

ISSN 2616-6836

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің

ХАБАРШЫСЫ

BULLETIN
of the L.N. Gumilyov Eurasian
National University

ВЕСТНИК
Евразийского национального
университета имени Л.Н. Гумилева

ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ сериясы

PHYSICS. ASTRONOMY Series

Серия **ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ**

№2(123)/2018

1995 жылдан бастап шығады

Founded in 1995

Издается с 1995 года

Жылына 4 рет шығады

Published 4 times a year

Выходит 4 раза в год

Астана, 2018
Astana, 2018

Бас редакторы
ф.-м.ғ. докторы
А.Қ. Арынгазин (Қазақстан)

Бас редактордың орынбасары

А.Т. Ақылбеков, ф.-м.ғ.д., профессор
(Қазақстан)

Редакция алқасы

Алдонгаров А.А.	PhD (Қазақстан)
Балапанов М.Х.	ф.-м.ғ.д., проф. (Ресей)
Бахтизин Р.З.	ф.-м.ғ.д., проф. (Ресей)
Гиниятова Ш.Г.	ф.-м.ғ.к. (Қазақстан)
Даулетбекова А.Қ.	ф.-м.ғ.к. (Қазақстан)
Ержанов Қ.К.	ф.-м.ғ.к., PhD (Қазақстан)
Жұмаділов Қ.Ш.	PhD (Қазақстан)
Здоровец М.	ф.-м.ғ.к. (Қазақстан)
Қадыржанов Қ.К.	ф.-м.ғ.д., проф. (Қазақстан)
Кайнарбай А.Ж.	ф.-м.ғ.к. (Қазақстан)
Кутербеков Қ.А.	ф.-м.ғ.д., проф. (Қазақстан)
Лушик А.Ч.	ф.-м.ғ.д., проф. (Эстония)
Морзабаев А.К.	ф.-м.ғ.к. (Қазақстан)
Мырзақұлов Р.Қ.	ф.-м.ғ.д., проф. (Қазақстан)
Нұрахметов Т.Н.	ф.-м.ғ.д., проф. (Қазақстан)
Сауытбеков С.С.	ф.-м.ғ.д., проф. (Қазақстан)
Тлеукенов С.К.	ф.-м.ғ.д., проф. (Қазақстан)
Усеинов А.Б.	PhD (Қазақстан)

Редакцияның мекенжайы: 010008, Қазақстан, Астана қ., Сатпаев к-сі, 2, 408 б.
Тел.: (7172) 709-500 (ішкі 31-428)
E-mail: vest_phys@enu.kz

Жауапты хатшы, компьютерде беттеген:
А. Нұрболат

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің хабаршысы.
ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ сериясы

Меншіктенуші: ҚР БжҒМ "Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті" ШЖҚ РМК
Мерзімділігі: жылына 4 рет.

Қазақстан Республикасының Ақпарат және коммуникациялар министрлігімен
тіркелген. 27.03.2018ж. №16999-ж тіркеу куәлігі.

Тиражы: 20 дана

Типографияның мекенжайы: 010008, Қазақстан, Астана қ., Қажымұқан к-сі, 12/1,
тел.: (7172)709-500 (ішкі 31-428)

Editor-in-Chief
Doctor of Phys.-Math. Sciences
A.K. Aryngazin (Kazakhstan)

Deputy Editor-in-Chief

A.T. Akilbekov, Doctor of Phys.-Math. Sciences,
prof. (Kazakhstan)

Editorial board

Aldongarov A.A.	PhD (Kazakhstan)
Balapanov M.Kh.	Doctor of Phys.-Math. Sciences, prof. (Russia)
Bakhtizin R.Z.	Doctor of Phys.-Math. Sciences, prof. (Russia)
Dauletbekova A.K.	Candidate of Phys.-Math. Sciences, PhD (Kazakhstan)
Giniyatova Sh.G.	Candidate of Phys.-Math. Sciences (Kazakhstan)
Kadyrzhanov K.K.	Doctor of Phys.-Math. Sciences, prof. (Kazakhstan)
Kainarbay A.Zh.	Candidate of Phys.-Math. Sciences (Kazakhstan)
Kuterbekov K.A.	Doctor of Phys.-Math. Sciences, prof. (Kazakhstan)
Lushchik A.	Doctor of Phys.-Math. Sciences, prof. (Estonia)
Morzabayev A.K.	Candidate of Phys.-Math. Sciences (Kazakhstan)
Myrzakulov R.K.	Doctor of Phys.-Math. Sciences, prof. (Kazakhstan)
Nurakhmetov T.N.	Doctor of Phys.-Math. Sciences, prof. (Kazakhstan)
Sautbekov S.S.	Doctor of Phys.-Math. Sciences, prof. (Kazakhstan)
Tleukenov S.K.	Doctor of Phys.-Math. Sciences, prof. (Kazakhstan)
Useinov A.B.	PhD (Kazakhstan)
Yerzhanov K.K.	Candidate of Phys.-Math. Sciences, PhD(Kazakhstan)
Zdorovets M.	Candidate of Phys.-Math. Sciences (Kazakhstan)
Zhumadilov K.Sh.	PhD (Kazakhstan)

Editorial address: 2, Satpayev str., of.408, Astana, Kazakhstan, 010008
Tel.: (7172) 709-500 (ext. 31-428)
E-mail: vest_phys@enu.kz

Responsible secretary, computer layout:
A.Nurbolat

Bulletin of the L.N. Gumilyov Eurasian National University.
PHYSICS. ASTRONOMY Series

Owner: Republican State Enterprise in the capacity of economic conduct "L.N. Gumilyov Eurasian National University"

Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan

Periodicity: 4 times a year

Registered by the Ministry of Information and Communication of the Republic of Kazakhstan.

Registration certificate №16999-ж from 27.03.2018.

Circulation: 20 copies

Address of printing house: 12/1 Kazhimukan str., Astana, Kazakhstan 010008;

tel.: (7172) 709-500 (ext. 31-428)

Главный редактор
доктор ф.-м.н.
А.К. Арынгазин (Казахстан)

Зам. главного редактора

А.Т. Акилбеков, доктор ф.-м.н.
профессор (Казахстан)

Редакционная коллегия

Алдонгаров А.А.	PhD (Казахстан)
Балапанов М.Х.	ф.-м.н., проф. (Россия)
Бахтизин Р.З.	ф.-м.н., проф. (Россия)
Гиниятова Ш.Г.	кандидат ф.-м.н. (Казахстан)
Даулетбекова А.К.	кандидат ф.-м.н., PhD (Казахстан)
Ержанов К.К.	кандидат ф.-м.н., PhD (Казахстан)
Жумадилов К.Ш.	доктор PhD (Казахстан)
Здоровец М.	к.ф.-м.н. (Казахстан)
Кадыржанов К.К.	ф.-м.н., проф. (Казахстан)
Кайнарбай А.Ж.	кандидат ф.-м.н. (Казахстан)
Кутербеков К.А.	доктор ф.-м.н., проф. (Казахстан)
Лущик А.Ч.	ф.-м.н., проф. (Эстония)
Морзабаев А.К.	кандидат ф.-м.н. (Казахстан)
Мырзакулов Р.К.	доктор ф.-м.н., проф. (Казахстан)
Нурахметов Т.Н.	доктор ф.-м.н., проф. (Казахстан)
Сауытбеков С.С.	доктор ф.-м.н., проф. (Казахстан)
Тлеукенов С.К.	доктор ф.-м.н., проф. (Казахстан)
Усеинов А.Б.	PhD (Казахстан)

Адрес редакции: 010008, Казахстан, г. Астана, ул. Сатпаева, 2, каб. 408
Тел.: (7172) 709-500 (вн. 31-428)
E-mail: vest_phys@enu.kz

Ответственный секретарь, компьютерная верстка:
А. Нурболат

Вестник Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева.
Серия ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ

Собственник РГП на ПХВ "Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева" МОН РК

Периодичность: 4 раза в год

Зарегистрирован Министерством информации и коммуникаций Республики Казахстан.

Регистрационное свидетельство №16999-ж от 27.03.2018г.

Тираж: 20 экземпляров

Адрес типографии: 010008, Казахстан, г. Астана, ул. Кажимукана, 12/1,
тел.: (7172)709-500 (вн. 31-428)

Л.Н. ГУМИЛЕВ АТЫНДАҒЫ ЕУРАЗИЯ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ сериясы

№2(123)/2018

МАЗМҰНЫ

ФИЗИКА

<i>Амангелді Н., Темербаев А.А., Аймаганбетов А.С., Мәуей Б., Көк Е., Ергалиұлы Ғ., Ақылбекова А.А., Жұмасейіт А.Ғ.</i> Ядролық физика эксперименттеріне жұқа қатты мақсаттарды қабылдау және қолдану	8
<i>Амангелді С.О., Корольков И.В., Здоровец М.В.</i> Мембраналық дистилляция процесіне арналған тректі мембраналарды кремний нанобөлшектерімен түрлендіру	15
<i>Жұмадилов Қ.Ш., Абышев Б.К., Оразалина И.С., Иса Ж.Қ.</i> Тіс эмалін ЭПР әдісімен зерттеу арқылы уранөндіруші кәсіпорын қызметкерлерінің ішкі альфа-сәулелену дозасын бағалау	21
<i>Ыбыраев Н.С., Усеинов А.Б., Ақылбеков А.Т., Здоровец М.В., Оралбеков Н.Б., Дукенов А.Б.</i> CRYSTAL бағдарламасын қолдана отырып ZnO-дағы зарядталған дефектілерді <i>ab-initio</i> есептеулер	27
<i>Ыбыраев Н.С., Усеинов А.Б., Ақылбеков А.Т., Здоровец М.В., Дукенов А., Оралбеков Н.Б.</i> ZnO кристалдарындағы акцепторлық қоспалардың зарядты өтілу деңгейлері. Бірінші қағидалардан есептеулер.	33
<i>Саттинова З.К., Жапбасбаев У.К., Рамазанова Г.И., Асылбеков Б.К., Омирбаева А.О.</i> Бериллий тотығы ұнтағы мен шликерлік құю әдісімен бериллий керамикасын алудың технологиялық ерекшеліктері	41
<i>Тогабаев Е.Т., Өтепбергенова Л.М., Молдабаева Г.Н.</i> Минералданған суды тұссыздандырудың технологиялық сұлбасын өңдеу және қондырғының инженерлік есебінің материалдық балансын құрастыру	50

BULLETIN OF L.N. GUMILYOV EURASIAN NATIONAL UNIVERSITY. PHYSICS.
ASTRONOMY SERIES

№2(123)/2018

CONTENTS

PHYSICS	
<i>Amangeldi N., Temerbayev A.A., Aimagambetov A.S., Mauey B., Kok Ye., Yergaliuly G., Akylbekova A.A., Zhumasseit A.G</i> Producing and application of thin solid targets for nuclear physics experiments	8
<i>Amangeldi S.O., Korolkov I.V., Zdorovets M.V.</i> Modification of Track Membranes by Silicon Nanoparticles for Membrane Distillation	15
<i>Zhumadilov K.Sh., Abyshov B.K., Orazalina I.S., Isa Zh.K.</i> Estimates of doses of internal alpha-irradiation of uranium mining enterprise personnel by using EPR spectroscopy of tooth enamel	21
<i>Ybyraev N.S., Usseinov A.B., Akilbekov A.T., Zdorovets M.V., Oralbekov N.B., Dukenov A.B.</i> Ab-initio calculation of charged defects in ZnO using the program CRYSTAL	27
<i>Ybyrayev N.S., Usseinov A.B., Akylbekov A.T., Zdorovets M.V., Dukenov A.B., Oralbekov N.B.</i> Levels of the charge transition of acceptor impurities in ZnO crystals. Calculations from the first principles.	33
<i>Sattinova Z.K., Zhapbasbaev U.K., Ramazanova G.I., Asilbekov B.K., Omirbayeva A.O.</i> Technological peculiarities of obtaining of powders BeO and beryllium ceramics by method of casting slurry	41
<i>Togabayev E.T., Utepbergenova L.M., Moldabayeva G.N.</i> Development of technological desalination schememineralized water and material balance for engineering calculation of the installation	50

ВЕСТНИК ЕВРАЗИЙСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИМЕНИ Л.Н.ГУМИЛЕВА. Серия ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ

№2(123)/2018

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА	
<i>Амангелді Н., Темербаев А.А., Аймаганбетов А.С., Мәуей Б., Көк Е., Ергалиұлы Ғ., Ақылбекова А.А., Жұмасейіт А.Ғ.</i> Получение и применение тонких твердотельных мишеней для ядерно-физических экспериментов	8
<i>Амангелди С.О., Корольков И.В., Здоровец М.В.</i> Модификация трековых мембран наночастицами кремния для мембранной дистилляции	15
<i>Жумадилов К.Ш., Абышев Б.К., Оразалина И.С., Иса Ж.К.</i> Оценки доз внутреннего альфа-облучения персонала уранодобывающего предприятия по эмали зубов методом ЭПР спектроскопии	21
<i>Ыбыраев Н.С., Усеинов А.Б., Ақылбеков А.Т., Здоровец М.В., Оралбеков Н.Б., Дукенов А.Б.</i> Ab-initio вычисления заряженных дефектов в ZnO с использованием программы CRYSTAL	27
<i>Ыбыраев Н.С., Усеинов А.Б., Ақылбеков А.Т., Здоровец М.В., Дукенов А.Б., Оралбеков Н.Б.</i> Уровни зарядового перехода акцепторных примесей в кристаллах ZnO. Расчеты из первых принципов	33
<i>Саттинова З.К., Жапбасбаев У.К., Рамазанова Г.И., Асылбеков Б.К., Омирбаева А.О.</i> Технологические особенности получения BeO и бериллиевой керамики методом шликерного литья	41
<i>Тогабаев Е.Т., Утепбергенова Л.М., Молдабаева Г.Н.</i> Разработка технологической схемы обессоливания минерализованных вод и составление материального баланса для инженерного расчета установки	50

Н.С. Ыбыраев¹, А.Б. Усеинов^{1,2}, А.Т. Акылбеков¹, М.В. Здоровец², А.Б. Дукенов¹, Н.Б. Оралбеков¹

¹ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

² Астанинский филиал Института ядерной физики, Астана, Казахстан

³ Институт физики твердого тела, Рига, Латвия

(E-mail: ybyraevn@mail.ru, useinov_85@mail.ru, akilbek_ata@mail.ru, zdorovets_mv@enu.kz, adletd95@mail.ru, nurastana96@mail.ru)

Уровни зарядового перехода акцепторных примесей в кристаллах ZnO. Расчеты из первых принципов

Аннотация: в работе проведены *ab-initio* расчеты уровней перехода зарядового состояния примесных дефектов азота и фосфора в оксиде цинка в приближении линейных комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) с использованием программы CRYSTAL09. Показано, что при высокой концентрации дефектов (близком расположении дефектов) наблюдается недооценка энергии образования в связи со значительной делокализацией заряда в ячейке кристалла. Включение коррекции смещения и дефект-дефектного взаимодействия улучшают показания в сравнении с энергией образования в большой суперячейке. Полученные прямым методом расчета оптические уровни перехода подтверждают экспериментальное наблюдение: примесные дефекты азота и фосфора являются глубокими акцепторными центрами и имеют высокую энергию образования в заряженном состоянии и, таким образом, не являются эффективным источником дырочного заряда. Полученные результаты лежат в хорошем согласии с предыдущими теоретическими работами, в которых использовались другие методики вычисления и способны качественно описывать энергетические характеристики дефектов.

Ключевые слова: ячейка кристалла, дырочный заряд, атомные орбитали, заряженный дефект, уровень перехода зарядового состояния.

1. Введение. В последние годы стало возможным достаточно точно рассчитывать энергии образования дефектов в кристаллических твердых телах с использованием *ab-initio*-методологий. Хотя расчет незаряженных дефектов относительно простой, расчет заряженных дефектов имеет более сложный характер [1]. В данной работе мы представляем результаты расчетов оптических уровней перехода зарядового состояния примесных дефектов в оксиде цинка с учетом включения коррекции для их энергии образования: энергии «смещения» и дефект-дефектного взаимодействия. Полное описание способов коррекции полной энергии системы можно найти в работе [2]. Используемые подходы могут быть применены и в других программах, выполняющие неэмпирические расчеты.

Наши вычисления выполнены на примере системы оксида цинка с внедренными одиночными заряженными атомами азота (N) и фосфора (P) (рис.1). Данные примеры были выбраны неслучайно, так как сегодня внедрение акцепторных примесей и получение эффективного полупроводника p-типа представляет большой научный интерес, поскольку такой материал потенциально может использоваться в оптоэлектронике, к примеру, как p-электрод светодиода.

2. Постановка задачи и формализм расчетов.

2.1 Модель и детали расчета. Для моделирования была построена модель периодической суперячейки оксида цинка, состоящей из 32, 72, 108, 192, 300 и 400 атомов и содержащей примесный дефект, замещающий регулярный атом кислорода в решетке (рис.1). Чтобы изолировать чисто электростатические эффекты, расчеты выполнялись без оптимизации геометрии. Все вычисления выполнены в программе CRYSTAL [3] в приближении линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО). Эта программа вычисляет электронную структуру кристаллических систем с использованием методов Хартри-Фока, функционала плотности (DFT) и различных гибридных аппроксимаций в сочетании с базисом (набором) локальных гауссовских функций для периодических (3D, 2D) и точечных (1D) систем.

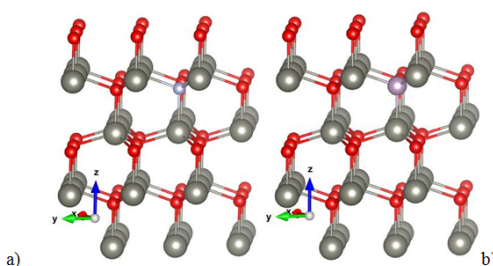


Рисунок 1 – Геометрические модели суперрешечек с внедренными примесными атомами а) азота и б) фосфора в позиции атома кислорода.

Для описания атомных орбиталей атомов кристалла ZnOи абсорбируемых примесей были выбраны следующие полноэлектронные базисные наборы функций типа Гаусса: 8-411d1G для атома кислорода и 86-411d31G для атома цинка [4], 7-311G [5] для атома азота, и TZVP [6] для атома P. Для достижения высокой точности самосогласования по кулоновскому перекрыванию, кулоновскому проникновению, обменному перекрытию, первому обменному псевдоперекрыванию, и второму обменному псевдоперекрыванию были выбраны достаточно малые пределы сходимости 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-14} , соответственно. Эффективные заряды атомов были рассчитаны с помощью анализа заселенности Малликена [7].

В работе использован гибридный обменно-корреляционный функционал PBE0 [8]. Как было показано ранее, этот функционал обеспечивает надежное описание геометрической, электронной структуры и энергетике в широком спектре материалов [9,10]. В частности, гибридные функционалы, такие как PBE0, обеспечивают гораздо лучшее предсказание запрещенной зоны полупроводников, чем приближение локальной плотности или обобщенных градиентных функционалов DFT.

2.2 Энергия образования дефектов и уровни зарядового перехода.

Энергия образования дефекта D с зарядом q в системе X определяется как

$$E_f = E_{tot}(D, q) - E_{tot}(X) + \sum_i n_i \mu_i + q(E_F - E_V) \quad (1)$$

Где $E_{tot}(D, q)$ и $E_{tot}(X)$ - полные энергии системы с дефектом и без него. n_i представляет число атомов элемента i , которые удаляются из системы при образовании дефекта (отрицательное значение для n_i означает добавление атомов). μ_i - химический потенциал элемента i , он представляет собой энергию атомов, которые удаляются (или добавляются) в систему, когда образуется дефект. Четвертый член $q(E_F - E_V)$ представляет собой изменение электронной энергии за счет обменного взаимодействия. $E_F - E_V$ - энергия Ферми относительно максимума валентной зоны бездефектной системы. В расчетах мы использовали высокий химический потенциал легирующей примеси, используя молекулярные комплексы N_2 и P_4 в качестве источников легирующей примеси.

Для определения уровней перехода зарядового состояния для различных дефектов мы использовали приближение Лани и Зангера [11], основанные на предыдущих исследованиях Шерца и Шеффлера [12]. Уровень перехода зарядового состояния есть значение энергии Ферми, при котором энергия образования заряженного дефекта равна энергии образования нейтрального дефекта.

$$E_{tot}(D, q) - E_{tot}(X) + \sum_i n_i \mu_i + q \left(\varepsilon \left(\frac{q}{q'} \right) - E_V \right) = E_{tot}(D, q') - E_{tot}(X) + \sum_i n_i \mu_i + q' \left(\varepsilon \left(\frac{q}{q'} \right) - E_V \right) \quad (2)$$

Откуда:

$$\varepsilon \left(\frac{q}{q'} \right) = \frac{E_{D, q'} - E_{D, q}}{q - q' - E_V} \quad (3)$$

За нулевую энергию устанавливается вершина валентной зоны, $E_V = 0$. Мы рассмотрели случаи, когда в систему добавляется электронный заряд, т.е. состояние q' отвечает состоянию на $1e$ больше ($q+1e$): это отвечает переходу из нейтрального состояния в отрицательно заряженное состояние, ε (0/-1).

Однако в такой постановке задачи имеется проблема расчета полной энергии заряженной системы, входящей в выражение 3 – полная энергия заряженной системы не имеет физического смысла, так как взаимодействие должно быть в балансе с фоновым зарядом, которое не учитывается, или нивелируется при расчете. Это взаимодействие затруднительно посчитать простым способом, поэтому необходимо найти способ, чтобы обойти данную проблему. Так, в предыдущих исследованиях дефектов в ZnO с использованием функционала V3LYP [13] для расчета разницы полных энергий использовалась разница в собственных одночастичных значениях энергии. Следующим шагом стало применение теоремы Янака (Janak), согласно которой разница полных энергий, связанная с вертикальными переходами, оценивается по сдвигу собственных значений Кона-Шэма после добавления электронного заряда [14]. В нашей работе мы не применяли подобных схем и попробовали рассчитать прямым способом разницу полных энергий в уравнении 3. Как будет показано ниже, обычный метод расчета дает неплохое согласие с результатами предыдущих работ.

2.3 Коррекция энергии смещения. Следствием использования периодических граничных условий в расчетах электронной структуры является то, что они приводят к условной сходимости кулоновского потенциала. В случае незаряженных систем, потенциал и полная энергия сходятся к хорошо определенным значениям в условиях, впервые описанных Эвальдом [15]. Однако полная энергия заряженной системы может быть рассчитана только до некоторой постоянной смещения [1]. Величина этого смещения зависит от среднего потенциала кристалла. Смещение можно получить, вычислив изменение полной энергии нейтральной системы при удалении электрона из нее. С увеличением размера системы, разница сходится к постоянному значению смещения. По мере того, как размер системы стремится к бесконечности, разница в энергии сходится приблизительно до значения 7.2 эВ. Значение $E_{tot}(D)$ в уравнении 1 включает в себя данное смещение и должно быть скорректировано при вычислении энергии образования дефекта.

2.4 Дефект-дефектное взаимодействие. Полная энергия периодической системы, которая содержит локализованный заряженный дефект, включает в себя дефект-дефектное кулоновское взаимодействие, взаимодействие «дефект – кристаллическая решетка» и взаимодействие «кристаллическая решетка – кристаллическая решетка». Чтобы вычислить энергию образования изолированного дефекта, энергию данных взаимодействий необходимо вычесть из $E_{tot}(D)$. Все три взаимодействия можно аппроксимировать многополюсной коррекцией Макова-Пэйна (Makov-Payne) [16]:

$$\Delta E = \frac{q^2 \alpha_M}{2\varepsilon_r V^{1/3}} + \frac{2\pi q Q}{3\varepsilon_r V} + O(V^{-5/3}) \quad (4)$$

где α_M – зависящая от решетки постоянная Маделунга, ε_r – относительная диэлектрическая постоянная, V – объем ячейки, а Q – квадрупольный момент дефекта.

Первый член в уравнении 2 представляет собой кулоновское дефект-дефектное взаимодействие. Его можно тривиально вычислить с использованием CRYSTAL, поскольку он эквивалентен взаимодействию периодической системы, состоящей из атомов водорода в положениях дефектов, умноженных на q^2/ε_r . Полная энергия взаимодействия сообщается в стандартном выводе расчета CRYSTAL. Величина εr в уравнении 2 может быть получена из экспериментальных результатов или рассчитана непосредственно с использованием CRYSTAL. Второй член в уравнении 2 связан с взаимодействием между дефектами и фоновым зарядом кристаллической решетки. Аналитический расчет второго слагаемого в уравнении 2 не является прямым, поэтому его чаще получают численно. Однако во многих случаях данный терм достаточно мал и им можно пренебречь. Третий член масштабируется как $1/V^{5/3}$ и из-за малости им почти всегда можно пренебречь. В нашей работе исследовано влияние включения только первого члена в вычисление энергии дефектов.

3. Результаты и их анализ. На рисунке 2 представлены зависимости энергии образования примесных атомов в позиции атома кислорода от энергии Ферми в условиях высокого химического потенциала атомов цинка. Как видно, энергия Ферми, при котором происходит переход зарядового состояния дефекта из нейтрального в отрицательное состояние равна 2.01 эВ и 2.16 эВ для атомов азота и фосфора, соответственно. Полученные численные значения энергии перехода зарядового состояния хорошо согласуются с предыдущими исследованиями. Так в работе [17] термодинамический переход $\varepsilon(0/-)$ для азота составил 2.1 эВ, а в другом исследовании [18] 1.8 эВ. В недавнем исследовании с функционалом B3LYP [19] оптический переход составил 2.16, в то время как термодинамический 1.47 эВ.

Нами также было показано, что положительный заряд NO локализован вдоль химической связи, параллельной оси c ($N_{O\parallel}$) и является наиболее устойчивой конфигурацией, чем для распределения перпендикулярно оси c (рис.3). Аналогичный результат был получен в работе [20], где показано, что $N_{O\parallel}$ конфигурация на 45 мэВ меньше по энергии, чем конфигурация с горизонтальным распределением положительного заряда перпендикулярно оси c ($N_{O\perp}$). Данный результат лежит в хорошем согласии с результатами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [21] и говорит о высокой надежности описания электронных свойств этих дефектов с помощью гибридных функционалов. Похожая тенденция наблюдается и для атома фосфора ($P_{O\parallel}$), однако это не согласуется результатами работы [20], где сообщается совершенно противоположная картина – дырочный заряд распределен перпендикулярно оси c . К сожалению инструментарий программы не позволяет проверить энергетическую выгодность электронного распределения. Возможно, расхождения между нашими результатами и результатами [20] для атома фосфора возникают из-за малости кристаллической суперячейки (72 атома) и не полном распределении заряда внутри нее. Еще одним фактором расхождения является то, что в [20] для химического потенциала примесного атома фосфора использовался потенциал молекулы P_4O_{10} , в то время как в нашей работе используется потенциал кристаллита P_4 .

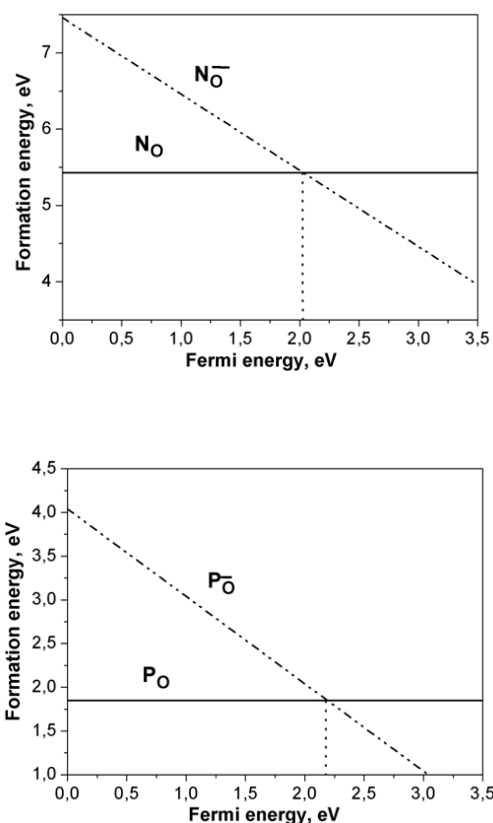


Рисунок 2 – Энергия образования дефектов (а) азота (б) фосфора как функция энергии Ферми, рассчитанная с функционалом PBE0.

Хотя и предполагалось, что примеси V группы являются хорошим источником дырочного заряда, они вряд ли являются таковыми. Для обоих дефектов наблюдается высокая энергия образования в отрицательно заряженном состоянии, особенно для энергии Ферми вблизи вершины валентной зоны. Даже если добиться стабилизации данных дефектов, оптические уровни перехода зарядового состояния будут лежать высоко от вершины валентной зоны, делая их, тем самым, экстремально глубокими акцепторами. Последнее положение исключает примеси азота и фосфора, занимающие позицию кислородной вакансии, как эффективный источник дырочного заряда.

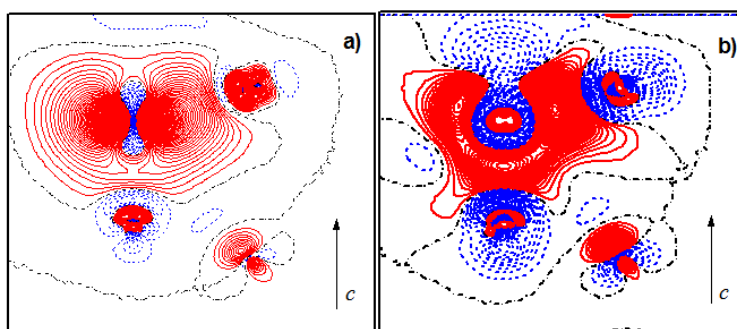


Рисунок 3. Карты разностной электронной плотности $\Delta \rho$ (полная плотность системы минус сумма плотностей подложки и адсорбата) для (a) атома азота и (b) атома фосфора. Сплошные (красные) и пунктирные (синие) изолинии соответствуют положительной (избыточной) и отрицательной (дефицитной) электронной плотности, соответственно. Инкремент изолиний составляет $0.001e$ в интервале от -0.1 до $0.1e$.

4. Заключение. В работе проведены обширные вычисления из первых принципов оптических уровней перехода зарядового состояния для примесных атомов азота и фосфора с использованием гибридного функционала плотности. Благодаря введению коррекции «смещения» и дефект-дефектного взаимодействия, мы смогли достаточно точно рассчитать энергию образования заряженных дефектов замещения в небольшой ячейке, которые затем были использованы в расчете оптических уровней перехода. Оптические уровни перехода зарядового состояния посчитаны прямым способом без использования известных способов подсчета разности полной энергии в формуле 3, а полученные значения уровней хорошо согласуются со значениями из других работ. Примесные центры остаются электрически нейтральными даже при высоких энергиях Ферми (около 2.0-2.1 эВ) в пределах запрещенной зоны, что указывает на высокую энергию связи дырочного заряда на примесном центре, что делает невозможным появление дырочного тока. Конечно, в идеальном случае мы должны рассматривать энергии образования и, следовательно, уровни перехода в полностью релаксированной суперячейке. Но из-за высокой вычислительной стоимости таких вычислений достаточным условием является вычисление энергии образования в большой суперячейке и оценка энергии взаимодействия между заряженными дефектами, чтобы получить энергию образования изолированного дефекта с точностью около 0.1 эВ. Моделирование нейтральных дефектов показало высокую надежность используемых методов в описании электронных свойств и распределении заряда вблизи дефекта. Было показано, что дырочный заряд локализуется вдоль пространственной оси c кристалла, что отлично согласуется с данными ЭПР. Анализ полученных результатов позволил сделать вывод, что примесные дефекты азота и фосфора являются глубокими акцепторными центрами, имеют высокую энергию образования в заряженном состоянии и, таким образом, не являются эффективным источником дырочного заряда.

Список литературы

- 1 de Walle C G V, Neugebauer J. First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides // J. Appl. Phys. - 2004. -V.95. №8. -P.3851.
- 2 Bailey C L, Liborio L, Mallia G, Tomirc S, Harrison N. M. Defect physics of CuGaS₂ // Phys. Rev. B -2010. - V.81. №20. - P.205214.
- 3 Dovesi R, Saunders V R, Roetti R, Orlando R, Zicovich-Wilson C M, Pascale F, Civalieri B, Doll K, Harrison N M, Bush I J, D'Arco P, Llunell M. CRYSTAL14 User's Manual. -M.:University of Torino, Torino, 2014. - 154c.
- 4 Jaffe J E, Hess A C. Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure // Phys. Rev. B.- 1993.- V. 48. №11. - P.7903.
- 5 R. Pandey, J. E. Jaffe, N. M. Harrison. Ab initio study of high pressure phase transition in GaN // J. Phys. Chem. Solids. - 1994. - V.55. -P.1357.
- 6 M.F. Peintinger, D. Vilela Oliveira, T. Bredow. Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations // Journal of Computational Chemistry. - 2012. -V.34. №6. -P. 451-459.
- 7 Mulliken R. S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I // J. Chem. Phys. - 1955. - V.23. №10. - P.1833.
- 8 Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. - 1996. -V.77. №18. - P.3865 - 3868.
- 9 Usseinov A.B., Kotomin E.A., Zhukovskii Yu., Purans J., Akilbekov A. Hydrogen adsorption on the ZnO (1-100) surface: ab initio hybrid density functional linear combination of atomic orbitals calculations // Physica Scripta. - 2014. - V.89. - P. 045801-045809.
- 10 Gryaznov D. et. al. A Comparative Ab Initio Thermodynamic Study of Oxygen Vacancies in ZnO and SrTiO₃: Emphasis on Phonon Contribution // J. Phys. Chem. C. -2013.- V.117. №27. -P.13776-13784.
- 11 LanyS, Zunger A. Assessment of correction methods for the band-gap problem and for finite-size effects in super cell defect calculations: Case studies for ZnO and GaAs // Phys. Rev. B. -2008. -V.78. №23. - P.235104.
- 12 Scherz U, Scheffler M. Semiconductors and Semimetals. -M.:Academic Press, New York.-1993. -38 c.
- 13 Patterson C. H.Role of defects in ferromagnetism in Zn_{1-x}CoxO: A hybrid density-functional study // Phys. Rev. B. - 2006. -V.74. №14. -P.144432.
- 14 Janak J. F. Proof That in Density-Functional Theory // Phys. Rev. B. - 1978. -V.18. №12. -P.7165.
- 15 Ewald P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale // Ann. Phys.- 1921.- V.369. №3.- P.253.
- 16 Makov G, Payne M C. Periodic boundary conditions in ab initio calculations // Phys. Rev. B.- 1995. - V.51. №7. - P.4014.
- 17 Lany S, Zunger A. Generalized Koopmans density functional calculations reveal the deep acceptor state of NO in ZnO // Phys. Rev. B. - 2010. -V.81. №20. -P.205209.
- 18 BoonchunA, Lambrecht W. R. L. Electronic structure of defects and doping in ZnO: Oxygen vacancy and nitrogen doping // Phys. Status Solidi (b). - 2013. -V.250. №10. - P.2091.
- 19 Gallino F., Pacchioni G., Di Valentin C. Transition levels of defect centers in ZnO by hybrid functionals and localized basis set approach // J. Chem. Phys. -2010. -V.133. №14. -P.144512.
- 20 Petretto G, Bruneval F. Comprehensive ab initio study of doping in bulk ZnO with group-V elements [J] // Phys. Rev. Appl. -2014. -V.1. №2. -P.024005.
- 21 Gallino F, Di Valentin C, Pacchioni G, Chiesa M, Giamello E. Nitrogen impurity states in polycrystalline ZnO. A combined EPR and theoretical study // J. Mater. Chem. -2010. - V.20. №4. - P.689.

Н.С. Ыбыраев¹, А.Б. Усеинов^{1,2}, А.Т. Акылбеков¹, М.В. Здоровец², А. Дукунов¹, Н.Б. Оралбеков¹

¹ Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

² Ядролық физика Институтының Астаналық филиалы, Астана, Қазақстан

³ Катты денелер физикасы Институты, Рига, Латвия

ZnO кристалдарындағы акцепторлық қоспалардың зарядты өгілу деңгейлері. Бірінші қағидалардан есептеулер

Аннотация: Жұмыста ab-initio есептеулер CRYSTAL09 бағдарламасын пайдаланып атом орбитальдардың (LCAO) сызықтық комбинациясы жақындаған мырыш оксиді азот және фосфор қоспалық ақауларды мемлекеттік көшу деңгейлерін зарядтау жүзеге асырылады. Ол (ақау жері жақын) ақауларды жоғары концентрациясында кристалды ұяшықта заряд айтарлықтай делокализация байланысты жете қалыптастыру энергиясын байқалады деп көрсетілген. түзету ығысу және ақаусыз ақау көрсеткіштері өзара іс-қимылды бұрап үлкен суперұяшықта энергияны қалыптастыру салыстырғанда жақсартады. Оптикалық көшу деңгейдегі тікелей есептеу арқылы алынған эксперименттік байқау растайды: қоспалық ақаулары азот және фосфор терең акцепторлық орталықтары болып табылады және зарядталған күйде қалыптастыру жоғары энергияға ие және, осылайша, заряд тесігі тиімді көзі болып табылмайды. Нәтижелері есептеу қабілетті басқа да әдістерін қолданылатын және сапалы ақауларды энергетикалық сипаттамаларын сипаттайды алдыңғы теориялық зерттеулер, жақсы келісімде болып табылады.

Түйін сөздер: кристалл ұяшық, тесік заряд, атом орбитальдар, зарядты ақау, мемлекеттік өтпелі кезеңнің заряды.

N.S. Ybyrayev¹, A.B. Usseinov^{1,2}, A.T. Akylbekov¹, M.V. Zdorovets², A.B. Dukunov¹, N.B. Oralbekov¹
¹ L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan ² Astana Branch of the Institute of Nuclear Physics,

Astana, Kazakhstan ³ Institute of Solid State Physics, Riga, Latvia

Levels of the charge transition of acceptor impurities in ZnO crystals. Calculations from the first principles.

Abstract: The ab initio calculations of the charge state transition levels of impurity nitrogen and phosphorus defects in zinc oxide in the linear combination of atomic orbitals (LCAO) using the CRYSTAL09 program are carried out. It is shown that at a high concentration of defects (close to the location of defects), an underestimation of the energy of formation is observed in connection with a significant delocalization of the charge in the crystal cell. The inclusion of bias correction and defect-defective interaction improves the readings in comparison with the formation energy in a large supercell. The optical transition levels obtained by a direct calculation method confirm the experimental observation: impurity defects of nitrogen and phosphorus are deep acceptor centers and have high formation energy in a charged state and, therefore, are not an effective source of a hole charge. The obtained results are in good agreement with the previous theoretical works, in which other calculation methods were used and are capable of qualitatively describing the energy characteristics of the defects.

Keywords: crystal cell, hole charge, atomic orbitals, charged defect, charge state transition level.

References

- 1 de Walle CG V, Neugebauer J. First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides, *J. Appl. Phys.*, **95** (8), 3851 (2004).
- 2 Bailey C L, Liborio L, Mallia G, Tomirc S, Harrison N. M. Defect physics of CuGaS₂, *Phys. Rev. B.*, **81**(20), 205214 (2010).
- 3 Dovesi R, Saunders V R, Roetti R, Orlando R, Zicovich-Wilson C M, Pascale F, Civalleri B, Doll K, Harrison N M, Bush I J, D'Arco P, Llunell M. CRYSTAL14 User's Manual (University of Torino, Torino, 2017).
- 4 Jaffe J E, Hess A C. Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure, *Phys. Rev. B.*, **48**(11), 7903(1993).
- 5 R. Pandey, J. E. Jaffe, N. M. Harrison. Ab initio study of high pressure phase transition in GaN, *J. Phys. Chem. Solids.*, **55**, 1357 (1994).
- 6 M.F. Peintinger, D. Vilela Oliveira, T. Bredow. Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations, *Journal of Computational Chemistry*, **34**(6), 451-459 (2012)
- 7 Mulliken R. S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I, *J.Chem.Phys.*,**23**(10), 1833 (1955).
- 8 Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, **77**(18), 3865 – 3868 (1996).
- 9 Usseinov A.B., Kotomin E.A., Zhukovskii Yu., Purans J., Akilbekov A. Hydrogen adsorption on the ZnO (1-100) surface: ab initio hybrid density functional linear combination of atomic orbitals calculations, *Physica Scripta.*, **89**, 045801-045809 (2014).
- 10 Gryaznov D. et.al. A Comparative Ab Initio Thermodynamic Study of Oxygen Vacancies in ZnO and SrTiO₃: Emphasis on Phonon Contribution, *J. Phys. Chem. C.*,**117**(27), 13776–13784 (2013).
- 11 Lany S, Zunger A. Assessment of correction methods for the band-gap problem and for finite-size effects in supercell defect calculations: Case studies for ZnO and GaAs, *Phys. Rev. B.*, **78**(23), 235104 (2008).
- 12 Scherz U, Scheffler M. *Semiconductors and Semimetals* (Academic Press, New York, 1993).
- 13 Patterson C. H. Role of defects in ferromagnetism in Zn_{1-x}CoxO: A hybrid density-functional study, *Phys. Rev. B.*, **74**(14), 144432 (2006).
- 14 Janak J. F. Proof That in Density-Functional Theory, *Phys. Rev. B.*, **18**(12), 7165 (1978).
- 15 Ewald P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale, *Ann. Phys.*, **369**(3), 253 (1921).
- 16 Makov G, Payne M C. Periodic boundary conditions in ab initio calculations, *Phys. Rev. B.*, **51**(7), 4014 (1995).
- 17 Lany S, Zunger A. Generalized Koopmans density functional calculations reveal the deep acceptor state of NO in ZnO, *Phys. Rev. B.*, **81**(20), 205209 (2010).
- 18 Boonchun A, Lambrecht W. R. L. Electronic structure of defects and doping in ZnO: Oxygen vacancy and nitrogen doping, *Phys. Status Solidi (b)*, **250**(10), 2091 (2013).
- 19 Gallino F., Pacchioni G., Di Valentin C. Transition levels of defect centers in ZnO by hybrid functionals and localized basis set approach, *J. Chem. Phys.*, **133**(14), 144512 (2010).
- 20 Petretto G, Bruneval F. Comprehensive ab initio study of doping in bulk ZnO with group-V elements [J], *Phys. Rev. Appl.*, **1**(2), 024005 (2014).
- 21 Gallino F, Di Valentin C, Pacchioni G, Chiesa M, Giamello E. Nitrogen impurity states in polycrystalline ZnO. A combined EPR and theoretical study, *J. Mater. Chem.*, **20**(4), 689 (2010).

Сведения об авторах:

Ыбыраев Н.С. - магистрант, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева. Сатпаева 6/1, Астана, Казахстан.

Усеинов А.Б. - доктор PhD. Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева. Мунайтпасова 13, Астана, Казахстан.

Акылбеков А.Т. - доктор физико-математических наук, профессор, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева. Мунайтпасова 13, Астана, Казахстан.

Здоровец М.В. - кандидат физико-математических наук, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Проспект Абылай хана., 2/1, «МНИК», Астана, Казахстан.

Дукенов А.Б. - магистрант, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Байтурсынова 33/1, Астана, Казахстан.

Оралбеков Н.Б. - магистрант, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Петрова 19, Астана, Казахстан.

Үбыраев Н.С. - Master of Science, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Satpayev 6/1, Astana, Kazakhstan.

Usseinov A.B. - doctor PhD. L.N.Gumilyov Eurasian National University, Munaipasova 13, Astana, Kazakhstan.

Akylbekov A.T. - Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University. Munaipasova 13, Astana, Kazakhstan.

Zdorovets M.V. - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, L.N.Gumilyov Eurasian National University. Prospect Abylai Khan., 2/1, "MNIK", Astana, Kazakhstan.

Dukenov A.B. - Master of Science, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Baytursynov 33/1, Astana, Kazakhstan.

Oralbekov N.B. - Master of Science, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Petrova 19, Astana, Kazakhstan.

Поступила в редакцию 25.05.2018