием гессиана.

Оптимизация в программе CRYSTAL проводится с использованием симметризованных декартовых координат. Возможна как полная оптимизация положений всех атомов системы, так и частичная оптимизация положений лишь указанных атомов. В обоих случаях, рассматриваются только смещения, совместимые с заданной симметрией системы. В качестве критериев сходимости используются четыре параметра: максимальные и среднеквадратичные значения проекций градиента и смещения. Процесс оптимизации заканчивается, когда все четыре величины меньше определенных для них порогов.

В настоящей реализации программы CRYSTAL не предусмотрена автоматизированная процедура для оптимизации параметров кристаллической решетки. Тем не менее, эта задача может быть решена численно путем расчета полной энергии, например, для различных значений векторов трансляции с последующей полиномиальной аппроксимацией и аналитическим дифференцированием полученной зависимости. Аналогичным способом, могут быть рассчитаны и постоянные упругости кристалла.

Постоянные упругости C_{ij} – это элементы матрицы вторых производных от полной энергии по компонентам деформации решетки ε_i :

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j}, \quad (2.86)$$

где V – объем элементарной ячейки кристалла. При этом первые производные по ε_i должны обращаться в нуль, так как предполагается, что исходная конфигурация решетки отвечает равновесию. Рассмотрим более подробно это определение.

Координаты точки в кристаллической системе обычно задаются в долях основных векторов трансляции: $\mathbf{h} = \{h_1, h_2, h_3\}$, ($h_i < 1.0$). Пусть компоненты основных векторов трансляции (для примитивной ячейки) в декартовой системе образуют матрицу L_p :

$$L_p = \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} l_{1x} & l_{1y} & l_{1z} \\ l_{2x} & l_{2y} & l_{2z} \\ l_{3x} & l_{3y} & l_{3z} \end{pmatrix} \quad (2.87)$$

Тогда декартовые координаты точки \mathbf{h} могут быть найдены как произведение, $\mathbf{r} = \mathbf{h} * L_p$. При упругой деформации координаты точки преобразуются по следующей формуле:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r}(\mathbf{I} + \varepsilon_i) = \mathbf{h} * L'_p \quad (2.88)$$

где \mathbf{I} – единичная матрица, симметричный тензор упругих деформаций, а L'_p – матрица новых векторов трансляции, которая может быть выражена через деформации как

$$L'_p = (\mathbf{I} + \varepsilon)L_p, \quad (2.89)$$

или как

$$L'_p = L_p + Z, \text{ где } Z = \varepsilon L_p \quad (2.90)$$

Если рассматривается деформация при постоянном объеме кристалла, то вектора трансляций должны быть скорректированы,

$$L''_p = L'_p (V/V')^{1/3}, \text{ где } V = |L_p|, V' = |L'_p| \quad (2.91)$$

При вычислении констант упругости элементы тензора деформаций, обычно, переопределяются в соответствии с обозначениями Вуа (Voigt):

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \varepsilon_{11} & \varepsilon_4 &= \varepsilon_{32} + \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_2 &= \varepsilon_{22} & \varepsilon_5 &= \varepsilon_{13} + \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_3 &= \varepsilon_{33} & \varepsilon_6 &= \varepsilon_{12} + \varepsilon_{21} \end{aligned} \quad (2.92)$$

Постоянные упругости могут быть рассчитаны по уравнению (2.87), если аналитически выразить зависимость полной энергии E от деформаций ε . Для этого достаточно вычислить полную энергию при различных параметрах решетки, а затем аппроксимировать полученные данные соответствующим полиномом,

$$E(\varepsilon) = E(0) + \frac{V}{2} \sum_{i,j} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \quad (2.93)$$

используя метод наименьших квадратов. Очевидно, что энергия $E(0)$ должна отвечать минимуму полной энергии, а соответствующая геометрия решетки должна быть использована как исходная при определении деформаций. Индексы i и j для ненулевых компонент тензора деформаций (в обозначениях Вуа) дадут соответствующие константы упругости. Для упрощения подготовки

входных данных при расчете констант упругости в программе **CRYSTAL** предусмотрено ключевое слово **ELASTIC**.

3 МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИМЕСИ ВОДОРОДА В ОБЪЕМЕ ОКСИДА ЦИНКА

В последнее время широкощелевой полупроводник оксида цинка (3.44 эВ при 2К [155]) привлек большое внимание как перспективный материал для оптоэлектронных устройств. Уникальное атомарное и электронное строение монокристаллического оксида цинка открывает возможность его применения в LED дисплеях, тонких прозрачных проводящих пленках, лазерных и ультрафиолетовых светодиодах [155-158]. Кроме того, широкое использование электрохимических свойств ZnO привлекло к изучению геометрической структуры, энергетики и электронного строения различных поверхностей ZnO. Физико-химические свойства поверхностей ZnO применяются в процессах катализа химических реакций (синтеза метанола), газосенсорных системах, процессах гидрирования и дегидрирования.

Известно, что на оптические, электронные и химические свойства ZnO сильно влияет примесь водорода в междоузельном положении (H_i). Первые теоретические исследования были в основном сфокусированы на изучение H внутри объема ZnO, где показано, что H характеризуется как мелкий донор с энергией ионизации 30 – 60 мэВ [158-161]. Недавние теоретические расчеты показали, что H в ZnO находится исключительно в заряженном (H^+) состоянии. Это необычно, так как для других изоляторов наблюдается «амфотерное» поведение H: в материалах p – типа H заряжен положительно H^+ , а в n – типа отрицательно H^- , всегда противодействуя действующей проводимости. Ранее считалось, что источником электронной проводимости в ZnO являются собственные дефекты в кристаллической структуре, такие как вакансии O и междоузельный Zn и другие дефекты [48, 161]. Однако, как показали последующие расчеты из первых принципов, собственные дефекты не могут играть существенной роли в электронной проводимости, так как энергетика их создания оказалась очень высока. Из собственных дефектов лишь междоузельный Zn характеризуется как мелкий донор, но за счет высокой энергии образования ($E_f = 5.94$ эВ, LDA [48]) его концентрация ничтожно мала в равновесных условиях. Между тем, недавно показано [75], что энергия образования H в ZnO довольно низкая, поэтому H может присутствовать в ZnO в больших количествах. Экспериментально показано, что H проникает в кристалл ZnO преимущественно через междоузельные каналы с энергией барьера миграции ~ 0.17 эВ [162]. Поэтому, наличие в структуре ZnO примесного H хорошо объясняет его собственную проводимость.

Наличие H в кристаллах ZnO и его влияние на атомарное и электронное строение стало целью нашего исследования. Здесь, мы выполнили обширные *ab initio* расчеты («из первых принципов») абсорбции атомарного H внутри кристалла ZnO со стабильной структурой вюрцита. Электронная энергетика анализируется в терминах полной плотности электронного состояния (DOS) и в проекции на атомные орбитали (Projected DOS), а также зонной структуры (BAND). Для полученных результатов дается сравнительный анализ распределения заряда, энергетики образования H и релаксации

кристаллической структуры с известными теоретическими и экспериментальными данными. Основными рассматриваемыми вопросами в работе стали: 1) структурные и электронные свойства бездефектного объемного ZnO; 2) энергетически выгодная позиция атома Н внутри ZnO; 3) природа химической связи атомарного Н с кристаллической решеткой ZnO; 4) влияние абсорбированного атома Н на электронную структуру ZnO.

3.1 Модели и детали расчета

Для моделирования примесного Н в объеме была выбрана модель расширенной периодической ($2 \times 2 \times 2$) суперячейки ZnO со стабильной структурой вюрцита. Атом Н был расположен в нескольких междуузельных положениях: *i*) вблизи атома О, *ii*) вблизи атома Zn, и *iii*) в нейтральной вакансии О (H_O), как показано на рисунке 3.1 *a, b, c*.

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 О при экспериментальных значениях параметров решетки ZnO с применением метода Пауэлла (Powell [163]). В результате расчета для экспонент внешних орбиталей получены следующие значения: для атома Zn: $\alpha_{sp} = 0.6266813$, $\alpha_{sp} = 0.1439224$, $\alpha_d = 0.5010672$; для атома О: $\alpha_{sp} = 0.4090356$, $\alpha_{sp} = 0.1370986$.

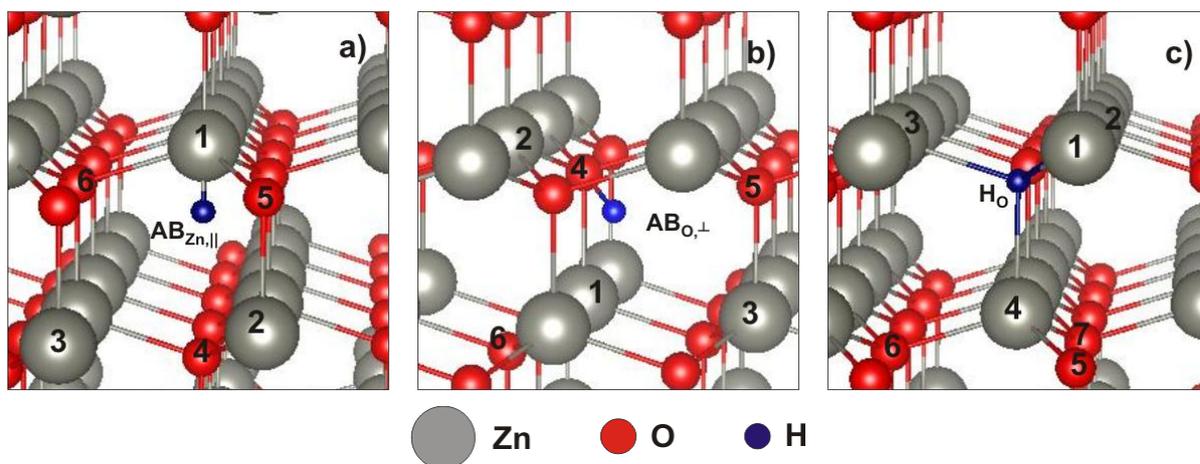


Рисунок 3.1 - Модели структур ZnO с атомом водорода в позиции (a) $AB_{Zn,||}$; (b) $AB_{O,\perp}$; (c) H_O . Атомы пронумерованы в соответствии с данными таблиц 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7.

Далее были рассчитаны свойства идеальной структуры ZnO в объеме, которые дали достоверные данные в сравнении с их экспериментальными значениями (таблица 3.1). Оптимизированные параметры *a* и *c* были немного переоценены ($\approx 1\%$). Как показано в таблице 3.1, 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 [164]). На рисунке 3.2 приведена плотность состояния идеальной структуры ZnO.

Рассчитанные эффективные заряды атомов Zn и O показали значительную ковалентную составляющую в химической связи между атомами Zn и O ($\pm 1e$).

Таблица 3.1 - Оптимизированные параметры решетки a и c , внешний безразмерный параметр u , значения эффективных зарядов q_{eff} , и значение запрещенной зоны E_g . В скобках даны результаты расчетов, полученных с помощью метода плоских волн [100]

	PBE0	B3LYP [165]	Expt [166]
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
$q_{eff}(\text{Zn, O}), e$	± 1.0	–	–
E_g , eV	3.57 (3.18)	3.38	3.44 [164]

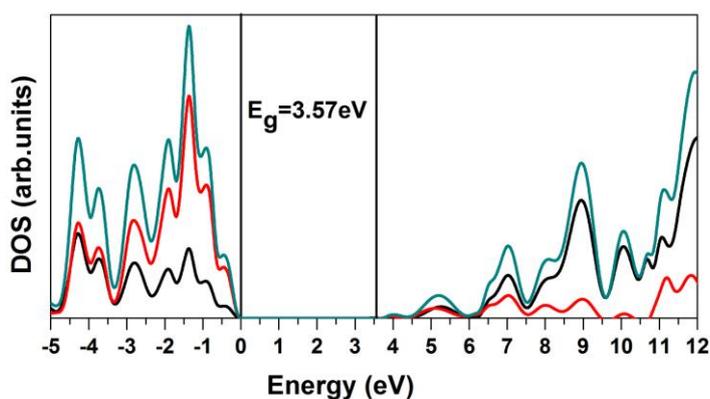


Рисунок 3.2 - Плотность состояния для идеальной структуры ZnO, спроектированная на все орбитали атомов Zn (черная линия) и O (красная линия) (PDOS) и полная плотность состояния (зеленая линия) (Total DOS)

Оценка энергии формирования атома водорода в ZnO была выполнена по следующему выражению:

$$E_f = E^D - E^P - E^H, \quad (3.1)$$

где E^D и E^P – полная энергия ZnO с атомом H и идеальной структуры, соответственно; E^H – энергия атома изолированного атома H в основном состоянии. Из формулы (3.1) следует, что если $E_f > 0$, то формирование атомарного H в ZnO энергетически невыгодно.

Для решения задачи перераспределения заряда, энергетики поверхности были выполнены *ab initio* расчеты в приближении линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) с использованием нелокального обменно-корреляционного функционала PBE0 [130]. Все расчеты выполнены в программе CRYSTAL2009 [109]. Для описания атомных орбиталей неприводимых атомов были выбраны следующие базисные наборы функций типа Гаусса: 8-411d1G [167] для O, 86-411d31G [167] для Zn и 3-1p1G [168] для

атома Н. В расчетах самосогласования (SCF) для кулоновского перекрытия, кулоновского проникновения, обменного перекрытия, первого обменного псевдоперекрытия, и второго обменного псевдоперекрытия были выбраны следующие 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 – $6 \times 6 \times 4$.

В принятых моделях была проведена полная оптимизация кристаллической структуры с примесью Н. Электронная структура была проанализирована в терминах плотности электронного состояния (DOS), проектированных на все атомные орбитали атомов Zn, O и H и зонной структуры (BAND). Также, для анализа химической связи построены карты разностной электронной плотности.

3.2 Расчеты атомарного водорода вблизи атома цинка

После релаксации атомарной структуры за счет кулоновского отталкивания, расстояние между атомом H_i и Zn(1) увеличилось от первоначальной величины в 1.5 \AA до 1.87 \AA (рисунок 3.1 а). В таблице 3.2 приведены относительные и абсолютные смещения атомов кристаллической решетки вокруг атома Н, из которой видно, что атомы вокруг дефекта релаксируют довольно слабо. Абсолютное смещение ближайшего атома Zn (1) составляет 0.042 \AA (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 \AA .

Расчеты перераспределения заряда (таблица 3.3) подтвердили слабое химическое взаимодействие нейтрального атома Н с атомом Zn(1). Данная ситуация полностью согласуется с картиной взаимодействия нейтральной молекулы H_2 в ZnO с энергией образования 0.87 эВ [75]. Эффективный заряд атома Zn(1) $0.98e$, в то время как в идеальной структуре ZnO $\sim 1e$. 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 $\sim -0.14e$.

Рассчитанная плотность электронного состояния (рисунок 3.3) показала, что атом Н вносит малый энергетический вклад глубоко в запрещенной зоне (глубокий донор), при этом уровень Ферми смещается к вершине валентной зоны. Таким образом, система ZnO:H характеризуется как изолятор.

Слабое взаимодействие атома Н с ZnO также видно из построенной карты разностной электронной плотности (рисунок 3.4 а). Как видно, абсорбция атома Н приводит к сильной поляризации соседних атомов решетки.

Расчеты энергии формирования H_i вблизи атома Zn также показали энергетическую неустойчивость атома Н в позиции $AB_{Zn,\parallel}$ (0.716 эВ).

Таблица 3.2 - Абсолютные (Å) и относительные (%) смещения ближайших к атому водорода атомов Zn и O.

Атом	Δx	Δy	Δz	$\Delta x/a$	$\Delta y/b$	$\Delta z/c$
Zn(1)	0.0035	0	-0.042	0.1	0	-0.8
Zn(2)	-0.004	0.015	-0.009	-0.12	0.46	-0.17
Zn(3)	0.010	0.006	-0.008	0.3	0.18	-0.15
O(4)	0.004	0	0.170	0.12	0	3.2
O(5)	-0.016	0.035	-0.037	-0.5	1.07	-0.7
O(6)	0.032	0.006	-0.036	0.9	0.18	-0.7

Таблица 3.3 - Эффективные атомные заряды Zn и O – $q(e)$, ближайших к атому H, разница с зарядами в идеальном кристалле – $\Delta q_{eff}(e)$ и заселенность Zn-O связи – $\gamma(e)$.

Атом	$q_{eff}(e)$	$\Delta q_{eff}(e)$	$\gamma(e)$
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 ^a

^a Заселенность Zn(1)-H связи

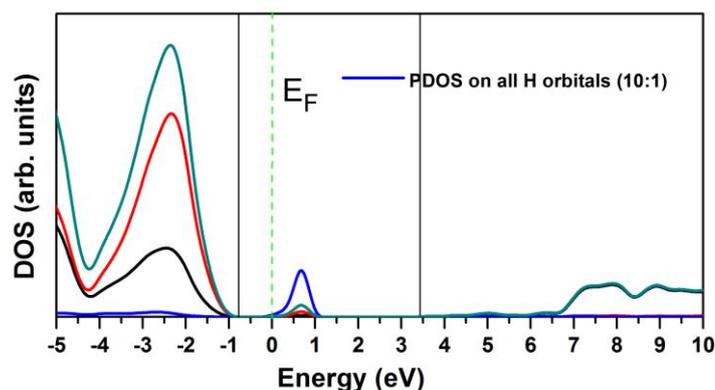


Рисунок 3.3 - Плотность состояния, спроектированная на все орбитали атомов Zn (черная линия), O (красная линия), и H (синяя линия), (PDOS) и полная плотность состояния (Total DOS) (зеленая линия). E_F – уровень Ферми. Вертикальными линиями показаны края запрещенной зоны

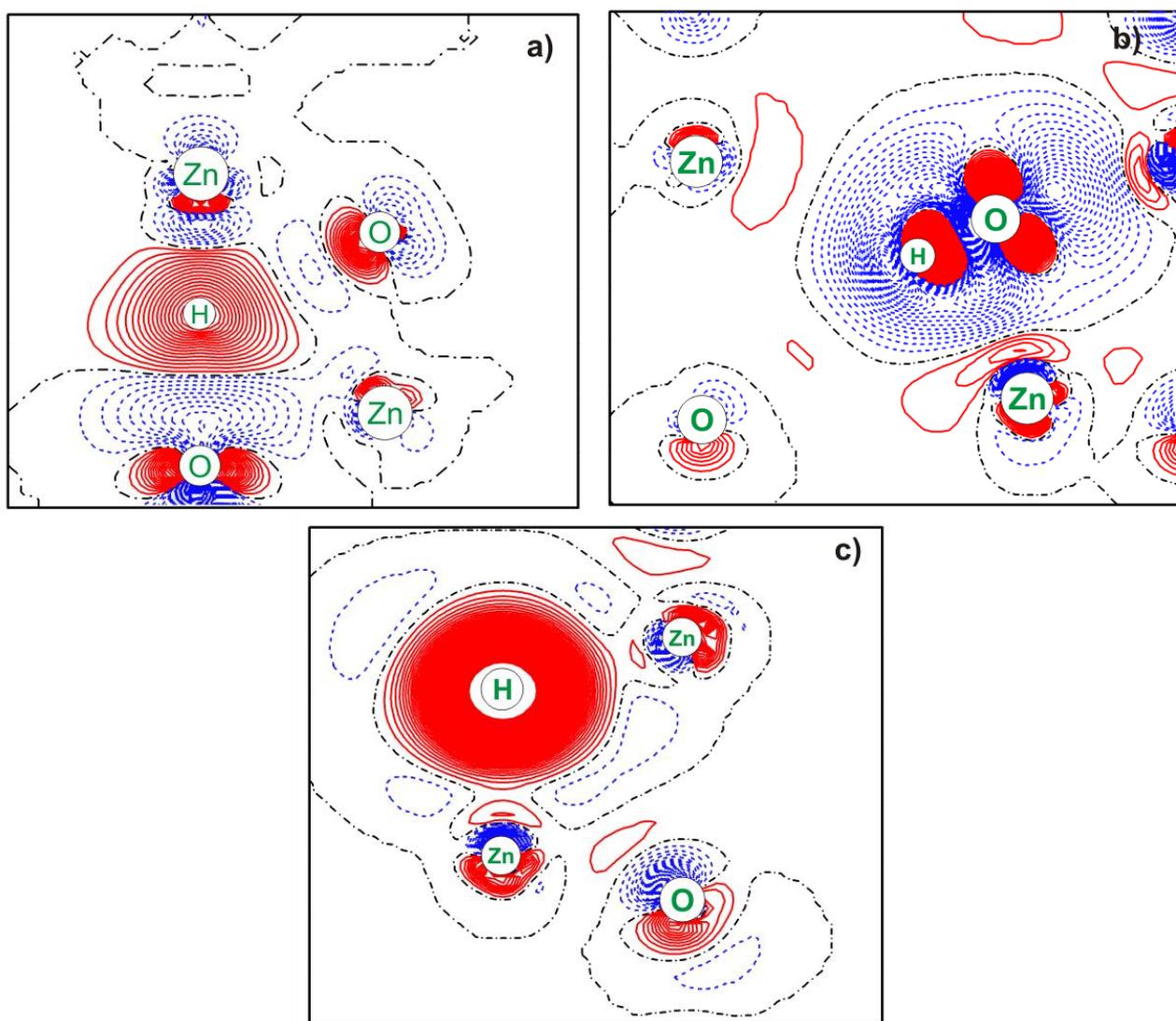


Рисунок 3.4 - Карты разностной электронной плотности для атома Н в $(2 \times 2 \times 2)$ суперячейке ZnO. Сплошная (красная) и пунктирная (синяя) линии есть положительная (избыток) и отрицательная электронная плотность (недостаток), соответственно. Инкремент изолиний составляет $0.001e$ в интервале от $-0.1e$ до $0.1e$

3.3 Расчеты атомарного водорода вблизи атома кислорода

Для анализа результатов абсорбции атома водорода вблизи атома O, мы провели серию расчетов на двух моделях суперячейки ZnO с примесью атомарного Н – $(2 \times 2 \times 2)$ и $(3 \times 3 \times 2)$. После структурной релаксации (таблица 3.4) моделей $(2 \times 2 \times 2)$ и $(3 \times 3 \times 2)$ суперячеек с атомом Н, расположенного в позиции $AV_{O\perp}$ перпендикулярно оси c , образуется квазимолекулярная O–Н связь с длиной 0.982\AA и 0.979\AA , соответственно, которая примерно на 1% больше экспериментальной длины свободной O–Н группы (0.971\AA) и сравнима с длиной O–Н конфигураций в ZnO, полученных ранее в [75]. Из анализа релаксации геометрии атомарной структуры следует, что боковое смещение атомов решетки меньше, чем вдоль (0001) направления (вдоль оси c) (таблица 3.4). 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 (рисунок 3.1 б, таблица 3.4). Полученные нами смещения атомов сравнимы со смещениями атомов в [75], где для иона H^+ , расположенного в позиции $AB_{O,T}$, получено 18.6% и 20.6%. Также, из таблица 2 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 3.4 - Абсолютные (Å) и относительные (%) смещения ближайших к атому водорода 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 (таблица 3.5), однако данная ситуация сильно отличается от случая, когда с решеткой ZnO связывается ион атома 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 ~ 0.979 Å). Сильное взаимодействие между атомом H и атомом O наблюдается также на карте разностной электронной плотности (рисунок 3.4 б), которое сопровождается сильной поляризацией окружающих атомов.

Таблица 3.5 - 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 3.4

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 1.8 эВ. Аналогичные расчеты для $(3 \times 3 \times 2)$ суперячейки, в которой, периодически распределенная примесь атомарного водорода взаимодействует слабее, дают значение энергии образования 1.88 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) [169]. Таким образом, энергия образования атома водорода в ZnO снижается на половину энергии связи в молекуле водорода, что дает значения 0.67 эВ и 0.75 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 [75].

Анализ зонной структуры (BAND) (рисунок 3.5) и плотности электронного состояния (DOS) для ZnO с примесью водорода в объеме (рисунок 3.6) 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 близкое положение дефектного уровня атома водорода к дну зоны проводимости. Это находится в качественном согласии с предыдущими теоретическими выводами, что водород характеризуется как мелкий донор [48, 75]. 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 [165], а рассчитанная длина O-H связи составила 0.98 Å, что очень хорошо согласуется с нашими результатами.

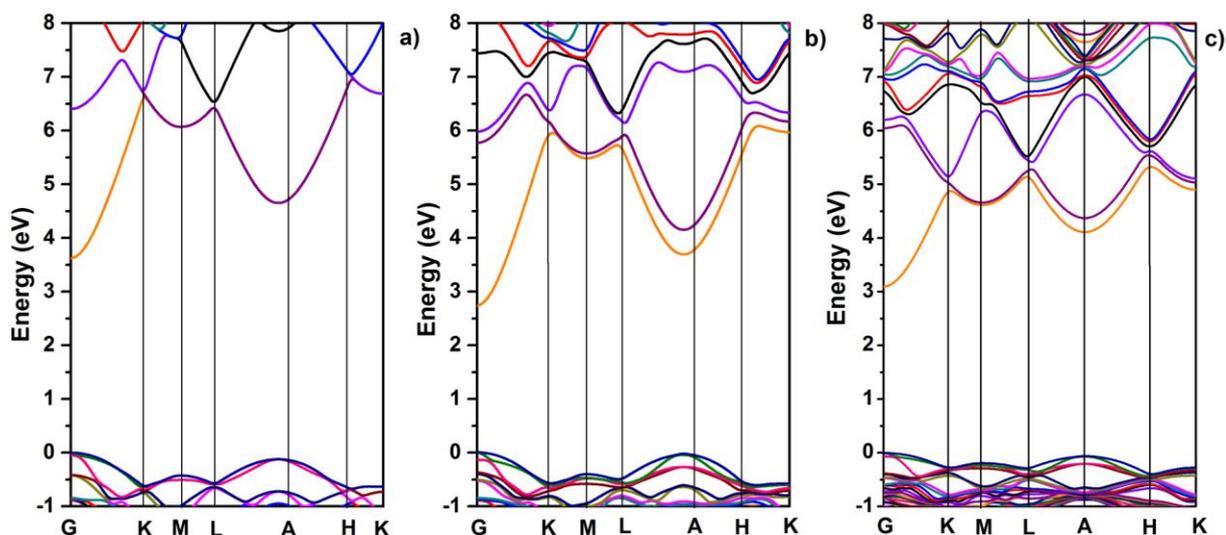


Рисунок 3.5 - Зонная структура (a) идеальной $(2 \times 2 \times 2)$ суперячейки ZnO; (b) с атомом Н в $(2 \times 2 \times 2)$ суперячейке; (c) с атомом Н в $(3 \times 3 \times 2)$ суперячейке

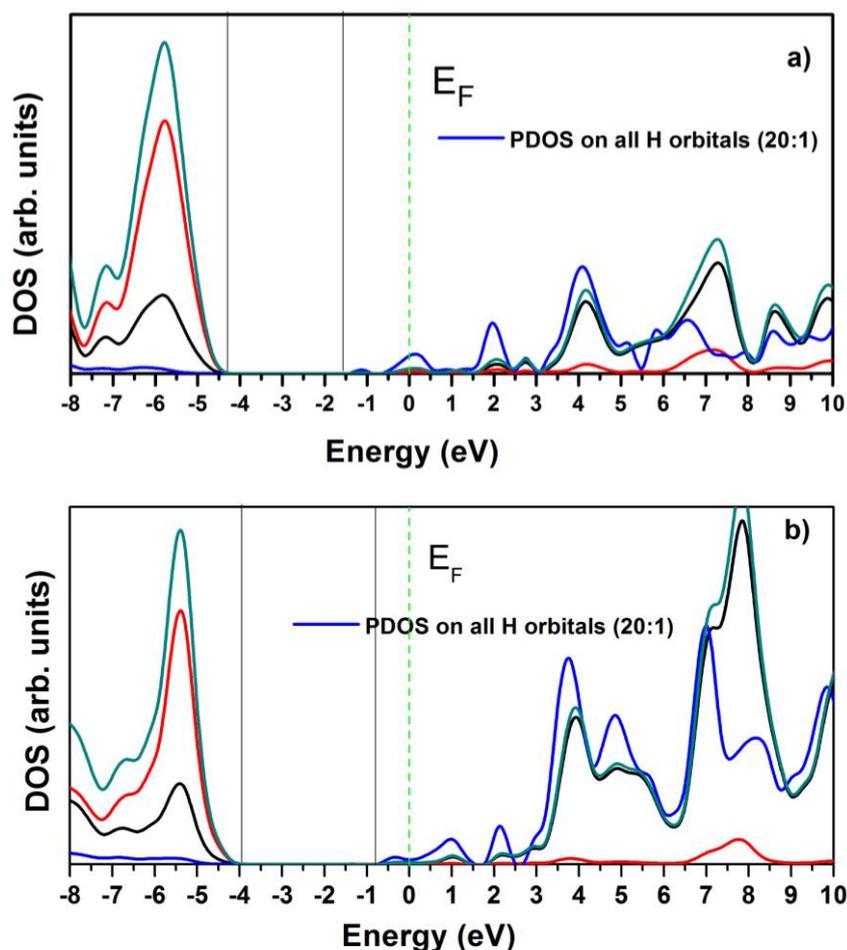


Рисунок 3.6 - Плотность состояний, спроектированная на все орбитали атомов Zn (черная кривая), O (красная кривая), H (синяя кривая), и полная плотность состояний (зеленая кривая). (a) атом Н в $(2 \times 2 \times 2)$ суперячейке; (b) атом Н в $(3 \times 3 \times 2)$ суперячейке. E_F – уровень Ферми. PDOS атома Н увеличен в 20 раз и все PDOS в зоне проводимости увеличены в 2 раза. Вертикальными линиями показаны края запрещенной зоны

3.4 Расчеты атомарного водорода в вакансии кислорода

Аналогичные квантово-химические расчеты были выполнены для атома Н, расположенного в нейтральной вакансии О (V_O). После полной оптимизации атомарной геометрии, соседний атом Zn(1) смещается на расстояние 0.023 Å (1.18% в единицах длины Zn-О связи), а оставшиеся соседние атомы Zn(2), Zn(3), и Zn(4) показывают аналогичную картину релаксации, смещаясь приблизительно на равное расстояние ≈ 0.1 Å (5.1% в единицах длины Zn-О связи) (рис 3.1 с, таблица 3.6). Конечное расстояние между атомом Н и Zn(1) 1.98 Å. Видно, что ближайшие атомы О смещаются слабо, наибольшее смещение для атома О(6) составляет $\approx 1.5\%$ в единицах длины Zn-О связи.

В таблице 3.7 приведены значения эффективных зарядов ближайших к атому Н атомов Zn и О, а также рассчитанная заселенность Zn-О связей. Внедрение атома Н приводит к небольшому изменению заселенности Zn-О связей ближайших атомов. Как видно из таблицы 3.7 на атомах Zn появляется дополнительный заряд, при этом этот заряд распределяется среди окружающих примесный атом Н приблизительно равномерно. За счет более дальнего расположения, ближайшие атомы О практически не меняют свой эффективный заряд. В свою очередь, атом Н заряжается отрицательно ($-0.4e$). Анализ заселенности связи показал, что атом водорода слабо взаимодействует с соседними атомами Zn и О. Такое же слабое взаимодействие можно наблюдать из карты разностной электронной плотности (рисунок 3.4 с). Видно, что дополнительный электронный заряд сконцентрировался на атоме Н и имеет почти сферичную форму как в случае свободного атома Н. Это приводит к значительной ионизации соседних атомов Zn и О, но относительно слабой перезарядке связей.

Таблица 3.6 - Абсолютные (Å) и относительные (%) смещения ближайших к атому Н атомов Zn и О

Атом	Δx	Δy	Δz	$\Delta x/a$	$\Delta y/b$	$\Delta z/c$
Zn(1)	0.002	-0.005	-0.023	0.087	-0.15	-0.437
Zn(2)	0.098	-0.017	0.025	0.301	-0.522	0.495
Zn(3)	0.098	-0.017	0.025	0.301	-0.522	0.495
Zn(4)	0.098	-0.017	0.025	0.301	-0.522	0.495
O(5)	-0.004	-0.007	-0.002	-0.125	-0.218	-0.046
O(6)	0.008	-0.014	-0.027	0.259	-0.449	-0.517

Расчеты плотности состояния приведены на рисунок 3.7. Из рассчитанной плотности электронного состояния видно, что атом Н вносит вклад в валентной зоне, что указывает на слабое взаимодействие с ближайшими атомам Zn. Это подтверждается анализом эффективных зарядов соседних атомов (таблица 3.7). Уровень Ферми смещается в валентную зону. Таким образом, система ZnO:H является изолятором. Однако, как видно имеется вклад в электронное состояние в зоне проводимости, который, в сравнении с конфигурацией $AV_{O,\perp}$, гораздо меньше.

Таблица 3.7 - Эффективные атомные заряды Zn и O – $q(e)$, ближайших к атому H, разница с зарядами в идеальном кристалле – $\Delta q_{eff}(e)$ и заселенность Zn-O связи – $\gamma(e)$

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 _i	-0.42	–	0.07 ^a

^a Заселенность Zn(1)-H связи

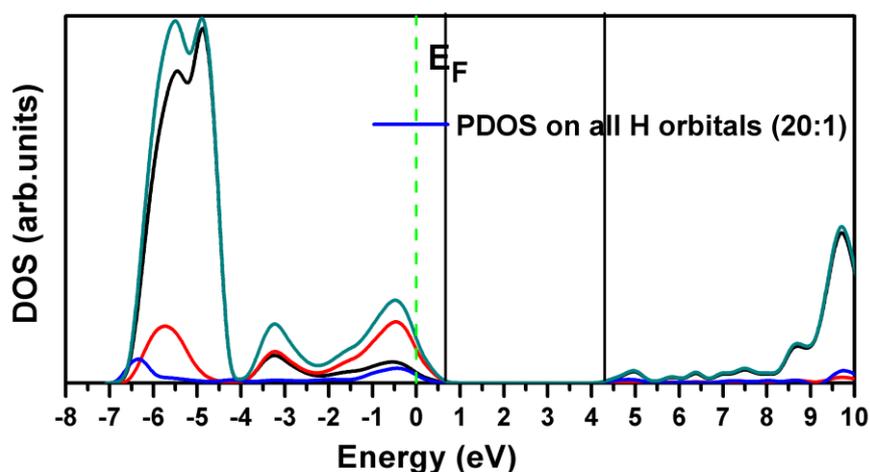


Рисунок 3.7 - Плотность состояния, спроектированная на все орбитали атомов Zn (черная кривая), O (красная кривая), H (синяя кривая), и полная плотность состояния (зеленая кривая). а) атом H в (2×2×2) суперячейке; б) атом H в (3×3×2) суперячейке. E_F – уровень Ферми. PDOS атома H увеличен в 20 раз. Вертикальными линиями показаны края запрещенной зоны

В целом можно сказать, что атом H в нейтральной вакансии является метастабильным дефектом. Во-первых, V_O является центром окраски [95], а за счет фотоионизации V_O является дважды заряженной (V_O²⁺). В нормальных условиях ZnO обычно материал с электронной проводимостью, где уровень Ферми расположен вблизи дна зоны проводимости. В таких условиях H_{2,int} является более стабильным дефектом, чем V_O²⁺-H₂. Однако внутри образца ZnO условие более непроводящее, которое благоприятствует образованию V_O²⁺-H₂. Мы также подразумеваем, что так называемый «скрытый» водород есть комплекс H_O⁺, который образуется при температурах в интервале от 150⁰С до 450⁰С. При этом H_i⁺ иллюминируются, а H_O⁺ сохраняются. При отжиге образцов больших размеров при температуре 550⁰С в течение 30 минут

наблюдаются локальные колебания H_2 . Такой отжиг достаточен для иллюминации всех H_i^+ , но недостаточен для разрушения всех H_O^+ , которые имеют более высокий барьер миграции, чем H_i^+ [91]. Это означает, что H_2 не расположен вблизи поверхности.

4 МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИМЕСИ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА ЦИНКА

Оксиды металлов распространены практически везде, только золото не обладает свойством формировать оксидной поверхности при воздействии окружающей среды. Понимание физики и химии оксидных поверхностей является очень важным направлением и является необходимым условием для решения многих технических задач. Наиболее важным из них является процесс гетерогенного катализа, но надо понимать, что в условиях окружающей среды практически все явления, происходящие на границе жидкость/металл, газ/металл определяют соответствующий оксид. Это в частности относится к явлению трения, адгезии и коррозии. Хотя сейчас наука о поверхностях сделала значительный шаг вперед, для оксидных поверхностей подробные экспериментальные исследования до сих пор представляют собой сложные задачи, главным образом за счет технических сложностей, но в некоторой степени также за счет фундаментальных проблем, связанных со стабильностью полярных поверхностей. В результате количество информации, доступное для такого класса материалов, по сравнению с информацией по металлам явно не недостаточно. В частности, сюда можно отнести отсутствие информации о конфигурации атомарного Н на поверхности ZnO (в форме гидроксила или в форме гидрида металлов?).

Адсорбция атомарного Н на неполярной ($1\bar{1}00$) поверхности ZnO и его влияние на атомарное и электронное строение стало целью нашего исследования. Здесь, мы выполнили ряд *ab initio* расчетов («из первых принципов») адсорбции атомарного Н на неполярной ($1\bar{1}00$) поверхности ZnO. Однако, для того чтобы подробно изучить взаимодействие атомарного Н на выбранной поверхности ZnO, очень важно прежде исследовать детально механизм релаксации атомарной и электронной структуры чистой бездефектной поверхности, который был рассмотрен в следующем пункте. Кроме того, параллельно нами были проведены расчеты бездефектной ($11\bar{2}0$) поверхности ZnO, а полученные результаты следуют в сравнительном анализе с известными теоретическими и экспериментальными данными.

Основными рассматриваемыми вопросами в исследовании стали: 1) структурные и электронные свойства бездефектных ($1\bar{1}00$) и ($11\bar{2}0$) поверхностей ZnO; 2) энергетически выгодная позиция адсорбированного атома Н; 3) природа химической связи атомарного Н с поверхностью ZnO; 4) влияние адсорбированного атома Н на электронную структуру поверхности ZnO.

Детали расчетов были взяты из предыдущего раздела, электронная энергетика анализируется в термах полной плотности электронного состояния (DOS) и в проекции на атомные орбитали (Projected DOS). Для полученных результатов дается сравнительный анализ распределения заряда, энергетики адсорбции Н и релаксации поверхностной структуры с известными теоретическими и экспериментальными данными.

4.1 Моделирование релаксации атомарных плит ZnO с поверхностью $(1\bar{1}00)$ и $(11\bar{2}0)$

В отличие от полярных поверхностей, неполярные поверхности не имеют дополнительного электростатического заряда и являются энергетически более стабильными. Неполярная $(10\bar{1}0)$ поверхность стала объектом широкого экспериментального исследования. Для этой поверхности экспериментально методом дифракции низкоэнергетических электронов (LEED) показано, что атомы Zn на поверхности смещаются вглубь кристалла ZnO на $d(\text{Zn}) \approx -0.4 \text{ \AA}$, в то время как атомы O смещаются вниз лишь на $d(\text{O}) \approx -0.05 \text{ \AA}$ [13]. Это приводит к угловому искажению поверхностной Zn-O структуры на $\sim 12^\circ$, что характерно для многих оксидных материалов. Однако недавно проведенные *ab initio* расчеты с использованием гибридного функционала плотности B3LYP [22] на базисе локализованных функций типа Гаусса показали, что $(10\bar{1}0)$ поверхность слабо изменяет свою структуру (искажение составляет $\sim 2^\circ - 5^\circ$). Аналогичные расчеты, проведенные на базисе плоских волн, показали хорошее согласие с экспериментальными данными $\sim 11.7^\circ$ [23].

Ab initio расчеты поверхностной энергии неполярной $(11\bar{2}0)$ поверхности показали такую же тенденцию в релаксации, как и в случае неполярной $(10\bar{1}0)$ поверхности. Из расчетов поверхностной энергии следует, что она является более нестабильной, даже чем полярные поверхности [170]. Это впоследствии было подтверждено экспериментальными наблюдениями: при помощи сканирующей туннельной микроскопии показано, что на $(11\bar{2}0)$ поверхности образуется множество атомарных террас и траншей высотой $\sim 50 \text{ \AA}$ [24]. Однако стоит отметить, что количественные экспериментальные данные по атомарной релаксации вдоль поверхности нам неизвестны. Как и для случая неполярной $(10\bar{1}0)$ поверхности, в одном из подходов теоретической модели сильной связи показано, что атомы Zn на поверхности смещаются вертикально внутрь кристалла на $d(\text{Zn}) \approx -0.54 \text{ \AA}$ [17], в другом подходе получено, что поверхность имеет такую же структуру, как и объемный кристалл [18].

Для описания неполярных $(1\bar{1}00)$ и $(11\bar{2}0)$ поверхностей была рассмотрена симметричная модель атомарной плиты (от англ. - *slab*) конечной толщины по оси z и расширенной (2×2) по осям x и y и содержащая нечетное (5, 7, 9, и 11) количество атомарных слоев. На рисунке 4.1 представлены модели 5-слойных атомарных плит рассматриваемых неполярных поверхностей.

Для выяснения процесса стабилизации неполярных поверхностей ZnO в зависимости от количества слоев, входящих в плиту, была рассчитана поверхностная энергия (таблица 4.1). В результате расчета получено хорошее согласие с предыдущими гибридными DFT расчетами для неполярной $(11\bar{2}0)$ поверхности. В случае неполярной $(1\bar{1}00)$ поверхности ZnO, поверхностная энергия медленно убывает с увеличением количества слоев и, как показывают расчеты, эта поверхность более стабильна, чем $(11\bar{2}0)$ поверхность [170]. Тестовые расчеты, проведенные для атомарных плит с $(1\bar{1}00)$ и $(11\bar{2}0)$

поверхностью с большим количеством слоев, показали, что поверхностная энергия меняется очень слабо.

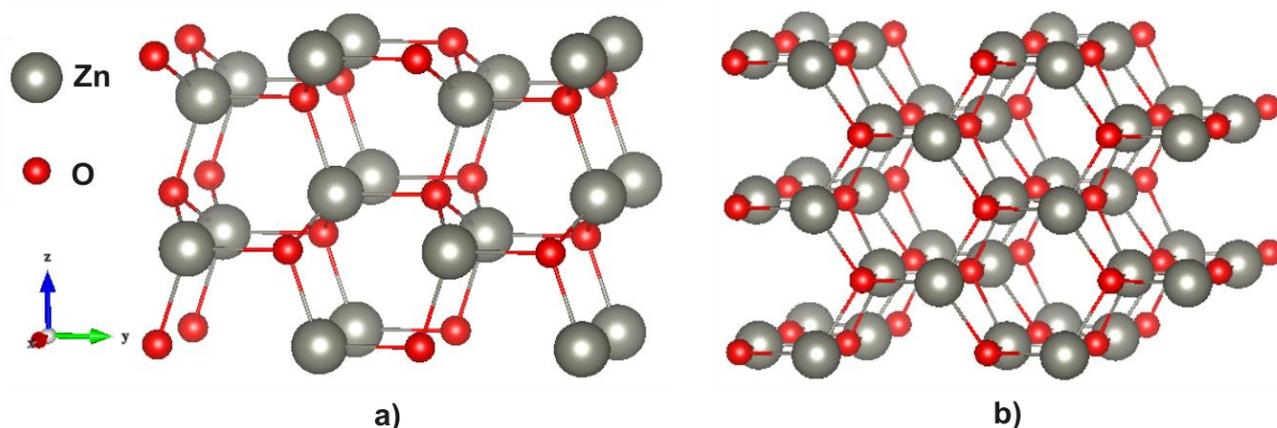


Рисунок 4.1 - Модели нерелаксированных 5-слойных атомарных плит неполярных $(1\bar{1}00)$ (a) и $(11\bar{2}0)$ (b) поверхностей ZnO

Еще одним критерием стабилизации поверхности является анализ распределения атомного заряда, хотя не уникальным, но позволяющий сравнить получаемые результаты, тем самым показывая тенденцию в сходимости стабилизации поверхности. В таблице 4.2 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 (таблица 4.2). Меньшее значение эффективного заряда атомов на поверхности также показывает, что в химической связи поверхностных ионов имеется значительный ковалентный вклад.

Таблица 4.1 - Поверхностная энергия E_s (Дж/м²) для $(1\bar{1}00)$ и $(11\bar{2}0)$ поверхностей ZnO

Число слоев	PBE0		Число слоев	B3LYP [171]	
	$(1\bar{1}00)$	$(11\bar{2}0)$		$(10\bar{1}0)$	$(11\bar{2}0)$
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

Таблица 4.2 - Эффективные заряды $q_{eff}(e)$ атомов Zn и O на $(1\bar{1}00)$ и $(11\bar{2}0)$ поверхностях ZnO

	Число слоев			
	5	7	9	11
$(1\bar{1}00)$				
1 слой (Zn)	0.9	0.9	0.9	0.9
2 слой (Zn)	0.93	0.92	0.92	0.92
Центр. слой (Zn)	0.91	0.97	0.97	0.97
1 слой (O)	-0.83	-0.82	-0.82	-0.82
2 слой (O)	-0.98	-0.96	-0.96	-0.96
Центр. слой (O)	-0.95	-0.96	-0.96	-0.96
$(11\bar{2}0)$				
1 слой (Zn)	0.89	0.9	0.9	0.9
2 слой (Zn)	0.95	0.95	0.95	0.95
Центр. слой (Zn)	0.95	0.96	0.96	0.96
1 слой (O)	-0.86	-0.86	-0.86	-0.85
2 слой (O)	-0.98	-0.98	-0.98	-0.98
Центр. слой (O)	-0.96	-0.96	-0.96	-0.96

Рассчитанные вертикальные смещения ионов на первой и второй атомарной плоскости представлены в таблице 4.3. Ионная релаксация в первом слое для обеих поверхностей значительно превышает релаксацию во втором слое. При этом замечено, что направление смещения для ионов Zn и O в слоях неоднозначно, ионы Zn и O на первом слое смещаются внутрь, а на втором слое в направлении наружу. С увеличением количества слоев релаксация медленно спадает, однако как для первого, так и для второго слоя, ионная релаксация для $(11\bar{2}0)$ поверхности меньше, чем для $(1\bar{1}00)$ поверхности. Рассчитанные смещения ионов $d(\text{Zn}) = -0.32 \text{ \AA}$ и $d(\text{O}) = -0.1 \text{ \AA}$ для $(1\bar{1}00)$ поверхности показывают такую же картину релаксации, как и для неполярной $(10\bar{1}0)$ поверхности: ионы O лежат выше, чем ионы Zn [15, 19, 20].

Таблица 4.3 - Вертикальные смещения Δz (Å) атомов Zn и O на $(1\bar{1}00)$ и $(11\bar{2}0)$ поверхностях ZnO в зависимости от количества слоев, входящих в пластину. Знак «-» указывает на смещение внутрь плиты

Число слоев	$(1\bar{1}00)$				$(11\bar{2}0)$			
	1 слой		2 слой		1 слой		2 слой	
	Zn	O	Zn	O	Zn	O	Zn	O
5	-0.29	-0.09	+0.08	+0.03	-0.23	-0.08	+0.02	-0.01
7	-0.32	-0.11	+0.08	+0.02	-0.22	-0.08	+0.02	-0.02
9	-0.33	-0.11	+0.07	-0.01	-0.22	-0.07	+0.01	-0.02
11	-0.32	-0.11	+0.07	-0.01	-0.22	-0.07	+0.01	-0.02

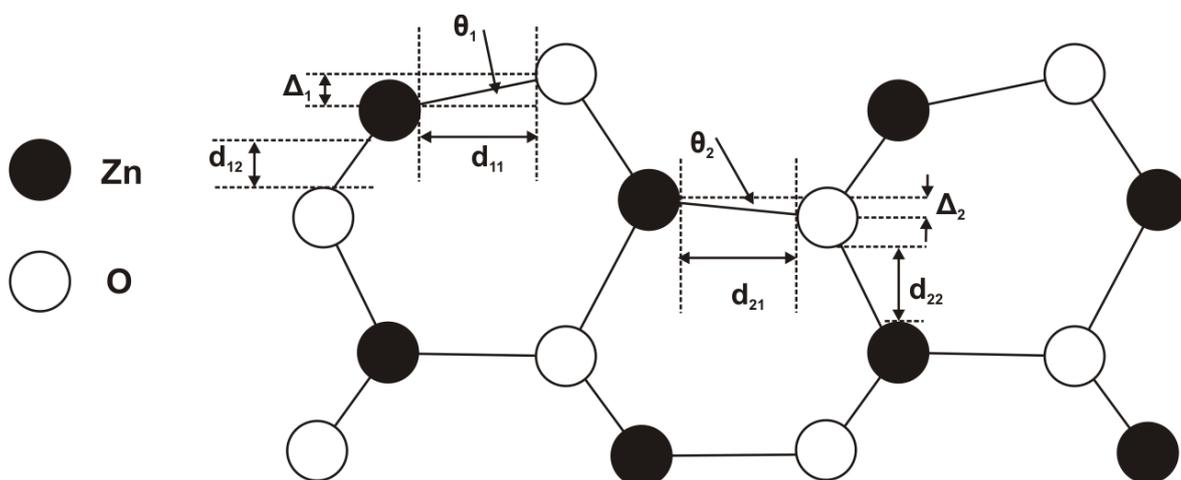


Рисунок 4.1 - Схема (вид сбоку) $(10\bar{1}0)$ поверхности и параметры релаксации геометрии на первой и второй атомарной плоскости

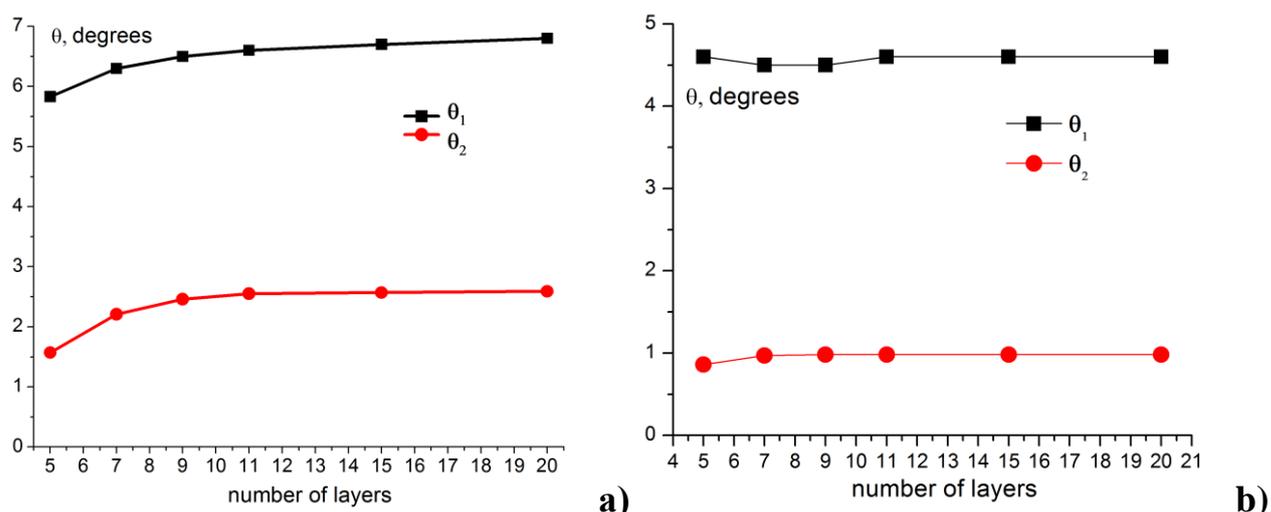


Рисунок 4.2 - Угловая релаксация Zn-О связи на первом и втором поверхностном слое в зависимости от количества слоев в атомарной плите (рисунок 4.1): (a) $(1\bar{1}00)$ поверхность (b) $(11\bar{2}0)$ поверхность

Угловая релаксация поверхностной связи между ионами Zn и O на втором слое значительно меньше в сравнении с первым слоем для обеих неполярных поверхностей (рисунок 4.2), однако еще достаточно отличается от объемной структуры. Для 20-слойной атомарной плиты с $(1\bar{1}00)$ поверхностью: $\theta_1=6.8^\circ$ и $\theta_2=2.6^\circ$ ($\theta_1 \approx 12^\circ$, LEED [13]), для такой же плиты с $(11\bar{2}0)$ поверхностью: $\theta_1=4.6^\circ$ и $\theta_2=0.98^\circ$.

Ионная релаксация также приводит к изменению расстояния между атомарными плоскостями (таблица 4.4). С увеличением количества слоев межслойное расстояние, как для $(1\bar{1}00)$ поверхности, так и для $(11\bar{2}0)$ поверхности постепенно возрастает.

Таблица 4.4 - Вертикальные изменения межслойного расстояния на первом и втором слое d_{12} и d_{22} (Å) (см. рисунок 4.1)

Число слоев	(10 $\bar{1}0$)		(11 $\bar{2}0$)	
	1 слой	2 слой	1 слой	2 слой
5	0.620	1.9	1.405	1.617
7	0.616	1.932	1.421	1.637
9	0.618	1.936	1.426	1.652
11	0.628	1.937	1.429	1.640

4.2 Расчеты адсорбции атомарного водорода на (1 $\bar{1}00$) поверхности ZnO

Для моделирования адсорбции водорода на (1 $\bar{1}00$) поверхности ZnO была выбрана модель 6-слойной плиты конечной толщины по оси z и расширенной (2 \times 2) по осям x и y с периодически распределенным атомом водорода на поверхности (рисунок 4.3 а). Мы рассмотрели несколько позиций адсорбированного атома H: над поверхностным атомом Zn (1), O (2) и в позиции *hollow* (3) (рисунок 4.3 б). При этом для каждой конфигурации концентрация изменялась от 25 до 100%. Также проведены расчеты в случае 200% покрытия (полное насыщение). С целью сокращения времени вычислений была проведена частичная оптимизация геометрии, в которой была выполнена релаксация трех верхних слоев плиты.

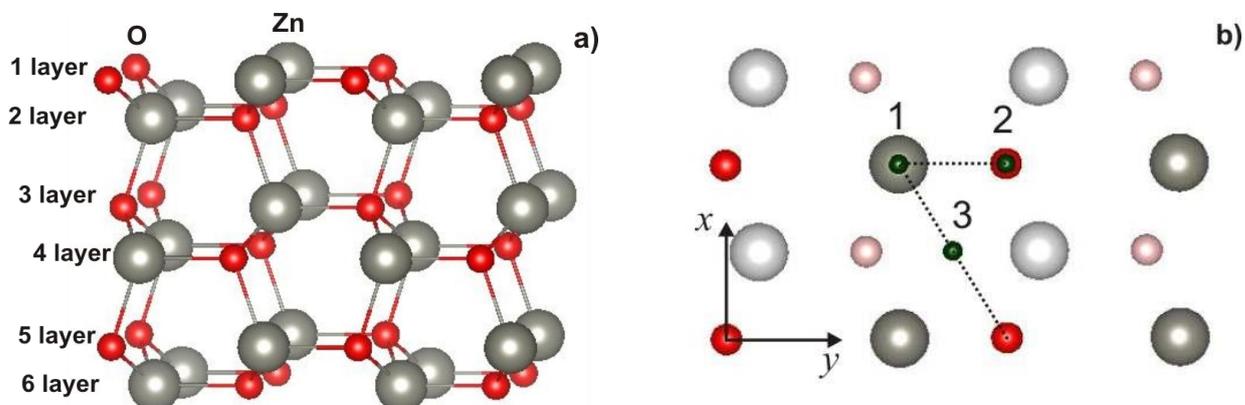


Рисунок 4.3 - Модель 6-слойной атомарной плиты с поверхностью (1 $\bar{1}00$) (а), схема (вид сверху) расположения атома водорода на поверхности (б)

Энергия адсорбции водорода определялась по следующей формуле:

$$E_{ads} = -(E_{tot}^{H/ZnO} - E_{tot}^{ZnO} - E_{tot}^H), \quad (4.1)$$

где $E_{tot}^{H/ZnO}$ - полная энергия плиты с адсорбированным атомом H, E_{tot}^{ZnO} - полная энергия чистой плиты, и E_{tot}^H - полная энергия изолированного атома H в

основном состоянии. Из (1) следует, что адсорбция энергетически выгодна в том случае, когда энергия адсорбции E_{ads} положительна.

Для трех возможных положений атома Н на поверхности $(1\bar{1}00)$, показанных на рисунок 4.4 б, была рассчитана энергия адсорбции атома Н. Как видно из таблицы 4.5, самое энергетически выгодное расположение атома Н является позиция над поверхностными ионами О ($E_{ads} = 2.7$ эВ). Было также установлено, что адсорбция атома водорода в позиции *hollow* также энергетически возможна ($E_{ads} = 0.4$ эВ). Однако если атомы Н перед адсорбцией были получены путем диссоциации молекул H_2 , энергия адсорбции с таким состоянием будет меньше, чем указанная в таблице 4.5 на половину энергии связи молекулы H_2 . Это означает, что энергетически выгодной позицией является только позиция над поверхностными атомами О ($E_{ads}=1.58$ эВ), в то время как другие конфигурации, особенно позиции над поверхностными атомами Zn, остаются неблагоприятными.

Увеличение концентрации с 25% ($\frac{1}{4}$ монослоя (ML)) до 100% (1ML) атомарного Н над поверхностными атомами О, приводит к увеличению энергии адсорбции от 2.7 до 4 эВ, в то время как его адсорбция над атомами Zn остается неблагоприятной. Наконец, в случае адсорбции Н с полным насыщением всей поверхности (200%), средняя энергия адсорбции Н составляет 3.14 эВ. Это меньше только, чем энергия адсорбции Н над поверхностными атомами О (1ML), из-за слабой связи атомов Н с поверхностными атомами Zn. В любом случае, адсорбция Н над поверхностными атомами О всегда энергетически предпочтительней, что было подтверждено высокоразрешающей спектроскопией энергетических потерь электронов (HREELS), тогда как адсорбция Н в положении над поверхностными атомами Zn не наблюдалась вообще [101, 105, 172].

В таблице 4.5 показаны также вертикальные смещения атомов Zn и О на поверхности $(1\bar{1}00)$ при адсорбции Н. Сравнительный анализ смещения атомов на идеальной поверхности показывает, что атомы О лежат выше, чем атомы Zn. Результаты дифракции низкоэнергетических электронов (LEED) для поверхности $(10\bar{1}0)$ дают аналогичную картину: -0.05 А (О) и -0.45 А (Zn).

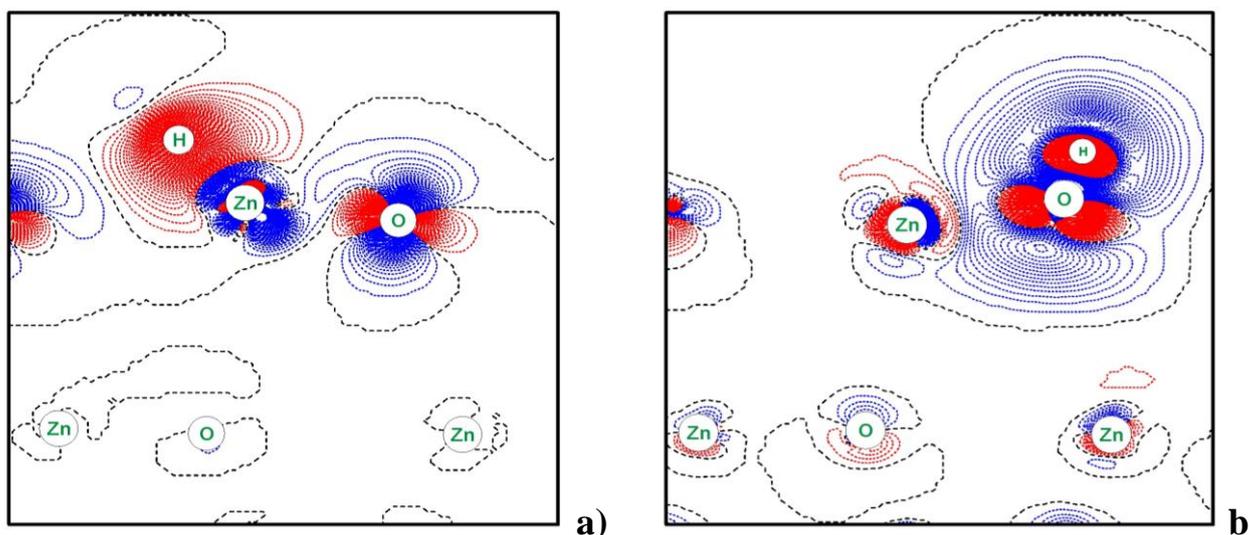
Длина химической связи между Н и атомом О $d(O-H) = 0.96$ Å, значительно короче, чем в объеме, а заселенность связи $0.215e$, что значительно больше, чем в объеме. Такое же сильное взаимодействие между атомом Н и атомом О поверхности, как и в случае объемного ZnO, наблюдается на карте разностной электронной плотности (рисунок 4.4 б). Увеличение концентрации покрытия Н приводит к ослаблению О–Н связей; при 50% покрытия заселенность связи становится $\approx 0.13e$, в то время как при 100%, уже $0.074e$. Эффективный заряд О уменьшается с ростом концентрации Н. Длина химической связи между Н и поверхностным атомом Zn очень большая, что указывает на нестабильность такой конфигурации.

Рассчитанные энергии релаксации для $(1\bar{1}00)$ поверхности с примесью Н (0.35 Дж/м²) находятся в полном согласии с теоретическим предсказанием [173] – адсорбция Н приводит к снижению поверхностной энергии (для

идеальной поверхности получено 0.73 Дж/м^2). Плотность состояния для различных положений атома Н показала, что для позиций Н над атомами Zn не приводит к возникновению дефектных уровней в запрещенной зоне, тогда как Н над О характеризуется как мелкий донор (рисунок 4.5), как и в случае объемного ZnO. Уже при 25% покрытия, адсорбированный Н показывает плотность состояний (в диапазоне перекрытия нижней части зоны проводимости) значительно большего по амплитуде, чем в объеме, тем самым, переводя тонкие пленки ZnO в проводящее состояние (металлизация). В случае, когда все поверхностные атомы Zn и О насыщены атомами Н (200%), система снова становится изолятором (в соответствии с предыдущими исследованиями [108]), но неустойчивой, так взаимодействие Н с атомами Zn на поверхности энергетически невыгодно.

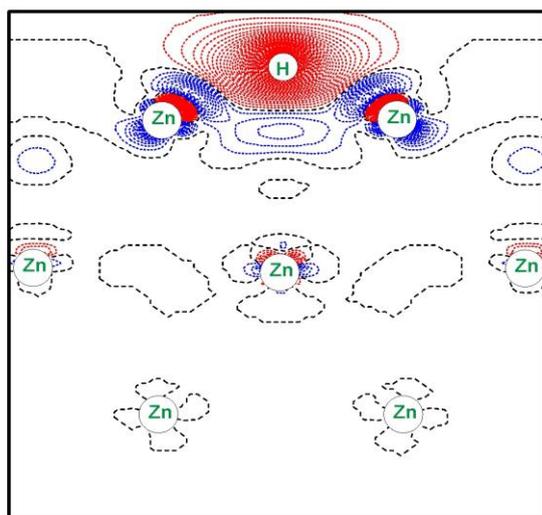
Таблица 4.5 - Энергия адсорбции E_{ads} (eV) атома Н в различных положениях (рисунок 3), Эффективные заряды поверхностных ионов q_{eff} (e), их вертикальные смещения Δz (Å), а также расстояния d (Å) между адсорбированным атомом Н и поверхностными ионами

Концентрация	25%		50%		100%	
Позиция	Zn	O	Zn	O	Zn	O
E_{ads}	-4.42	2.70	-3.91	3.62	– ^a	4.0
q_{eff}	0.85	-0.98	0.88	-0.75	– ^a	-0.73
Δz	-0.31	0.07	0.2	0.0	– ^a	-0.05
$d_{Zn(O)-H}$	1.61	0.96	1.6	0.97	– ^a	0.97



а) Н над атомом Zn; б) Н над атомом О; в) Н в позиции *hollow*

Рисунок 4.4 - Карты разностной электронной плотности для атома Н, адсорбированного на $(1 \bar{1} 0 0)$ поверхности ZnO. Сплошная (красная) и пунктирная (синяя) линии положительная (избыток) и отрицательная электронная плотность (недостаток), соответственно. Инкремент изолиний составляет $0.001e$ в интервале от $-0.1e$ до $0.1e$, Лист 1



c)

Рисунок 4.4, Лист 2

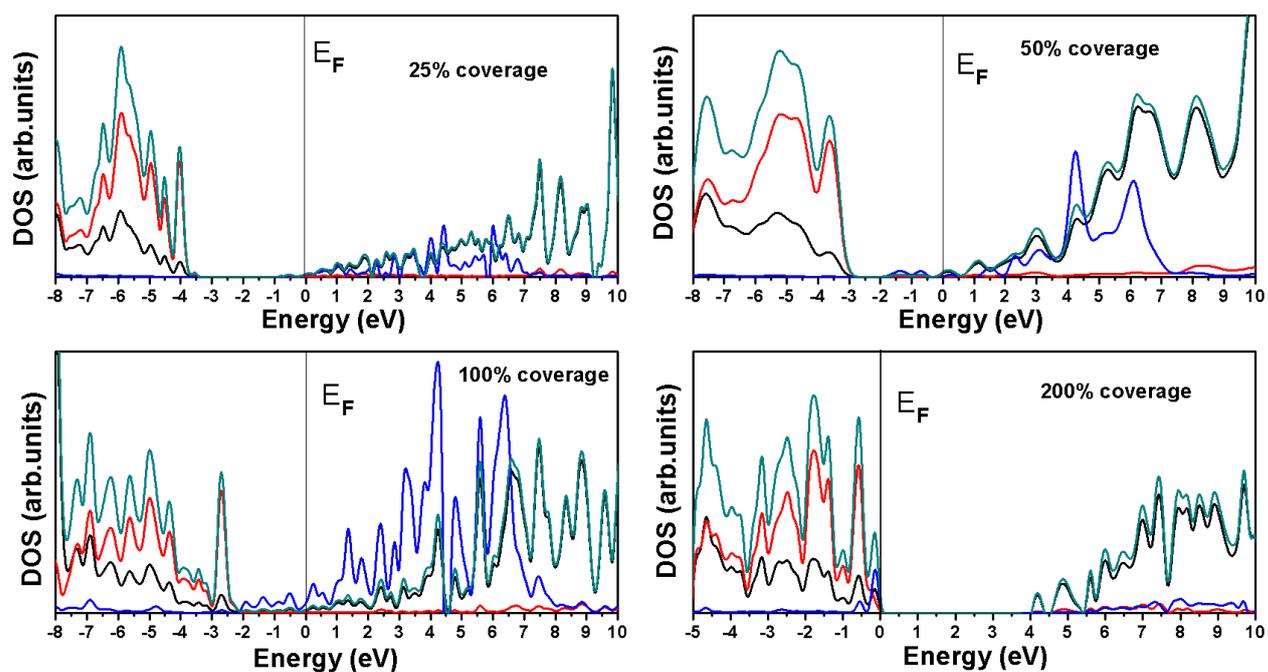


Рисунок 4.5 - Плотность состояния, спроектированная на все орбитали атомов Zn (черная линия), O (красная линия), и H (синяя линия), (PDOS) и полная плотность состояния (зеленая линия). E_F – уровень Ферми

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные квантово-химические расчеты атомных и электронных свойств ZnO с примесью водорода, который неизбежно попадает в материал из плазмы во время роста методом магнетронного распыления, демонстрируют возможности современных теоретических методов моделирования и надежного предсказания эффектов допирования технологических материалов. В частности нами:

1. Установлено, что энергетически выгодной позицией атома водорода внутри ZnO является позиция вблизи атома кислорода ($AV_{O,\perp}$), в которой формируется сильная химическая связь с длиной 0.978 \AA ;
2. Показано, что водород внутри кристалла ZnO является мелким донором;
3. Показано, что ковалентный вклад в Zn-O связи на поверхности больше, чем в объеме кристалла. Среди неполярных $(1\bar{1}00)$ и $(11\bar{2}0)$ поверхностей более стабильной является $(1\bar{1}00)$ поверхность.
4. Выявлено, что адсорбция водорода энергетически выгодна в позиции над поверхностным атомом кислорода. Также слабая адсорбция наблюдается в междоузельной позиции (*hollow*). В результате адсорбции снижается поверхностная энергия.
5. Установлено, что адсорбция водорода на $(1\bar{1}00)$ поверхности ZnO приводит к ее «металлизации». С ростом концентрации примеси водорода на поверхности зонная структура поверхности исчезает.

Полученные выводы лежат в полном согласии с разными экспериментальными данными и известными теоретическими расчетами. Таким образом, результаты данной работы могут быть использованы в качестве базиса для дальнейшего исследования более сложных «комплексных» дефектов в объеме и на поверхности ZnO.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору Акылбекову Абдраш Тасановичу за постановку задачи, руководство и всестороннюю поддержку в период выполнения данной работы. Выражаю большую благодарность своему зарубежному научному консультанту, академику Латвийской АН Котомину Евгению Алексеевичу за консультационное руководство во время моих двух визитов в Институт физики твердого тела Латвийского университета (Рига, Латвия) и помощь в подготовке совместных публикаций. Выражаю благодарность профессору Института физики твердого тела Латвийского университета Юрию Федотовичу Жуковскому, идеи которого также нашли свое отражение в данной диссертации, а также за всестороннюю научную и моральную поддержку.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Litton C.W., Reynolds D.C., Collins T.C. Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications. – John Wiley & Sons. 2011. - 351 p.
- 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 Ozgur U., Alivov YI., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S-J., Morkoc H. A. Comprehensive review of ZnO materials and devices // J. Appl. Phys. - 2005. -Vol.98, № 4. - P. 041301-041404.
- 4 Ogale S.B. Thin Films and Heterostructures for Oxide Electronics.- New York: Springer, - 2005.- 368 p.
- 5 Nickel N.H., Terukov E. Zinc Oxide-A Material for Micro- and Optoelectronic Applications. – Netherlands: Springer, 2005. -305 p.
- 6 Dulub O., Boatner L.A., Diebold U. STM study of the geometric and electronic structure of ZnO(0001)-Zn, (000-1)-O, (10 $\bar{1}$ 0), and (11 $\bar{2}$ 0) surfaces // Surf. Science. – 2002. - Vol. 519, № 4. – P. 201-217.
- 7 Kogure T., Bando Y. Bonds and Bands in Semiconductors // J. Electron Microsc. – 1993. - Vol. 47, № 5. – P.7903-7906.
- 8 Ashrafi A.B.M.A., Ueta A., Avramescu A., Kumano H., Suemune I., Ok Y.W., Seong T.Y., Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs(001) substrates with ZnS buffer layers // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol.76, № 5. – P.550-552.
- 9 Kim S.K., Seong S.Y., Cho C.R. Structural reconstruction of hexagonal to cubic ZnO films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by annealing // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol.82, № 4. – P.562-564.
- 10 Bates C.H., White W.B., Roy R., Science. - 1962. - Vol. 137. p. 993.
- 11 Phillips J.C. Bonds and Bands in Semiconductors. – New York: Academic. - 1973. - 288 p.
- 12 Lide D.R. (Ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics. – New York: CRC Press. - 1992. -285 p.
- 13 Duke C.B., Meyer R.J., Paton A., Mark P. Calculation of low-energy-electron-diffraction intensities from ZnO (10 $\bar{1}$ 0) . II. Influence of calculation procedure, model potential, and second-layer structural distortions // Phys. Rev. B.- 1978. – Vol. 18, № 8. – P. 4225-4240.
- 14 Gopel W., Pollmann J., Ivanov I., Reihl B. Angle-resolved photoemission from polar and nonpolar zinc oxide surfaces // Phys. Rev. B.-1982. – Vol. 26, № 6. – P. 3144-3150.
- 15 Jedrecy N., Gallini S., Sauvage-Simkin M., Pinchaux R. The ZnO non-polar (10 $\bar{1}$ 0) surface: an X-ray structural investigation // Surf. Science. – 2000. – Vol. 460, № 1. – P.136-143.

- 16 Parker T.M., Condon N.G., Lindsay R., Leibsle F.M., Thornton G. Imaging the polar (000-1) and non-polar (10-10) surfaces of ZnO with STM // *Surf. Science.* – 1998. – Vol. 415, № 3. – P. L1046- L1050.
- 17 Wang Y.R., Duke C.B. The electronic structure investigation of bulk and (10-10) surface // *Surf. Science.*-1987. Vol. 192, № 3. - P. 309-312.
- 18 Ivanov I., Pollmann J. Electronic structure of ideal and relaxed surfaces of ZnO: A prototype ionic wurtzite semiconductor and its surface properties // *Phys. Rev. B.*-1981.-Vol. 24, № 12.-P. 7275-7296.
- 19 Whitmore L., Sokol A.A., Catlow C.R.A. Modeling the Growth of ZnO Nanoclusters in water // *Surf. Science.* -2002. – Vol. 498, № 5. – P.135-139.
- 20 Schroer P., Kruger P., Pollmann J. Self-consistent electronic-structure calculations of the (10 $\bar{1}$ 0) surfaces of the wurtzite compounds ZnO and CdS // *Phys. Rev. B.* - 1994. - Vol. 49, № 24.- P.17092-17101.
- 21 Jaffe J.E., Harrison N.M., Hess A.C. Ab initio study of ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface relaxation. // *Phys. Rev.*-1994. -Vol.49, B 49, № 16.-P.11153-11158.
- 22 Wander A., Harrison N.M. An ab-initio study of ZnO // *Surf. Science.*-2000.- Vol.457, № 3.- P. L342- L348.
- 23 Filippetti A., Fiorentini V., Cappellini G., Bosin A. Anomalous relaxations and chemical trends at III-V semiconductor nitride nonpolar surfaces // *Phys. Rev. B.*-1999.-Vol.59, -P. 8026-8031.
- 24 Diebold U., Koplitz L.V., Dulub O. Atomic-scale properties of low-index ZnO surfaces // *Applied Surface Science.*-2004. - Vol. 237, - P.336-342.
- 25 Wander A., Harrison N.M. An ab-initio study of ZnO (11 $\bar{2}$ 0) // *Surf. Science.* - 2000.- Vol. 468, № 1.-P. L851-L855.
- 26 Tusker P.W. Calculated band structure for the 48-atom supercell modeling the F center // *J. Phys. C: Solid State Phys.*-1979. - Vol. 12. - P.4977-4981.
- 27 C. Noguera // *J. Phys.: Condens. Matter.* -2000. - Vol. 12, P. 367-371.
- 28 Wander A., Schedin F., Steadman P., Norris A., Mc-Grath R., Turner T.S., Thornton G., Harrison N.M. Stability of Polar Oxide Surfaces // *Phys. Rev. Lett.* -2001.- Vol. 86, № 1.- P. 3811-3817.
- 29 Carlsson J.M. Segregation effects at a High-Angle Twist Boundary in ZnO // *Comp. Mat. Sci.*- 2001. - Vol. 22, № 2.- P. 24-28.
- 30 Duke C.B., Lubinsky A.R. Heterolytic Adsorption of H₂ on ZnO (10 $\bar{1}$ 0) Surface // *Surf. Science.* - 1975. - Vol. 50, № 8. - P. 605-612.
- 31 Wyckoff R.W.G. *Crystal Structures* // New York: Wiley, - Vol. 1, 2nd ed. -1963, P.111-112.
- 32 Sambì M., Granozzi G., Rizzi G.A., Casari M., Tondello E. An angle-scanned photoelectron diffraction study on the surface relaxation of ZnO (0001) // *Surf. Science.* -1994.- Vol.319, № 1-2.-P.149-156.
- 33 Jedrecy N., Sauvage-Simkin M., Pinchaux R. The hexagonal polar ZnO (0001)-(1 \times 1) surfaces: structural features as stemming from X-ray diffraction // *Appl. Surf. Science.* - 2000. - Vol. 69. - P.162-163.

- 34 Overbury S.H., Radulovic P.V., Thevuthasan S., Herman G.S., Henderson, Peden C.H.F. Ion scattering study of the Zn and oxygen-terminated basal plane surfaces of ZnO // Surf. Science. -1998. - Vol. 410, № 1.- P.106-122.
- 35 Overbury S.H., Radulovic P.V., Thevuthasan S., Herman G.S., Henderson, Peden C.H.F. Ion scattering study of the Zn and oxygen-terminated basal plane surfaces of ZnO // Surf. Science. -1998. - Vol. 410, № 1.- P.106-122.
- 36 Galeotti M., Atrei A., Bardi U., Rovida G., Torrini M., Zanazzi E., Santucci A., Klimov A. Structure of the ZnO(0001) surface studied by X-ray photoelectron diffraction // Chem. Phys. Lett.- 1994.- Vol. 222, № 13.- P. 349-352.
- 37 Woll Ch., Hydrogen adsorption on metal oxide surfaces: a reinvestigation using He-atom scattering // J. Phys. Condens. Matter. - 2004.- Vol.16, № 29.- P. S2981-S2994.
- 38 Wander A., Harrison N.M. An ab Initio Study of Hydrogen Adsorption on ZnO (10 $\bar{1}$ 0) // J. Chem. Phys. - 2001.- Vol.115, № 23. - P. 2312-2318.
- 39 Tuomisto F., Ranki V., Saarinen K., Look D.C. Growth and characterization of zinc blende ZnO // Phys. Rev. Lett. - 2003. - Vol.91, № 5. - P. 205502-205516.
- 40 Tuomisto F., Saarinen K., Look D. C., Farlow G. C. Introduction and recovery of point defects in electron-irradiated ZnO // Phys. Rev. B. -2005.-Vol.72, № 18. - P. 085206-085215.
- 41 Limpijumnong S., Zhang S.B., Wei S.H., Park C.H. Hydrogen adsorption on metal oxide surfaces // Phys. Rev. Lett.- 2004. - Vol.92, № 28. - P.155504-155515.
- 42 Vlasenko L.S., Watkins G.D. Zn interstitial related donors in ZnO powders // Phys. Rev. B. -2005.-Vol.72, № 18. -P. 035203-035215.
- 43 Taylor A.L., Filipovich G., Lindeberg G.K. Determining factors of thermoelectric properties of semiconductors // Solid State Commun. -1970.-Vol. 8, № 14. -P. 1359-1362.
- 44 Galland D., Herve A. Infrared absorption from free carriers in ZnO // Phys. Lett. -1970.-Vol. 33A, № 14. - P. 1352-1358.
- 45 Watkins G.D. Defect Control in Semiconductors // Proceedings of the International Conference on the Science and Technology of Defect Control in Semiconductors. -Yokohama, 1989. 933 p.
- 46 Laks D.B., Van de Walle C.G., Neumark G.F., Blöchl P.E., Pantelides S.T. Native defects and self-compensation in ZnSe // Phys. Rev. B.- Vol. 45, № 19. - P. 10965-10978.
- 47 Vlasenko L.S., Watkins G.D. Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation in situ at 4.2 K // Phys. Rev. B.- 2005.-Vol. 72, № 19.- P. 035203-035215.
- 48 Janotti A., Chris G. Native point defects in ZnO // Phys. Rev. B.-2007. – Vol. 76, № 18. – P. 165202-165224.
- 49 Limpijumnong S., Van de Walle C.G. Optical detection of electron paramagnetic resonance // Phys. Rev. B. - 2004. - Vol. 69, № 13. - P. 035207-035215.

- 50 Thomas D.G., J. Transient Effects in the Ionic Conductance of Anodic Oxide Films // *Phys. Chem. Solids.* - 1957. - Vol. 3, № 18. - P. 229-234.
- 51 Hutson A.R. Quantum-Mechanical Description of Physical Reality // *Phys. Rev.* - 1957. - Vol. 108, № 16. - P. 222-228.
- 52 Look D.C., Hemsley J.W., Sizelove J.R. Residual native shallow donor in ZnO // *Phys. Rev. Lett.* - 1999.- Vol.82, № 19. - P. 2552-2558.
- 53 Limpijumnong S., Li X., Wei S.-H., Zhang S.B. Substitutional diatomic molecules NO, NC, CO, N₂ and O₂. Their vibrational frequencies and effects on p doping of ZnO // *Appl. Phys. Lett.* -2005.- Vol. 86, № 21.-P. 211910-211912.
- 54 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.
- 55 Makov G., Payne M.C. Periodic boundary conditions in ab initio calculations // *Phys. Rev. B.*-1995.-Vol. 51, -P. 4014-4022.
- 56 Kohan A.F., Ceder G., Morgan D., Van de Walle Chris G. First-principles study of native point defects in ZnO // *Phys. Rev. B.*-2000.- Vol. 61, № 11.-P. 15019-15027.
- 57 Zhang S. B., Wei S.-H., and Zunger A. // *Phys. Rev. B.* -2001. - Vol. 63, P. 075205 - 075209.
- 58 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.
- 59 Look D.C., Farlow G.C., Reunchan P., Limpijumnong S., Zhang S.B., Nordlund K. Conditions in ab initio calculations // *Phys. Rev. Lett.* -2005. - Vol. 95, № 25.- P. 225502-225508.
- 60 Lin B., Fu Z., Jia Y. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates // *Appl. Phys. Lett.*-2001. - Vol.79, № 7.-P. 943-945.
- 61 Mollwo E.Z. Transient Effects in the Ionic Conductance of Anodic Oxide Films // *Phys.* - 1954. - Vol.138, № 17.- P. 478-486.
- 62 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.
- 63 Baik S.J., Jang J. H., Lee C.H., Cho W.Y., Lim K.S. Highly textured and conductive undoped ZnO film using hydrogen post-treatment // *Appl. Phys. Lett.* - 1997. - Vol. 70, №26, -P.3516-3518.
- 64 Kohiki S., Nishitani M., Wada T., Hirao T. Enhanced conductivity of zinc oxide thin films by ion implantation of hydrogen atoms // *Appl. Phys. Lett.* - 1994. - Vol. 64, №64, -P.2876-2878.
- 65 Pankove J.I. Johnson N.M. Hydrogen in Semiconductors, Semiconductors and Semimetals // Boston: Academic Press. - 1991. - Vol. 34, №64. - P. 223-228.
- 66 Hohenberg P., Kohn W. Yellow luminescence from vapour-grown gallium // *Phys. Rev.* - 1964. - Vol.136, №27. -P. B864-B868.

- 67 Bockstedte M., Kley A., Neugebauer J., Scheffler M. Yellow luminescence from vapour-grown gallium // *Comput. Phys. Commun.* -1997. - Vol.107, №19. - P. 187-192.
- 68 Louie S.G., Froyen S., Cohen M.L. Doping effects on the electronic and structural properties of ZnO // *Phys. Rev. B.* -1982. - Vol. 26, №2. - P. 1739-1743.
- 69 Madelung O., Schulz M., Weiss H. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* // Springer-Verlag.- 1982, - Vol. 17, №3. - P. 18-23.
- 70 Neugebauer J., Van de Walle C. G. *Hydrogen in Semiconductors II.* - San Diego: Academic Press, 1999. - 479 p.
- 71 Look D. C. et al. Electrical properties of bulk ZnO // *Solid State Commun.* – 1998. Vol. 105, №6. - P. 399-401.
- 72 Odelius M. Mixed molecular and Dissociative water adsorption on MgO [100]. *Phys. Rev. Lett.* - 1999. Vol. 82, №19. - P. 3919-3922 (1999).
- 73 Ohta Y., Haga T., and Abe Y. Crystallographic Features of ZnO single crystals // *Jpn. J. Appl. Phys.* - 1997. Vol. 36. - P. L1040-L1042.
- 74 Shi G.A., Saboktakin M., Stavola M., and Pearton S.J. Hidden hydrogen in as-grown ZnO // *Appl. Phys. Lett.* - 2004. - Vol. 85, 5601.
- 75 Van de Walle C.G. Hydrogen as a cause of doping in Zinc Oxide // *Phys. Rev. Lett.* – 2000 Vol. 85, №5, P. 1012 – 1015.
- 76 Janotti A. and Van de Walle C.G. Hydrogen multicentre bounds // *Nature Mater.* – 2007. Vol. 6, P. 44-47.
- 77 McCluskey M. D., Jokeia S.J., Zhuravlev K.K. , Simpson P.J., and Lynn K.G. Infrared spectroscopy of hydrogen in ZnO // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81. – P. 3807-3809.
- 78 Lavrov E. V., Weber I., Bornert P., Van de Walle C. G., and Helbig R. Hydrogen-related defects in ZnO studied by infrared absorption spectroscopy // *Phys. Rev. B.* - 2002. - Vol. 66, №16. - P. 165205-165212.
- 79 Lavrov E. V., Herklotz F., and Weber J. Identifications of two hydrogen donors in ZnO // *Phys. Rev. B.* – 2009. – Vol. 79, №16. – P. 165210-165223.
- 80 Lavrov E. V., Herklotz F., and Weber J. Identification of hydrogen molecules in ZnO // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – Vol. 102 №18. - P. 185502-185506.
- 81 Blochl P.E. Projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B* – 1994. – Vol. 50, №24. – P. 17953-17979.
- 82 Heyd J., Scuseria G.E., and Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential // *J. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 118, - P.8207-8211.
- 83 Krukau A. V., Vydrov O.A., Izmaylov A.F. and Scuseria G.E. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals // *J. Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 125. - P 224106 (1-5).
- 84 Kresse G. and Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54, №16. – P. 11169-11186.
- 85 Du M.-H., Takenaka H., and Singh D. J. Carrier compensation in semi-insulating CdTe: First-principles calculations // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 77, №9. – P. 094122-094127.

- 86 Takenaka H. and Singh D. J. Bonding of H in O vacancies of ZnO: Density functionals calculations // *Phys. Rev. B.* – Vol. 75, №24. – P. 241102-241106.
- 87 Du M.-H. and Singh D.J. Hydrogen in anion vacancies of semiconductors // *Phys. Rev. B.* – Vol. 79, №20. – P. 205201-205207.
- 88 Du Mao-Hua and Koushik Biswas Anionic and Hidden hydrogen in ZnO // *Phys. Rev. Letters.* – 2011. –Vol. 106, №11. – P. 115502-115507.
- 89 Martienssen W. Photochem-ische Vorgänge in Alkalihalogenidkristallen // *Z. Phys.* – 1952. – Vol. 131, – P. 488.
- 90 Tanton A., Shatas R. A., Singh R. S., and Mitra S. S. // *J. Chem. Phys.* – 1970. – Vol. 52. – P. 538.
- 91 Wardle M.G., Goss J.P., and Briddon P.R. First-Principles Study of the Diffusion of Hydrogen in ZnO // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – Vol. 96, №20. – P. 205504-205508.
- 92 Herklotz F., Lavrov E.V., and Weber J. On diffusion of Cu in ZnO. *Physica B.* – 2009. – Vol. 404. – P. 4349-4353.
- 93 Gorelkinskii Y.V. and Watkins G.D. Defect produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation at 4.2 K: Study by optical detection of electron paramagnetic resonance // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 69, №11. - P.115212-115216
- 94 Janotti A. and Van de Walle C.G. Native point defect in ZnO // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 76, № 16. – P.165202-165224.
- 95 Halliburton L.E., Giles N.C., Garces N. Y., Guo M., Xu C., Bai L., and Boatner L. A. Production of native donors in ZnO by annealing at high temperature in Zn vapor // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 87, №17. – P. 172108.
- 96 Lany S. and Zunger A. Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – Vol. 98, №4. – P. 045501-045506.
- 97 Perdew J. P., Burke K., and Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. Vol. 77, №18. – P. 3865 - 3868.
- 98 Hansen J. B., in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, edited by Ertl G., Knozinger H., and Weitkamp J. – Wiley-VCH, Weinheim, Germany. - 1997. 1856 p.
- 99 Haberrecker K. et al. The ZnO Crystal as sensitive and selective detector for atomic hydrogen beams // *Nucl. Instrum. Methods.* – 1967. – Vol. 57. – P. 22-28.
- 100 Meyer B. and Marx D. Density functional study of structure and stability of ZnO surfaces // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 67, №3. – P. 035403-035411.
- 101 Staemmler V. et al., Stabilization of Polar ZnO Surfaces: Validating Microscopic Models by Using CO as a Probe Molecule // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 90, – P 106102.
- 102 Delta 0.5 spectrometer (SPECS, Germany) with a straight-through energy resolution of 1 meV.

- 103 H. Ibach and D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*. – New York: Academic Press 1982. – 366 p.
- 104 S. Mullegger et al. Substrate structure dependence of the growth modes of p–quaterphenyl thin films on gold // *Thin Solid Films*. – 2005. – 484, №1-2. – P. 408-414.
- 105 T. Becker et al. Adsorption dynamics of CO on the polar surfaces of ZnO // *J. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 113. – P. 6334.
- 106 K. L. D'Amico, F. R. McFeely, and E. I. Solomon High resolution Electron Energy Loss Vibrational Studies of CO Coordination to the (10-10) Surface of ZnO // *J. Am. Chem. Soc.* – 1983. – Vol. 105. – P. 6380.
- 107 G. Blyholder Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide // *J. Phys. Chem.* – 1964. – Vol. 68. – P. 2772-2777.
- 108 Y. Wang, B. Meyer, X. Yin, M. Kunat, D. Langenberg, F. Traeger, A. Birkner, and Ch. Woll Hydrogen Induced Metallicity on the ZnO (10-10) Surface // *Phys. Rev. Lett.* -2005. – Vol. 95, №266104. – P 1-4.
- 109 Dovesi R, Saunders V R, Roetti C, Orlando R, Zicovich-Wilson C M, Pascale F, Civalleri B, Doll K, Harrison N M, Bush I J, D'Arco P, and Llunell M 2009 CRYSTAL09 User's Manual University of Torino, Italy. URL: <http://www.crystal.unito.it>
- 110 Causa M, Zupan A, Civalleri B Crgraph – 2003. – University of Turin. – 2003. – P. 223.
- 111 Fock V. A. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems // *Z Phys.* – 1930. – Vol. 61. – P. 126-148.
- 112 Hartree D. R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field *Proc. Camb. Phil. Soc. Math. Phys. Sci.*, 1928, 24, 328.
- 113 Slater J C Note on Hertree's Method // *Phys. Rev.* – 1930. – Vol. 35. – P. 210.
- 114 Bloch F. Bloch theorem // *Z Phys.* – 1928. – Vol. 52. – P. 555-600
- 115 Эварестов Р. А.: Квантово-химические методы в теории твердого тела. – Изд. Ленинградского Ун-та. – 1982. – 280 стр.
- 116 Эварестов Р. А., Смирнов В. П.: Методы теории групп в квантовой химии твердого тела. – Изд. Ленинградского Ун-та. – 1987. – 375 стр.
- 117 Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* – 1976. – Vol. 13. – P. 5188.
- 118 Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. B.* – 1964. – Vol. 136. – P. 864.
- 119 Kohn W., Sham L. J. Self Consistent Equations Including Exchange and Correlations effects // *Phys. Rev. A.* – 1965. – Vol. 140. – P. 1133.
- 120 Кон В.: Электронная структура вещества — волновые функции и функционалы плотности // *Успехи физ. Наук.* – 2002. – Т.172. – 336 стр.
- 121 Riseborough P S *Condensed Matter Physics*. – Department of Mathematics. – Temple University, Philadelphia. – 2004. – 471 p.
- 122 Dirac P. A. M Note on exchange phenomena in the Thomas atom // *Proc. Cambridge Phil Soc.* – 1930. – Vol. 26. – P. 376.

- 123 Von Barth U., Hedin L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case // J. Phys. C Solid State Phys. – 1972. – Vol. 5. – P. 1629.
- 124 Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // Canadian J. Phys. – 1980. – Vol. 58. – P. 1200-1211
- 125 Perdew J. P., Zunger A. Self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems // Phys. Rev. B. – 1981. – Vol. 23. – P. 5048-5078.
- 126 Perdew J. P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 45. – P. 13244.
- 127 Perdew J. P. Density functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. B. – 1986. – Vol. 33. - P 8822.
- 128 Perdew J. P.: Unified Theory of Exchange and Correlation beyond the Local Density Approximation. In: Electronic structure of solids '91, eds. P. Ziesche and H. Eschrig. Akademik Verlag, Berlin, 1991, p. 110.
- 129 Becke A. D. Density-functional exchange energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. – 1988. – Vol. 38. – P. 3098.
- 130 Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – P. 5648.
- 131 Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865.
- 132 Lee C, Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37. – P. 785.
- 133 Becke A. D. Correlation energy of an inhomogeneous electron gas: A coordinate-space model // J. Chem. Phys. – 1988. – Vol. 88. – P. 1053.
- 134 Savin A. A combined density functional and configuration interaction method // Int. J. Quantum Chem. – 1988. – Vol. S22. – P. 59.
- 135 Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. – Мир. – 1978. – 664 стр.
- 136 Сизова О. В., Панин А. И Неэмпирические расчеты молекул. – Изд. С.-Петербургского Ун-та, Санкт-Петербург. – 2002.
- 137 Барановский В. И., Братцев В. Ф., Панин А. И., Третьяк В. М.: Методы расчета электронной структуры атомов и молекул. Изд. Ленинградского Ун-та. – 1976. – 129 стр.
- 138 Hehre D. J., Radom L., Schleyer P. v. R., Pople J. A.: Ab initio molecular orbital theory. – Wiley, New York. – 1986. – p. 548
- 139 Saunders V. R., Dovesi R., Roetti C, Orlando R., Zicovich-Wilson C. M., Harrison N. M., Doll K., Civalleri B., Bush I. J., D'Arco Ph., Llunell M.: CRYSTAL2003. User's Manual. University of Turin, Torino, 2003
- 140 Feller D., Schuchardt K. EMSL Gaussian Basis Set Order Form, – Environmental and Molecular Sciences Laboratory. – 2003
- 141 Hay P. J., Wadt W. R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg // J. Chem. Phys. – 1985. – Vol. 82. – P. 270-284

- 142 Hay P. J., Wadt W. R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals // *J. Chem. Phys.* – 1985. – Vol. 82. – P. 299
- 143 Durand, P.; Barthelat, J. C: *Theoret. Chim. Acta*, 1975, 38, 283.
- 144 Stoll H., Igel-Mann G., Preuss H. *Arbeitsbericht 27 des Instituts für Theoretische Chemie.* – Universität Stuttgart. –1990.
- 145 Pisani C. *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials. Lecture Notes in Chemistry.* – Springer Verlag. – 1996. – Vol. 67. – 332 p.
- 146 Saunders V. R., Freyria-Fava C, Dovesi R., Salasco L., Roetti C On the electrostatic potential in crystalline systems where the charge density is expanded in Gaussian Functions // *Mol. Phys.* – 1992. – Vol. 77. – P. 629-665.
- 147 Evarestov R. A., Veryazov V. A. Quantum-Chemical Definition of the atomic valence in molecules and crystals // *Theoret. Chim. Acta.* – 1991. – Vol. 81. – P. 95-103.
- 148 Верязов В. А., Леко А. В., Эварестов Р. А. Локальные характеристики электронной структуры кристалла в методе Хартри–Фока // *Физика твердого тела.* – 1999. – Vol. 41. – P. 1407-1411.
- 149 Эварестов Р. А., Усвят Д. Е., Смирнов В. П. Полный учет симметрии при построении функций Ваннье: химическая связь в кристаллах MgO и TiO₂ // *Физика тверд. Тела.* – 2003. - Т 45. – С. 1972- 1981
- 150 Zicovich-Wilson C, Dovesi R., Saunders V. A general method to obtain well localized Wannier functions for composite energy bands in LCAO periodic calculations // *J. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 115. – P. 9708-9718.
- 151 Pisani C Local techniques for the *ab initio* quantum-mechanical description of the chemical properties of crystalline materials // *J. Mol Structure (Theochem).* – 2003. – Vol. 621. – P. 141-147.
- 152 Шуп Т. Решение инженерных задач на ЭВМ. – Мир. – 1982. – 240 стр.
- 153 Press W. H., Flannery B. P., Teukolsky S. A., Vetterling W. T.: *Numerical Recipes.* Cambridge University Press, London, N.Y., 1986.
- 154 Schlegel H B Optimization of equilibrium geometries and transition structures // *J. Comp. Chem.* – 1982. – Vol. 3. – P. 214-218.
- 155 Reynolds D C, Look D C, Jogai B, Litton C W, Cantwell G and Harsch W C Valence-band ordering in ZnO // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 60, №4. – P. 2340 - 2344
- 156 Catlow C R A, French S A, Sokol A A, Al-Sunadi A A and Woodley S M Zinc Oxide: A case study in contemporary Computational Solid State Chemistry // *J. Comp. Chem.* – 2008. – Vol. 29. – P. 2234-2249
- 157 King P D C and Veal T D Conductivity in transparent oxide semiconductors // *J. Phys.: Cond. Matt.* – 2011. – Vol. 23. – P. 334214
- 158 McCluskey M D and Jokela S J Defects in ZnO // *J. Appl. Phys.* – 2009 – Vol. 106. – P. 071101(1-13)

- 159 Spencer M J S Gas sensing applications of 1D-nanostructured zinc oxide: Insights from density functional theory calculations // *Progr. Mater. Sci.* – 2012. – Vol. 57. – P. 437-486
- 160 Zhang Q, Dandeneau C S, Zhou X and Cao G ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells // *Adv. Mater.* – 2009. – Vol. 21. – P. 4087-4108
- 161 Look D C, Farlow G C, Reunchan P, Limpijumnong P S, Zhang S B and Nordlund K Evidence for Native-Defect Donors in *n*-Type ZnO // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – Vol. 95. – P. 225502
- 162 K. Ip et al. Hydrogen incorporation, diffusivity and evolution in bulk ZnO // *Solid-State Electronics.* – 2003. – Vol. 47. – P. 2255–2259
- 163 Powell M. J. D. *Numerical Methods for Non Linear Algebraic Equations*; Gordon and Breach: London. – 1970.
- 164 Oba F, Togo A, Tanaka I, Paier J and Kresse G Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 77. – P. 245202(1-6)
- 165 Gallino F, Pacchioni G and 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)
- 166 Albertsson J, Abrahams S C and Kvik A Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in ZnO // *Acta Crystallogr. B.* – 1989. – Vol. 45. – P. 34-40
- 167 Jaffe J E and Hess A C Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 48, №11. – P. 7903 – 7909
- 168 Gatti C, Saunders V R and 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
- 169 Kotomin E A, Mastrikov Yu, Heifets E, Maier 2008 Adsorption of atomic and molecular oxygen on the LaMnO₃(001) surface: ab initio supercell calculations and thermodynamics // *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – Vol. 10. – P. 4644 – 4649
- 170 Na S H and Park C H First-Principles Study of the Surface of Wurtzite ZnO and ZnS - Implications for Nanostructure Formation // *Journal of the Korean Physical Society.* – 2009. – Vol. 54, №2. – P. 867- 872
- 171 Marana N L V, Longo M, Longo E, Martins J B L and. Sambrano J R J Electronic and Structural properties of the (10-10) and (11-20) ZnO surfaces // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – Vol. 112. – P. 8958 – 8963
- 172 Woll Ch The chemistry and physics of zinc oxide surfaces // *Progr. Surf. Sci.* – 2007. – Vol. 82, №2-3. – P. 55-120
- 173 Siao Y I, Liu P L and Wu Y T Ab initio study of Atomic Hydrogen on ZnO Surfaces // *Appl. Phys. Express.* – 2011. – Vol. 4, № 125601. – P. 1-3