

ISSN (Print) 2616-6836

ISSN (Online) 2663-1296

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің

ХАБАРШЫСЫ

BULLETIN

of L.N. Gumilyov Eurasian
National University

ВЕСТНИК

Евразийского национального
университета имени Л.Н. Гумилева

ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ сериясы

PHYSICS. ASTRONOMY Series

Серия ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ

3(144)/2023

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, 2023

Astana, 2023

Бас редакторы **Жумадилов К.Ш.**
PhD, проф., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Астана, Қазақстан
Бас редактордың орынбасары **Абуова Ф.У.**
PhD, доц., Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ, Астана, Қазақстан

Редакция алқасы

Ержанов Қ.Қ.	PhD, Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ, Астана, Қазақстан
Кайнарбай А.Ж.	ф.-м.ғ.к., Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ, Астана, Қазақстан
Козловский А.Л.	PhD, Ядролық физика институты, Астана, Қазақстан
Морзабаев А.К.	ф.-м.ғ.к., Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ, Астана, Қазақстан
Салиходжа Ж.М.	ф.-м.ғ.к., Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ, Астана, Қазақстан
Усеинов А.Б.	PhD, Л.Н. Гумилев атындағы ЕҰУ, Астана, Қазақстан
Джансейтов Д.М.	PhD, Ядролық физика институты, Астана, Қазақстан
Шункеев К.Ш.	ф.-м.ғ.д., Қ.Жұбанов ат. АӨУ, Ақтөбе, Қазақстан
Исадыков А.Н.	PhD, Біріккен ядролық зерттеулер институты, Дубна, Ресей
Шарафуллин И.Ф.	ф.-м.ғ.д., Башқұрт мемлекеттік университеті, Уфа, Ресей
Сакута С.Б.	ф.-м.ғ.д., Ұлттық зерттеу институты Курчатов институты, Мәскеу, Ресей
Лущик А.Ч.	ф.-м.ғ.д., Тарту университеті, Тарту, Эстония
Попов А.И.	ф.-м.ғ.д., Латвия университеті, Рига, Латвия
Хоши М.	PhD, Хиросима Университеті, Хиросима, Жапония
Тойода Ш.	PhD, Окаяма Ғылым Университеті, Окаяма, Жапония
Ертурк С.	PhD, Нийде Университеті, Нийде, Түркия
Кидин Д.	PhD, Солтүстік Дакота мемлекеттік университеті, Фарго, АҚШ
Юлун Хан	PhD, Солтүстік Дакота мемлекеттік университеті, Фарго, АҚШ

Редакцияның мекен жайы: 010008, Қазақстан, Астана қ., Сәтбаев к-сі, 2
Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, 402 б.
Тел: +7 (7172) 709-500 (ішкі 31-315). E-mail: vest_phys@enu.kz

**Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің Хабаршысы
ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ сериясы**

Меншіктенуші: КеАҚ «Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті»

Мерзімділігі: жылына 4 рет

Қазақстан Республикасының Ақпарат және коммуникациялар министрлігімен тіркелген
02.02.2021ж. № KZ66VPY00031918 қайта есепке қою туралы куәлігі

Типографияның мекенжайы: 010008, Қазақстан, Астана қ., Қажымұқан к-сі 13/1

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті

Тел: +7 (7172)709-500 (ішкі 31-315). Сайт: <http://bulphysast.enu.kz>

Editor-in-Chief **K. Zhumadilov**
PhD, Prof., L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan
Deputy Editor-in-Chief **F. Abuova**
PhD, Ass. Prof., L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

Editorial board

K. Yerzhanov	PhD, L.N. Gumilyov ENU, Astana, Kazakhstan
A. Qainarbai	Candidate of Phys.-Math. Sciences, L.N. Gumilyov ENU, Astana, Kazakhstan
A. Kozlovskiy	PhD, Institute of Nuclear Physics», Astana, Kazakhstan
A. Morzabaev	Candidate of Phys.-Math. Sciences, L.N. Gumilyov ENU, Astana, Kazakhstan
Zh. Salikhodzha	Candidate of Phys.-Math. Sciences, L.N. Gumilyov ENU, Astana, Kazakhstan
A. Useinov	PhD, L.N. Gumilyov ENU, Astana, Kazakhstan
D. Dzhanseytov	PhD, Institute of Nuclear Physics», Astana, Kazakhstan
K. Shunkeyev	Doctor of Phys.-Math. Sciences, K. Zhubanov University, Aktobe, Kazakhstan
A. Isadykov	PhD, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia
I. Sharafullin	Doctor of Phys.-Math. Sciences, Bashkir State University, Ufa, Russia
S. Sakuta	Doctor of Phys.-Math. Sciences, Kurchatov Institute, Moscow, Russia
A. Lushchik	Doctor of Phys.-Math. Sciences, University of Tartu, Tartu, Estonia
A. Popov	Doctor of Phys.-Math. Sciences., University of Latvia, Riga, Latvia
M. Hoshi	PhD, Hiroshima University, Hiroshima, Japan
Sh. Toyoda	PhD, Okayama University of Science, Okayama, Japan
S. Yerturk	PhD, Niğde Ömer Halisdemir University, Niğde, Türkiye
Dmitri Kilin	PhD, North Dakota State University, Fargo, USA
Yulun Han	PhD, North Dakota State University, Fargo, USA

Editorial address: 2, Satpayev str., of. 402
L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan, 010008
Tel.: +7 (7172) 709-500 (ext. 31-315), E-mail: vest_phys@enu.kz

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

Owner: Non-profit joint-stock company «L.N. Gumilyov Eurasian National University»

Periodicity: 4 times a year

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

Rediscount certificate № KZ66VPY00031918 from 02.02.2021

Address of Printing Office: 13/1 Kazhimukan str., Astana, Kazakhstan 010008

L.N. Gumilyov Eurasian National University

Tel: +7 (7172) 709-500 (ext.31-315). Website: <http://bulphysast.enu.kz>

Главный редактор **Жумадилов К.Ш.**
PhD, проф., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
Зам. главного редактора **Абуова Ф.У.**
PhD, доцент, ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

Редакционная коллегия

Ержанов К.К.	PhD, ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
Кайнарбай А.Ж.	к.ф.-м.н., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
Козловский А.Л.	PhD, РГП «Институт ядерной физики», Астана, Казахстан
Морзабаев А.К.	к.ф.-м.н., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
Салиходжа Ж.М.	к.ф.-м.н., ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
Усеинов А.Б.	PhD, ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
Джансейтов Д.М.	PhD, РГП «Институт ядерной физики», Астана, Казахстан
Шункеев К.Ш.	д.ф.-м.н., Актюбинский региональный государственный университет имени К. Жубанова, Актобе, Казахстан
Исадыков А.Н.	PhD, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия
Шарафуллин И.Ф.	д.ф.-м.н., Башкирский государственный университет, Уфа, Россия
Сакута С.Б.	д.ф.-м.н., Национальный исследовательский институт Курчатовский институт, Москва, Россия
Лущик А.Ч.	д.ф.-м.н., Тартуский университет, Тарту, Эстония
Попов А.И.	д.ф.-м.н., Латвийский университет, Рига, Латвия
Хоши М.	PhD, Университет Хиросимы, Хиросима, Япония
Тойода Ш.	PhD, Университет Науки Окаямы, Окаяма, Япония
Ертурк С.	PhD, Университет Нийде, Нийде, Турция
Килин Д.	PhD, Государственный университет Северной Дакоты, Фарго, США
Юлун Хан	PhD, Государственный университет Северной Дакоты, Фарго, США

Адрес редакции: 010008, Казахстан, г. Астана, ул. Сатпаева, 2
Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, каб. 402
Тел: +7(7172) 709-500 (вн. 31-315). E-mail: vest_phys@enu.kz

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

Собственник: НАО «Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева»

Периодичность: 4 раза в год

Зарегистрирован Министерством информации и коммуникаций Республики Казахстан

Свидетельство о постановке на переучет № KZ66VPY00031918 от 02.02.2021 г.

Адрес типографии: 010008, Казахстан, г. Астана, ул. Кажымукана, 13/1,

Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева

Тел.: +7(7172)709-500 (вн.31-315). Сайт: <http://bulphysast.enu.kz>

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

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

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

№ 3(144)/2023

МАЗМҰНЫ/ CONTENTS/ СОДЕРЖАНИЕ

Д. Сеитов, К.А. Некрасов, С.С. Пицхелаури, А.С. Боярченко, А.Я. Курьяжкин, С.К. Гупта. ThO₂ нанокристалдарының супериондық күйіндегі торийдің өзіндік диффузиясының молекулярлық динамика әдісімен модельдеу

D. Seitov, K. Nekrasov, S. Pitskhelauri, A. Boyarchenkov, A. Kuryazkin, S. Gupta. Molecular dynamics modeling of thorium self-diffusion in the superionic state of ThO₂ nanocrystals

Д. Сеитов, К.А. Некрасов, С.С. Пицхелаури, А.С. Боярченко, А.Я. Курьяжкин, С.К. Гупта. Молекулярно-динамическое моделирование самодиффузии тория в суперионном состоянии нанокристаллов ThO₂

6

А.Б. Усеинов, Ж.К. Койшыбаева, А.Т. Акилбеков. Темір қосылған β -Ga₂O₃ кристалының электронды және дірілдік қасиеттерінің гибридті DFT

A. Usseinov, Zh. Koishibayeva, A. Akilbekov. Hybrid DFT of electronic and vibrational properties of iron-doped β -Ga₂O₃ crystals

А.Б. Усеинов, Ж.К. Койшыбаева, А.Т. Акилбеков. Гибрид DFT электронных и вибрационных свойств кристалла β -Ga₂O₃ с добавлением железа

16



МРНТИ 29.19.17

Д. Сеитов¹, К.А. Некрасов^{1*}, С.С. Пицхелаури¹,
А.С. Боярченко¹, А.Я. Купряжкин¹, С.К. Гупта²

¹УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

²Колледж Святого Ксавьера, Ахмадабад, Индия

E-mail: k.a.nekrasov@urfu.ru

Молекулярно-динамическое моделирование самодиффузии тория в суперионном состоянии нанокристаллов ThO₂

Аннотация. Проведено молекулярно-динамическое моделирование самодиффузии катионов тория в объеме изолированных кристаллитов ThO₂, имевших свободную поверхность. Модельные системы состояли из 15960 частиц, длительности вычислительных экспериментов достигали 2 мкс. В суперионном состоянии кристаллов получено количественное совпадение коэффициентов диффузии тория и кислорода с экспериментальными данными, экстраполированными к высоким температурам. В диапазоне температур от 2725 К до 3600 К, включавшем суперионную и кристаллическую фазы, исследована диффузия катионов тория в присутствии специально созданных катионных вакансий, получена оценка энергии миграции катионов, равная (5.9 ± 0.3) эВ. Эффективные энергии активации диффузии тория и кислорода сопоставлены с экспериментальными данными.
Ключевые слова: диффузия, молекулярная динамика, диоксид тория, суперионное состояние.

DOI: doi.org/10.32523/2616-6836-2023-144-3-6-15

Введение

Кристалл ThO₂ является одним из ближайших структурных аналогов диоксидов урана и плутония, используемых как ядерное топливо. В будущем и сам диоксид тория может найти применение в качестве сырьевого изотопа, аналогичного урану-238. Торий-содержащее топливо отличалось бы от диоксида урана повышенными температурой плавления и теплопроводностью, а также принципиально меньшей наработкой трансурановых актинидов, определяющих долгосрочную активность отработавшего ядерного топлива [1].

В процессе эксплуатации, кристаллы ядерного топлива подвержены интенсивному радиационному разупорядочению. Процессы релаксации радиационных повреждений сопровождаются переносом массы, скорость которого в оксидном топливе определяется диффузией катионов, на несколько порядков менее подвижных, чем кислород [2]. Для прогнозирования свойств облученного топлива актуальны как экспериментальное, так

и вычислительное изучение механизмов переноса катионов. Известно, что подвижность катионов в кристаллах $\text{UO}_{2\pm x}$ и $\text{PuO}_{2\pm x}$ очень чувствительна к содержанию кислорода, которое изменяется сравнительно легко. С другой стороны, диоксид тория отличается постоянством стехиометрического состава. В ряде экспериментальных работ [2-3] диоксид тория использовали как матрицу для изучения диффузии урана и плутония, внедренных в кристалл ThO_2 , при контролируемом содержании кислорода. В этих работах коэффициенты диффузии всех трех катионов оказывались близкими. Стабильность содержания кислорода в ThO_2 также повышает достоверность сопоставления результатов вычислительного моделирования с экспериментальными данными.

В качестве инструментов для вычислительного моделирования кристаллов ThO_2 , UO_2 и PuO_2 успешно используют классическую молекулярную динамику (МД), а также первопринципные расчеты (см., например, обзоры [4-6]). Преимуществом классической динамики является максимально высокая производительность моделирования, позволяющая изучать сравнительно большие системы и времена эволюции. Именно этот подход применили в настоящей работе для исследования нанокристаллов из тысяч частиц на интервалах модельного времени, достигавших микросекунд.

Моделирование диффузии катионов тория в нанокристаллах рассматриваемого размера было проведено в предыдущей работе [7]. Наличие свободной поверхности позволило исследовать миграцию катионов в присутствии термических вакансий, перемещавшихся с поверхности в объём кристалла. Был обнаружен новый механизм диффузии катионов в объёме, заключающийся в их коллективном движении навстречу вакансии с выходом в междоузельные позиции. В настоящей работе методом молекулярной динамики получена энергия активации такой диффузии, проведено сопоставление модели с экспериментальными данными.

Методика моделирования

Аналогично работе [7], в настоящей работе рассмотрена самодиффузия тория и кислорода в модельных изолированных кристаллитах ThO_2 , имевших форму правильного октаэдра и состоявших из 15960 частиц. Свободная поверхность кристаллитов обеспечивала возможность термического разупорядочения по Шоттки с естественной диффузией катионных вакансий в объём кристалла. Температуры модельных систем варьировались от 2000 К до 3650 К в зависимости от задачи вычислительного эксперимента. Длительности вычислительных экспериментов достигали 2 мкс модельного времени. Взаимодействие ионов описывали парными потенциалами, предложенными в работе [8]. Эти потенциалы совместимы с набором МОХ-07 [9-10], успешно использованном в предыдущих работах для моделирования разупорядочения явлений переноса и фазовых переходов в диоксидах UO_2 и PuO_2 [9-12].

Уравнения движения ионов интегрировали методом «с перешагиванием» и шагом по времени $\Delta t = 3 \cdot 10^{15}$ с, стабильность температуры обеспечивали термостатом Берендсена [13]. Коэффициенты диффузии рассчитывали с использованием среднего квадрата смещения ионов $\langle a^2(t) \rangle$ и соотношения Эйнштейна

$$D = \langle a^2(t) \rangle / 6t. \quad 1)$$

Для выделения объёмной диффузии при расчёте $\langle a^2(t) \rangle$ использовали только ионы, находившиеся внутри центральной сферы, удаленной от границ кристаллита не менее, чем на 1.75 постоянных решётки кристалла.

При больших временах t рассчитываемый средний квадрат смещения ионов чувствителен к вращению изолированных модельных кристаллитов вокруг центра инерции, возникающему из-за накопления вычислительных погрешностей. Твердотельную составляющую вращения компенсировали на каждом шаге интегрирования уравнений

движения с использованием оригинальной методики. Тем не менее, при длительностях моделирования порядка микросекунд поворот всё же накапливался. Этот эффект компенсировали на этапе обработки результатов с использованием дополнительной процедуры, предложенной в работе [14].

Обсуждение результатов

Диапазон температур, в котором рассчитаны коэффициенты диффузии тория D_{Th} , при высоких температурах ограничен плавлением модельных нанокристаллов, а при низких температурах – временами, доступными для моделирования. Плавление в настоящей работе наблюдали при температурах свыше 3600 К. При $T = 3600$ К метастабильность кристаллитов не препятствовала получению D_{Th} , поскольку плавилась такие кристаллиты при временах $t > 0.75$ мкс, достаточных для усреднения $\langle a^2(t) \rangle$.

Интерпретация температурных зависимостей $D(T)$ зависит от того, насколько постоянен основной механизм диффузии в исследуемом температурном диапазоне. Вблизи плавления к вакансионному механизму диффузии могло добавиться френкелевское разупорядочение катионной подрешётки, сопровождаемое обменной диффузией. Для выяснения устойчивости вакансионного механизма в настоящей работе детально отследили миграцию катионов при температурах $T = 3625$ К и $T = 3650$ К до начала плавления. На десятки диффузионных перемещений пришёлся единственный случай обнаружения обменной диффузии, что позволяет принять вакансионный механизм в качестве основного при всех рассмотренных в работе температурах.

В связи с низкой подвижностью катионов в ThO_2 прямое молекулярно динамическое моделирование их диффузии при естественной генерации термических вакансий удаётся реализовать лишь в пределах суперионного состояния, характеризующегося экстремальным разупорядочением подрешетки анионов кислорода. Положение и степень завершенности суперионного перехода в модельных кристаллитах могли зависеть от их размеров, а также от граничных условий. Для выяснения характеристик суперионного состояния в настоящей работе рассчитали коэффициенты диффузии кислорода для температур от 2000 К до 3000 К. На Рисунке 1 приведено сравнение результатов этого расчёта с данными из предыдущей работы [7], полученными для периодических граничных условий, а также изолированных кристаллитов из 13908 частиц и 15960 частиц при температурах 3050–3600 К.

Из Рисунка 1 видно, что суперионный переход в модельных кристаллах диоксида тория, аналогично кристаллам UO_2 и PuO_2 [15], происходит плавно и завершается при температурах более высоких, чем температура плавления нанокристаллов, рассмотренных в настоящей работе и предыдущей работе [7]. Завершить суперионный переход в работе [7] позволило моделирование с периодическими граничными условиями (ПГУ), при котором кристаллы могли быть без плавления перегреты до 5000 К по причине отсутствия поверхности. В условиях завершённого суперионного перехода эффективная энергия активации диффузии кислорода (равная тангенсу угла наклона графика на Рисунке 1) совпала с энергией активации междоузельной миграции E_1 и составила 1.1 эВ, в хорошем соответствии с экспериментальными данными, известными для диоксида урана (0.9 эВ [2]).

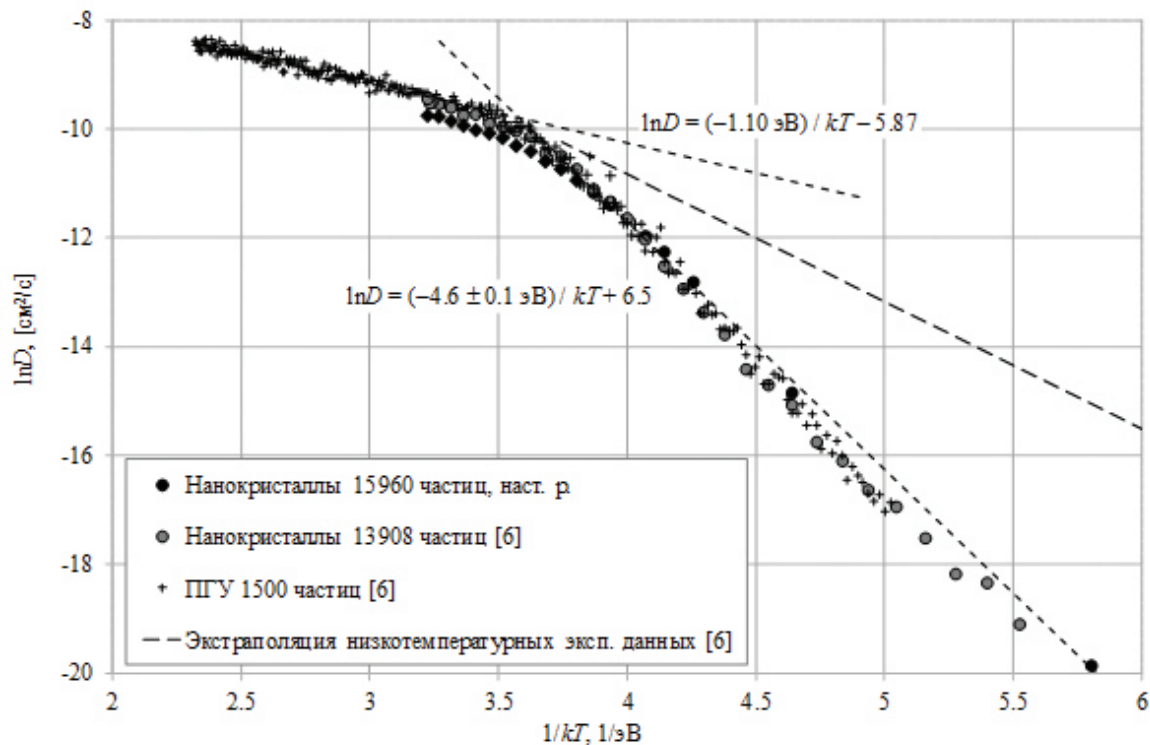


Рисунок 1. Зависимости коэффициента диффузии кислорода в ThO_2 от температуры

Согласно низкотемпературным экспериментальным данным ($T < 1000$ К), диффузия кислорода в кристаллической фазе, далекой от суперионного состояния, происходит по междоузельным позициям, в которые атомы перемещаются из узлов кислородной подрешетки (термическое антифренкелевское разупорядочение AF). В приближении низкой концентрации дефектов эффективная энергия активации такой диффузии даётся формулой

$$E_D = E_I + E_{AF} / 2, \quad (2)$$

где E_{AF} – энергия активации антифренкелевского разупорядочения, экспериментальная оценка которой по формуле (2) составляет 3 эВ с учётом значения $E_D[\text{ThO}_2] = 2.35$ эВ [2]. Как видно из Рисунка 1, значения коэффициента диффузии кислорода, рассчитанные в суперионной области, близки к экстраполяции экспериментальных данных. Тем не менее, при понижении температуры графики расходятся, поскольку модельная эффективная энергия активации диффузии кислорода ($E_{D,ox} = 4.6$ эВ) оказывается существенно более высокой, чем экспериментальная энергия активации (2.35 эВ).

Статический расчёт энергии $E_{AF}[\text{ThO}_2]$ с парными потенциалами взаимодействия, используемыми в настоящей работе, дал значение $E_{AF}[\text{ThO}_2] = 4.5$ эВ, что соответствует эффективной энергии $E_D = E_I + E_{AF} / 2 = 3.35$ эВ, заниженной по сравнению с динамическим значением $E_{D,ox} = 4.6$ эВ. Подобное расхождение ранее наблюдали при моделировании UO_2 в работе [15], где объяснили его присутствием обменной диффузии кислорода вблизи суперионного перехода.

Отметим ещё раз, что в настоящей работе, а именно при температуре плавления модельных кристаллитов, равной 3600 К, суперионный переход ещё не завершился. Зависимость коэффициента диффузии кислорода в суперионном состоянии приближенно

характеризовалась эффективной энергией активации $E_{D,Ox} = 2.6 \pm 0.1$ эВ. Формула (2) в этом случае даёт оценку энергии антифренкелевского разупорядочения $E_{AF} = 3$ эВ.

График на Рисунке 1 показывает, что понижение эффективной энергии активации диффузии кислорода, соответствующее суперионному переходу, в настоящей работе начинается при температуре 3050 К. На эту же температуру приходится экспериментальный пик теплоёмкости ThO_2 , полученный в работе Ronchi-96 [16]. Расчет коэффициента диффузии тория в предыдущей работе [7] был ограничен температурой $T = 3100$ К. В настоящей работе эти данные дополнены температурой $T = 3050$ К (15 вычислительных экспериментов длительностью по 2 мкс). Также уточнили коэффициент диффузии тория при температуре 3600 К, ограничивающей диапазон моделирования со стороны плавления. Результаты показаны на Рисунке 2, в сравнении с экспериментальной рекомендацией [2, 17-19].

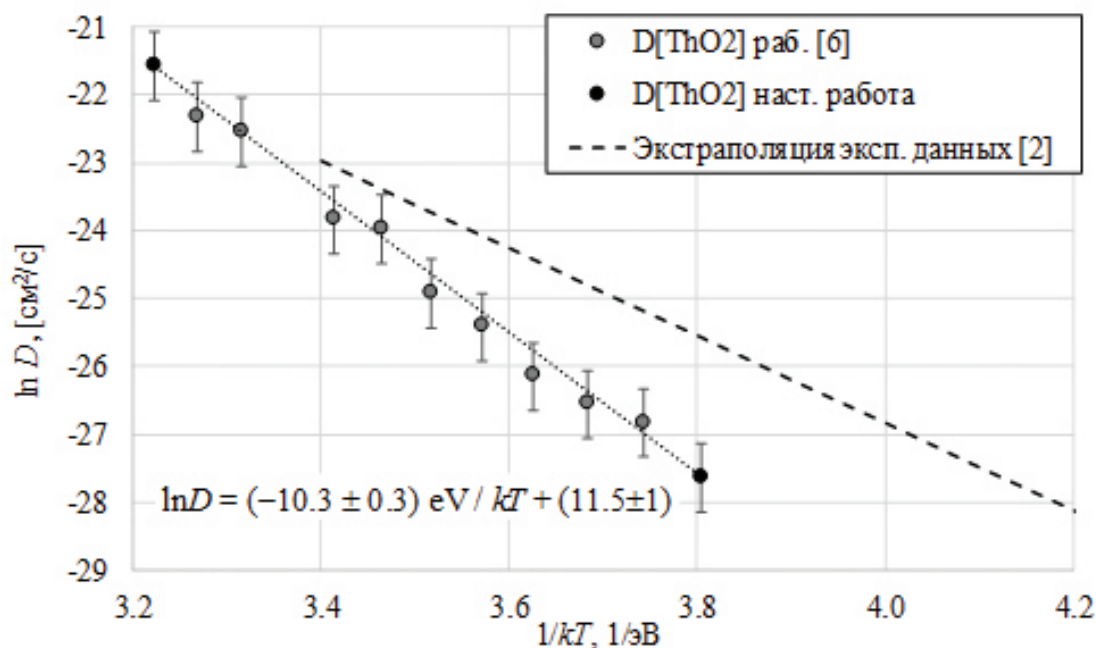


Рисунок 2. Зависимости коэффициента диффузии тория в ThO_2 от температуры

Как показывает Рисунок 2, температурная зависимость коэффициента диффузии тория в аррениусовских координатах при всех изученных температурах хорошо описывается одной прямой, что свидетельствует о постоянстве основного механизма диффузии. Выше уже отмечено, что этот механизм представлял собой движение катионной вакансии через объём модельных кристаллитов. Экспериментальные данные [2, 17-19] относятся к диапазону температур от 1750 до 2500 К, на Рисунке 2 показана их экстраполяция к суперионному состоянию. Видно, что экспериментальная и модельная прямые пересекаются вблизи плавления, однако различаются, то есть энергиями активации диффузии. Экспериментальное значение эффективной энергии активации составляет 6.5 эВ [2], тогда как модельное – $E_{D,Th} = 10.3$ эВ.

Для выяснения причины расхождения в настоящей работе получили энергию активации диффузии тория в окрестности катионных вакансий V_{Th} , которые создавали искусственно в центре модельных кристаллитов. С учётом требования электронейтральности объёма катионные вакансии создавали в составе связанных кластеров $V_{Th} \cdot 2V_{O'}$ включавших две анионные вакансии $V_{O'}$. В ходе вычислительных экспериментов такие кластеры могли распадаться с образованием несвязанных трио Шоттки $V_{Th} + V_{O'} + V_{O'}$ либо пар $V_{Th} \cdot V_{O'} + V_{O'}$ как и захватывать дополнительные вакансии. Молекулярно-динамическое моделирование

использовали для отслеживания диффузии катионов вплоть до выхода катионной вакансии из центральной области кристаллов. Полученная зависимость коэффициента диффузии тория от температуры показана на Рисунке 3.

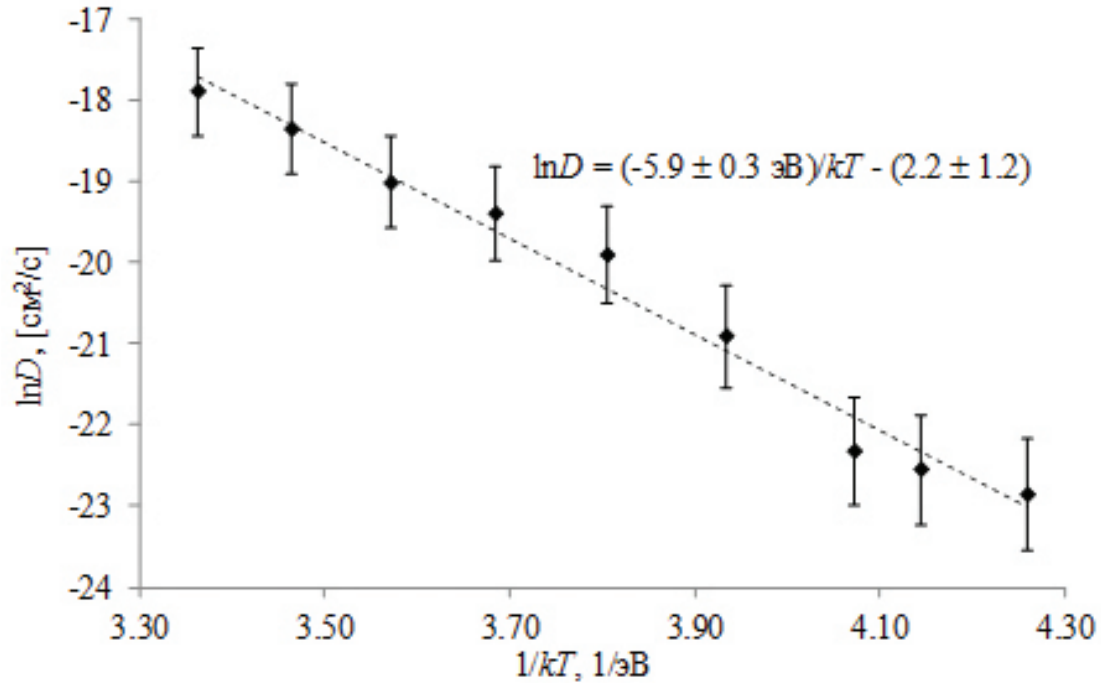


Рисунок 3. Зависимости коэффициента диффузии тория в ThO_2 от температуры в присутствии искусственных катионных вакансий

Энергия активации, характеризующая наклон графика на Рисунке 3, отличается от величины $E_D[\text{ThO}_2]$ тем, что не включает энергию образования катионных вакансий, поскольку они создавались искусственно. Будем ниже называть эту новую величину энергией миграции тория и обозначать через $E_{M,\text{Th}}$. Благодаря существованию искусственной катионной вакансии, значения коэффициента диффузии были повышены, что позволило изучить температурный диапазон от 2750 до 3600 К с нижней границей за пределами суперионного состояния. Достоверного изменения $E_{M,\text{Th}}$ при переходе между суперионной и кристаллической фазами не обнаружено, все температуры можно описать одним значением $E_{M,\text{Th}} = (5.9 \pm 0.3)$ эВ. Полученное значение сопоставимо с известными первопринципными расчетами для диоксида урана (4.4 эВ [20], 4.2 эВ [21]), однако существенно завышено по сравнению с экспериментальными рекомендациями для того же UO_2 (2.4 эВ [2], 1.5–2.5 эВ [22]).

Сопоставить полученные выше значения $E_{D,\text{Th}} = 10.3$ эВ и $E_{M,\text{Th}} = 5.9$ эВ можно с использованием известной термодинамической теории Лидиарда и Матцке (Lidiard and Matzke [6]). В зависимости от состояния катионной вакансии при миграции возможны следующие варианты эффективной энергии диффузии:

$$\begin{aligned}
 E_{D,V_{\text{Th}}2VO} &= E_{V_{\text{Th}}2VO} + E_{M,\text{Th}}; \\
 E_{D,V_{\text{Th}}VO+VO} &= E_{V_{\text{Th}}VO+VO} + E_{M,\text{Th}} - 0.5E_{AF}; \\
 E_{D,V_{\text{Th}}+VO+VO} &= E_{V_{\text{Th}}+VO+VO} + E_{M,\text{Th}} - E_{AF}.
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Здесь $E_{V_{Th} \cdot 2V_O} = 6.9$ эВ, $E_{V_{Th} \cdot V_O + V_O} = 9.7$ эВ, $E_{V_{Th} + V_O + V_O} = 12.7$ эВ – энергии образования комплексов $V_{Th} \cdot 2V_O$, $V_{Th} \cdot V_O + V_O$ and $V_{Th} + V_O + V_O$ для оценки которых используем значения, рассчитанные ранее методом решеточной статистики в работе [7]. В суперионном состоянии энергию антифренкелевского разупорядочения оцениваем пониженным значением $E_{AF} = 3$ эВ, полученным выше при обсуждении Рисунка 1. В результате получается, что $E_{D, V_{Th} \cdot 2V_O} = 12.8$ эВ, $E_{D, V_{Th} \cdot V_O + V_O} = 14.1$ эВ, $E_{D, V_{Th} + V_O + V_O} = 15.6$ эВ. Все три значения завышены по сравнению с результатом моделирования, однако позволяют предположить, что миграция катионных вакансий происходила в форме связанных электронейтральных кластеров $V_{Th} \cdot 2V_O$, так как $E_{D, V_{Th} \cdot 2V_O} < E_{D, V_{Th} \cdot V_O + V_O} < E_{D, V_{Th} + V_O + V_O}$. В работе [23] при молекулярно-динамическом моделировании стехиометрического UO_2 катионные вакансии мигрировали преимущественно в форме заряженных кластеров $V_{Th} \cdot V_O$.

На основании экспериментальных работ механизмом диффузии катионов в ThO_2 считается движение вакансий V_{Th} , однако данных о количестве анионных вакансий в ближайшей окрестности V_{Th} нам не известно. Значения $E_{D, V_{Th} \cdot V_O + V_O} = 14.1$ эВ, $E_{D, V_{Th} + V_O + V_O} = 15.6$ эВ при переходе от суперионного состояния в кристаллическую фазу могут понизиться из-за возрастания E_{AF} . Как обсуждалось выше, статическая оценка E_{AF} в настоящей работе составляет 4.5 эВ, динамическая оценка E_{AF} достигает 7 эВ, в случае подстановки значения $E_{D, O_x} = 4.6$ эВ в формулу (2). Использование этих значений E_{AF} в формуле (3) понижает энергии $E_{D, V_{Th} \cdot V_O + V_O}$ и $E_{D, V_{Th} + V_O + V_O}$ до значений (13.3 эВ, 14.1 эВ) в первом случае и (12.1 эВ, 11.6 эВ) – во втором. Таким образом, нельзя исключить того, что состояние мигрирующих катионных вакансий при суперионном переходе изменяется.

В связи с неопределенностью значения модельного значения E_{AF} ограничимся обсуждением динамической энергии образования электронейтрального кластера $V_{Th} \cdot 2V_O$. При значениях $E_{D, Th} = 10.3$ эВ и $E_{M, Th} = 5.9$ эВ формула (3) даёт для него энергию образования $E_{V_{Th} \cdot 2V_O} = 4.4$ эВ, понижение которой относительно статического расчёта может быть объяснено лучшей оптимизацией структуры кластера при динамическом моделировании. Теперь использование экспериментальной оценки энергии миграции вакансии $E_{M}[UO_2] \approx 2$ эВ даст оценку $E_{D, V_{Th} \cdot 2V_O} = 6.4$ эВ, совпадающую с экспериментом [2].

Заключение

Моделирование, проведенное в настоящей работе, позволило получить количественное совпадение коэффициентов диффузии тория и кислорода в объёме изолированных кристаллитов ThO_2 с экстраполяциями экспериментальных данных в пределах суперионного состояния. Однако эффективные энергии активации диффузии тория, а также кислорода в кристаллической фазе были завышены по сравнению с экспериментом, что привело к слишком быстрому снижению коэффициентов диффузии на границе суперионного состояния и кристаллической фазы. В случае тория необходимо точнее воспроизвести энергию миграции катионной вакансии.

Благодарности

Д.Д. Сеитов и К.А. Некрасов благодарят Комитет науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, проект AP19174919. С.К. Гупта благодарит Департамент науки и технологий Министерства науки и технологий Республики Индия (DST) и Российский фонд фундаментальных исследований (РФФИ), грант INT/RUS/RFBF/IDIR/P-6/2016.

Список литературы

1. S. David, E. Huffer, and H. Nifenecker, *Europhys. News.* 38 (2007) 24-27.
2. H.J. Matzke, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 2* (83) (1987) 1121.
3. O.T. Sorensen, O. Johannesen and K. Clausen in *Transport-Structure Relations in Fast Ion and Mixed Conductors*, ed. F. W. Poulsen, N. Hessel Anderson, K. Clausen, S. Skaarup and O.T. Sorensen (Riso Natl. Lab., Denmark, 1985), pp. 93-118.
4. K. Govers, S. Lemehov, M. Hou, M. Verwerft, *J. Nucl. Mater.* 366 (2007) 161.
5. K. Govers, S. Lemehov, M. Hou, M. Verwerft, *J. Nucl. Mater.* 376 (2008) 66.
6. H. Balboa, L. Van Brutzel, A. Chartier, Y. Le Bouar, *J. Nucl. Mater.* 495 (2017) 66.
7. S.S. Pitskhelaury, D.D. Seitov, K.A. Nekrasov, A.S. Boyarchenkov, A.Ya. Kupryazhkin, S.K. Gupta, *Materials Today: Proceedings* (2023) in press, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.244>.
8. D.D. Seitov, S.S. Pitskhelaury, A.S. Boyarchenkov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin, *AIP Conference Proceedings.* 2466 (2022) 030040.
9. S.I. Potashnikov, A.S. Boyarchenkov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin, *Journal of Nuclear Materials* 419 (2011) 217-225.
10. S.I. Potashnikov, A.S. Boyarchenkov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin, *ISJAE 8* (2007) 43-52.
11. H. Balboa, L. Van Brutzel, A. Chartier, Y. Le Bouar, *J. Nucl. Mater.* 512 (2018) 440.
12. M.A. Kortneva, S.V. Starikov. *Physica Tverdogo Tela* 58(1) (2016) 170-175.
13. H.J.C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak, *Journal of Chemical Physics*, 81(8) (1984) 3684-3690.
14. I.A. Popov, K.A. Nekrasov, D.D. Seitov, S.K. Gupta, *AIP Conference Proceedings* 2015 (2018) 020076.
15. S.I. Potashnikov, A.S. Boyarchenkov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin, *J. Nucl. Mater.* 433 (2013) 215.
16. C. Ronchi and J. P. Hiernaut, *J. Alloy Compd.* 240 (1996) 179-185.
17. H. Matzke, *J. Phys. (Paris) C7-12* (1976) 452.
18. D. A. King, *J. Nucl. Mater.* 38 (1971) 347.
19. B. Dorado, J. Durinck, P. Garcia, M. Freyss, M. Bertolus, *J. Nucl. Mater.* 400 (2010) 103.
20. B. Dorado, D.A. Andersson, C.R. Stanek, M. Bertolus, B.P. Uberuaga, G. Martin, M. Freyss, P. Garcia, *Phys. Rev. B* 86 (2012) 035110.
21. J.R. Matthews, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 2*(87) (1987) 1273-1285.
22. A. S. Boyarchenkov, S. I. Potashnikov, K. A. Nekrasov, A. Ya. Kupryazhkin, *J. Nucl. Mater.* 442 (2013) 148-161.

**Д. Сеитов¹, К.А. Некрасов¹, С.С. Пицхелаури¹, А.С. Боярченков¹, А.Я. Купряжкин¹,
С.К.Гупта²**

¹Ресейдің бірінші президенті Б.Н. Ельцин атындағы Орал федералдық университеті,
Екатеринбург, Ресей

²Сент-Ксавье колледжі, Ахмедабад, Үндістан

ThO₂ нанокристалдарының супериондық күйіндегі торийдің өзіндік диффузиясының молекулалық динамика әдісімен модельдеу

Аңдатпа. Бос беті бар ThO₂ оқшауланған кристаллиттерінің көлемінде торий катиондарының өздігінен диффузиясын молекулалық-динамикалық модельдеу жүргізілді. Модельдік жүйелер 15960 бөлшектен тұрды, есептеу эксперименттерінің ұзақтығы 2 микросекундқа дейін жетті. Кристаллдардың супериондық күйінде жоғары температураға экстраполяцияланған эксперименттік деректермен торий мен оттегінің диффузиялық коэффициенттерінің сандық сәйкестігі алынды. Супериондық және кристалдық фазаларды қамтитын 2725 К-ден 3600 К-ге дейінгі температура диапазонында арнайы құрылған катиондық вакансияның қатысуымен торий катиондарының диффузиясы зерттелді, (5.9 ± 0.3) эВ-ге тең катиондардың көші-қон энергиясы анықталды. Торий мен оттегінің диффузиясын эффективті активация энергиялары эксперименттік мәліметтермен салыстырылады.

Түйін сөздер: диффузия, молекулалық динамика, торий диоксиді, супериондық күй.

D. Seitov¹, K. Nekrasov¹, S. Pitskhelaury¹, A. Boyarchenkov¹, A. Kupryazkin¹, S. Gupta²

¹Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

²St. Xavier's College, Ahmedabad, India

Molecular dynamics modeling of thorium self-diffusion in the superionic state of ThO₂ nanocrystals

Abstract. Molecular dynamics modeling of the self-diffusion of thorium cations in the volume of isolated ThO₂ crystallites with a free surface was carried out. The model systems consisted of 15960 particles, the duration of the computational experiments reached 2 μ s. In the superionic state of crystals, a quantitative coincidence of the diffusion coefficients of thorium and oxygen with experimental data extrapolated to high temperatures was obtained. In the temperature range from 2725 K to 3600 K, which included the superionic and crystalline phases, the diffusion of thorium cations in the presence of specially created cation vacancies was studied, and an estimate of the migration energy of cations was obtained equal to (5.9 \pm 0.3) eV. The effective activation energies for the diffusion of thorium and oxygen are compared with experimental data.

Keywords: diffusion, molecular dynamics, thorium dioxide, superionic state.

References

1. David S., Huffer E., Nifenecker H., Europhys. News. 38 (2007) 24-27.
2. Matzke H.J., Chem J. Soc. Farad. Trans. 2 (83) (1987) 1121.
3. Sorensen O.T., Johannesen O., Clausen K. *Transport-Structure Relations in Fast Ion and Mixed Conductors*, ed. F. W. Poulsen, N. Hessel Anderson, K. Clausen, S. Skaarup and O.T. Sorensen (Riso Natl. Lab., Denmark, 1985), pp. 93-118.
4. Govers K., Lemehov S., Hou M., Verwerft M. J. Nucl. Mater. 366 (2007) 161.
5. Govers K., Lemehov S., Hou M., Verwerft M. J. Nucl. Mater. 376 (2008) 66.
6. Balboa H., Van Brutzel L., Chartier A., Le Bouar Y. J. Nucl. Mater. 495 (2017) 66.
7. Pitskhelaury S.S., Seitov D.D., Nekrasov K.A., Boyarchenkov A.S., Kupryazhkin A.Ya., Gupta S.K. *Materials Today: Proceedings* (2023) in press, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.244>.
8. Seitov D.D., Pitskhelaury S.S., Boyarchenkov A.S., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya., AIP Conference Proceedings. 2466 (2022) 030040.
9. Potashnikov S.I., Boyarchenkov A.S., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya. *Journal of Nuclear Materials* 419 (2011) 217-225.
10. Potashnikov S.I., Boyarchenkov A.S., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya. *ISJAE* 8 (2007) 43-52.
11. Balboa H., Van Brutzel L., Chartier A., Le Bouar Y. J. Nucl. Mater. 512 (2018) 440.
12. Kortneva M.A., Starikov S.V. *Physica Tverdogo Tela* 58(1) (2016) 170-175.
13. Berendsen H.J.C., Postma J. P. M., Gunsteren W. F. van, DiNola A., Haak J.R. *Journal of Chemical Physics*, 81(8) (1984) 3684-3690.
14. Popov I.A., Nekrasov K.A., Seitov D.D., Gupta S.K. *AIP Conference Proceedings* 2015 (2018) 020076.
15. Potashnikov S.I., Boyarchenkov A.S., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya. *J. Nucl. Mater.* 433 (2013) 215.
16. Ronchi C. and J. P. Hiernaut, *J. Alloy Compd.* 240 (1996) 179-185.
17. Matzke H., *J. Phys. (Paris)* C7-12 (1976) 452.
18. King D. A. *J. Nucl. Mater.* 38 (1971) 347.
19. Dorado B., Durinck J., Garcia P., Freyss M., Bertolus M. *J. Nucl. Mater.* 400 (2010) 103.
20. Dorado B., Andersson D.A., Stanek C.R., Bertolus M., Uberuaga B.P., Martin G., Freyss M., Garcia P., *Phys. Rev. B* 86 (2012) 035110.
21. Matthews J.R. *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 2*(87) (1987) 1273-1285.
22. Boyarchenkov A. S., Potashnikov S. I., Nekrasov K. A., Kupryazhkin A.Ya., *J. Nucl. Mater.* 442 (2013) 148-161.

Информация об авторах:

Д.Д. Сеитов – младший научный сотрудник, Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 21, Екатеринбург, Россия.

К.А. Некрасов – кандидат физико-математических наук, доцент, Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 21, Екатеринбург, Россия.

С.С. Пицхелаури – младший научный сотрудник, Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 21, Екатеринбург, Россия.

А.С. Боярченко – кандидат физико-математических наук, главный инженер, Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 21, Екатеринбург, Россия.

А.Я. Купряжкин – доктор физико-математических наук, профессор, Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 21, Екатеринбург, Россия.

С.К. Гупта – PhD, доцент, Колледж Святого Ксавьера, Наврангпура, 4168, Ахмадабад, Гуджарат, Индия.

Д.Д. Сеитов – кіші ғылыми қызметкер, Ресейдің Тұңғыш Президенті Б.Н. Ельцин атындағы Орал федералды университеті, Мира көш., 21, Екатеринбург, Ресей.

К.А. Некрасов – физика-математика ғылымдарының кандидаты, доцент, Ресейдің Тұңғыш Президенті Б.Н. Ельцин атындағы Орал федералды университеті, Мира көш., 21, Екатеринбург, Ресей.

С.С. Пицхелаури – кіші ғылыми қызметкер, Ресейдің Тұңғыш Президенті Б.Н. Ельцин атындағы Орал федералды университеті, Мира көш., 21, Екатеринбург, Ресей.

А.С. Боярченко – физика-математика ғылымдарының кандидаты, бас инженер, Ресейдің Тұңғыш Президенті Б.Н. Ельцин атындағы Орал федералды университеті, Мира көш., 21, Екатеринбург, Ресей.

А.Я. Купряжкин – физика-математика ғылымдарының докторы, профессор, Ресейдің Тұңғыш Президенті Б.Н. Ельцин атындағы Орал федералды университеті, Мира көш., 21, Екатеринбург, Ресей.

С.К. Гупта – PhD, доцент, Әулие Ксавье колледжі, Наврангпура, 4168, Ахмадабад, Гуджарат, Үндістан.

D. Seitov – Junior Researcher, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, 21 Mira str., Yekaterinburg, Russia.

K. Nekrasov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, 21 Mira str., Yekaterinburg, Russia.

S. Pitskhelaury – Junior Researcher, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, 21 Mira str., Yekaterinburg, Russia.

A. Boyarchenkov – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Lead Engineer, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, 21 Mira str., Yekaterinburg, Russia.

A. Kupryazhkin – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, 21 Mira str., Yekaterinburg, Russia.

S. Gupta – PhD, Assistant Professor, St. Xavier's College, 4168, Navrangpura, Ahmedabad, Gujarat, India.

A. Usseinov, Zh. Koishibayeva*, A. Akilbekov

L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

E-mail: *zhanyngul.k@gmail.com

Hybrid DFT of electronic and vibrational properties of iron-doped B-Ga₂O₃ crystals

Abstract. This paper presents the results of calculations of energy and electron-optical properties of iron-doped β -Ga₂O₃. By analyzing the arrangement of the electronic levels of the impurity in the band gap for different charge states, it is shown that Fe is an acceptor impurity. Evaluation of both optical and thermodynamic transition levels indicates the deep nature of the iron acceptor impurity. In addition, iron can play the role of a donor at very low Fermi energies, but the probability of forming such a state is extremely low. We find that iron modifies Raman scattering in an ambiguous manner. Due to the low effective atomic mass of the substituted iron atom, doping leads to a pronounced enhancement of phonon modes of vibrations in the high-frequency range ($\sim 600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$). The results obtained are in good agreement with experimental observations, confirming the acceptor character of the iron impurity.

Keywords: β -Ga₂O₃, optoelectronics, acceptor level, density functional theory.

DOI: doi.org/10.32523/2616-6836-2023-144-3-16-30

Introduction

Despite long history of research (more than 50 years), Ga₂O₃ crystals remain a well-studied material due to a wide range of potential applications [1-3]. Ga₂O₃ has five stable phases: α , β , γ , δ and ϵ [1]. Among them, the β phase is the most stable under thermodynamic equilibrium conditions, and therefore, widely studied. In many respects, scientific interest is supported by a suitable electronic structure of β -Ga₂O₃ and its wide band gap of 4.9 eV [4-7]. The latter makes the crystal transparent in the visible and near-UV spectrum. Due to this, β -Ga₂O₃ can be used in light emitting devices [8] and scintillation applications [9-11]. UV absorption with high photoresponse at the GaN/Sn:Ga₂O₃ p-n junction enables efficient UV photodetectors [9,12,13]. Meanwhile, the high breakdown field of β -Ga₂O₃ crystal ($> 8\text{ MV/cm}$) allows its use in power devices: rectifiers and power metal-oxide-semiconductor field-effect transistors (MOSFETs) [14-16]. Finally, a recent study of Cr³⁺ doped α - and β -phase Ga₂O₃ showed good electronic flexibility for non-contact temperature measurements with suitable sensitivity and resolution [17]. All of these and further technological development as well as the adaptation of the knowledge gained to specific applications depend on a deep understanding of the evolution of electronic processes when impurities and intrinsic defects are introduced into a crystal through growth or irradiation processes [18,19].

It is known that controlled n-type conductivity is easily achievable in β -Ga₂O₃; however, reliable p-type conductivity has not yet been obtained [20, 21]. Meanwhile, efficient p-type conductivity opens up new opportunities for improving planar technologies in power electronics and optoelectronics. As is known, iron (Fe) and magnesium (Mg) are promising alloying additives for obtaining semi-insulating properties of Ga₂O₃ [22, 23]. Iron and magnesium act as deep acceptors and thereby compensate for n-type impurities. Fe-doped semi-insulating

β -Ga₂O₃ crystals are commercially available and widely used as substrates for β -Ga₂O₃ epitaxial layers [24]. In these crystals, the concentration of Fe dopant is about 10^{18} cm⁻³ to compensate for background donors and pinning the Fermi level.

The deep donor-like level (E₂) is measured as E_c-0.78 eV by transient deep-level spectroscopy and is attributed to Fe [25]. Another study using non-contact spectroscopy (DLTS) methods gives the Fe^{2+/3+} charge transition level E_c 0.84±0.05 eV [26]. Another work, using steady-state measurements of photoinduced electron paramagnetic resonance (EPR), identified an optically induced change in the charge state of Fe³⁺ with a level of 1.3±0.2 eV below the bottom of the conduction band [27]. However, it should be noted that the identification of experimentally determined values is limited only by the ionization process and cannot consider possible lattice interactions. In addition, measurements do not directly determine the type of impurity or type of internal defect involved in the transition.

When studying the red luminescence of Fe-doped crystals, Polyakov et al. [28] reported two sharp emission lines near 1.78 eV and 1.80 eV at low temperatures, which suggests their origin from highly localized atomic states (for example, d-orbitals). They attributed the peak at 1.78 eV to the intracenter transition ⁴T₁ – ⁶A₁ Fe³⁺. Another study by Sun et al. [29] suggests that these two sharp peaks at 688 nm and 696 nm are most likely due to Cr impurity based on polarized absorption results, luminescence observations, and analysis of Tanabe-Sugano diagrams.

Given the difficulties in interpreting the above experimental results, most of what we know about the properties has been derived from theory, especially density functional theory (DFT). For example, Yoshioka et al. [30] calculated lattice parameters, space groups, and volumetric expansion normalized to room temperature for various gallium oxide polymorphs. He et al. [31] reported the structural parameters, band structure and Debye temperature of β -Ga₂O₃, also calculated based on density functional theory. Our recent DFT studies [32–34] correlate well with the abovementioned results. Additional results of calculations of physical properties and internal defects can be found in [22, 35–39].

This work aims to theoretically investigate the electronic structure of Fe-doped β -Ga₂O₃ by evaluating the calculated optical and thermodynamic bandgap impurity transition levels and analyzing the density of states and Raman scattering compared with experimentally observed data.

Methodology

2.1 Calculation details

All calculations were performed using the CRYSTAL-17 program [40] using the basis of linear combinations of atomic orbitals (LCAO). The all-electron Gaussian-type basis sets (BS) for gallium (Ga) and oxygen (O) atoms were taken from [41] and [42], respectively. We also used the basis from [43] for the iron (Fe) atom. We chose the nonlocal hybrid exchange-correlation functional B3PW [44] because it provides the best comparison of the structural and electronic properties of pure defect-free crystals with the results measured experimentally and described in the cited literature. The total energy convergence threshold for the self-consistent field (SCF) procedure was set to 10^{-7} and 10^{-8} a.u. for structural and frequency calculations, respectively. A quasi-Newtonian scheme has been used to optimize the geometry, which is implemented in the CRYSTAL17 code. The gradients are evaluated each time the total energy is calculated, and the second derivative matrix (i.e. the Hessian matrix) is built from the gradients and updated by the BFGS algorithm. Optimization is considered complete when the change in energy between iterations does not exceed 10^{-7} a.u. and conditions are achieved that satisfy the gradient and displacement criteria. The overall energy difference between the two SCF steps also has a high accuracy tolerance (10^{-7} a.u.). Effective atomic charges were calculated using Mulliken's population analysis [45]. Crystal reciprocal space integration was performed using a 4×4×4 Puck-Monchhorst grid, resulting in 30 k-points. The derivatives needed to construct the Hessian matrix were calculated numerically using the CRYSTAL17 code to calculate the frequencies of

the lattice vibrations at a point. [46,47]. Calculations of Raman tensors and spectral intensities were carried out using the coupled-perturbed Hartree–Fock approach [48].

To simulate the Fe-doped crystal, a periodic model of an extended unit cell (supercell) with a translation matrix of $1 \times 4 \times 2$ along the axes and containing 160 atoms was used. After relaxation, the supercell parameters were $a=12.29 \text{ \AA}$, $b=12.21 \text{ \AA}$, $c=11.65 \text{ \AA}$, $V=1699.6 \text{ \AA}^3$. The atomic concentration of Fe impurity is 1.56 in %, which is calculated as the ratio of the number of impurity atoms to the number of atoms in the Ga sublattice. Figure 1 shows the positions of Fe atoms in the regular positions of Ga atoms in the unit cell. Interstitial positions and substitutions at oxygen atom positions were not considered due to their high formation energy compared to Ga positions.

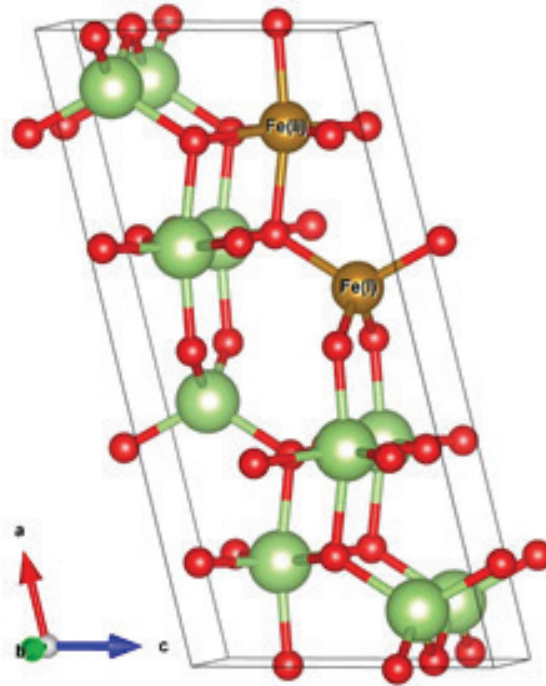


Figure 1. Fe atoms in substitution positions for Ga(I) and Ga(II) atoms.

2.2 Calculations of defect energy

The energy of formation of Fe in β -Ga₂O₃ is expressed as:

$$E_f(Fe_{Ga}^q) = E_{tot}(Fe_{Ga}^q) - E_{tot}(Ga_2O_3) + \mu(Ga) - \mu(Fe) + qE_F + E_{corr} \quad (1)$$

where $E_{tot}(Fe_{Ga}^q)$ – total energy of a Ga₂O₃ crystal with one substituting Fe_{Ga} in the charge state q , $E_{tot}(Ga_2O_3)$ – total energy of a pure Ga₂O₃ crystal. $\mu(Ga)$ and $\mu(Fe)$ – the chemical potentials of the Ga and Fe atoms, which varied between high and low oxygen chemical potentials, as will be described below. $q \times E_F$ is the change in electron energy due to the exchange of electrons and holes with the valence band. Finally, E_{corr} is a correction to the formation energy that takes into account the spurious electrostatic interaction between charged defects in neighboring supercells [49].

It is known that the energy of formation depends on the external conditions of crystal growth [50]. For example, the formation energy of an oxygen vacancy is determined by the relative abundance of Ga and O atoms, which are determined by the chemical potentials of the Ga and O atoms. At the same time, the chemical potential of the atoms depends on the experimental growth conditions. It varies within limits designated as high (O-rich) and low (Ga-rich) chemical potential. The state of the O₂ molecule is selected as the high chemical potential of oxygen, and

the metallic Ga is selected as the low chemical potential. Having made simple transformations from the following system of equations $\mu(\text{O}) < 1/2\mu(\text{O}_2) = 1/2E_{\text{tot}}(\text{O}_2)$; $\mu(\text{Ga}) < \mu(\text{Ga}^{\text{metal}}) = E_{\text{tot}}(\text{Ga})$; $2\mu_{\text{Ga}} + 3\mu_{\text{O}} = \mu(\text{Ga}_2\text{O}_3) = E_{\text{tot}}(\text{Ga}_2\text{O}_3)$ we obtain ranges of changes in chemical potentials. Chemical potential of oxygen:

$$1/3E_{\text{tot}}(\text{Ga}_2\text{O}_3) - 2/3E_{\text{tot}}(\text{Ga}) < \mu_{\text{O}} < 1/2\mu(\text{O}_2)$$

Similarly for the gallium potential:

$$1/2E_{\text{tot}}(\text{Ga}_2\text{O}_3) - 3/4E_{\text{tot}}(\text{O}_2) < \mu_{\text{Ga}} < \mu(\text{Ga}^{\text{metal}})$$

2.3 Transition levels

The transition level is defined as the Fermi level energy at which the formation energies of neutral and charged systems are equal [51,52]:

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}}(D, q) - E_{\text{tot}}(\text{bulk}) + \sum_i n_i \mu_i + q \left(\varepsilon \left(\frac{q}{q'} \right) - E_V \right) = \\ = E_{\text{tot}}(D, q') - E_{\text{tot}}(\text{bulk}) + \sum_i n_i \mu_i + q' \left(\varepsilon(q/q') - E_V \right) + E_{\text{corr}} \end{aligned}$$

or

$$\varepsilon(q/q') = \frac{E_{\text{tot}}(D, q') - E_{\text{tot}}(D, q) - E_{\text{corr}}}{q - q'} + E_V \quad (2)$$

To simulate a negatively charged state, we add one electron to the system and, in the case of a positively charged state, one hole. The q' state always corresponds to a state with one more electron: $q' = q + 1e$. Double charge transitions can be obtained from single charge transitions, for example: (+2/0) from (+1/0) and (+2/+1) as the average between them. The top of the valence band is set to zero energy, $E_V = 0$.

Equation (2) can be used to calculate the optical transition levels $\varepsilon_{\text{opt}}(q/q')$, i.e. levels without taking into account the relaxation of the crystal lattice with a charged defect (adiabatic approximation). The thermodynamic levels are determined from the optical levels, taking into account the complete relaxation of the defective crystal structure, according to the following expression:

$$\varepsilon_{\text{therm}} \left(\frac{q}{q'} \right) = \varepsilon_{\text{opt}} \left(\frac{q}{q'} \right) \pm E_{\text{rel}} \quad (3)$$

where E_{rel} is the relaxation energy in absolute value, calculated based on the difference in total energies between the relaxed and unrelaxed charged system.

Results and discussion

3.1 Structural and electronic properties

As a result of the complete relaxation of the atomic structure with an iron impurity in the substitution positions of gallium atoms, the average distances between neighboring atoms near the iron atom, $d(\text{Fe-O})$, the effective charge and magnetic moment of the iron atom, as well as the change in the band gap in comparison with the pure crystal were calculated (see table 1). From the data obtained, it is clear that the charge of iron atoms is slightly higher than that of the gallium atoms in a pure crystal. This leads to a slight uncompensated charge in the lattice, which is reflected in a slight increase in bond lengths between the iron impurity and neighboring oxygen atoms. In addition, the increase in lattice parameters and bond lengths between the Fe ion and neighboring oxygens is due to the slightly larger ionic radius of iron compared to the gallium ion in the tetrahedral (0.47 vs 0.49 nm) and octahedral (0.062 vs 0.064 nm) positions

[53]. In general, all parameter values from Table 1 differ and depend on the position of Fe in the lattice. The latter indicates the anisotropy of the electronic structure of the crystal depending on the local environment. Thus, due to the higher coordination of iron in the octahedral position (Fe_{Ga2}), a slightly larger displacement of nearby atoms and a narrowing of the band gap are observed than for the tetrahedral position (Fe_{Ga1}). The obtained results are in excellent agreement with previously presented experimental data described in the literature [21, 25, 28, 54].

Figure 2 (a,b), the bottom of the conduction band is represented by empty 4s and unfilled 3d states of Fe (trap levels). In this case, iron ions can capture free electrons from the conduction band, effectively suppressing both unintended conduction and UV and blue luminescence. This conclusion is in excellent agreement with the experimental observation, namely, a significant decrease in free charge carriers and a transition to a semi-insulating state, as well as the disappearance of photoluminescence peaks [55, 56]. If Fe ions are positively charged (see Figures 2 c, d), new unoccupied Fe levels appear in the band gap, which lies much deeper at the level of ~ 2 eV and characterize the impurity as a deep donor. In the case of capturing an additional electron, the 3d level of the Fe impurity is filled and the Fermi level is shifted higher (see Figures 2 e, f). In this case, the remaining unoccupied states are characterized by empty 4s states of Fe, located at a height of 1 to 1.5 eV above the top of the valence band.

It is interesting to note the behavior of electronic states in the range from -8 to -5 eV. It can be seen that in the ground (neutral) state the levels of Fe and O overlap, forming a chemical bond. Positive ionization of Fe ions leads to an increase in the amplitude of 3d levels in the range -8 to -6 eV (see Figures 2 c, d), and negative ionization, on the contrary, leads to an increase in the amplitude of the states of O ions. This behavior indicates the appearance of additional attraction between impurity Fe ions with O ions in the case of positive ionization and repulsion in the case of negative ionization. Indeed, positive ionization leads to a decrease in the estimated Fe-O bond length by approximately ~ 0.1 Å, to 1.78 Å (in tetrahedral coordination (Fe_{Ga1}) and up to 1.94 Å in octahedral coordination (Fe_{Ga2}) compared to the neutral state (see Table 1) On the contrary, with negative ionization, the oxygen environment around Fe moves away due to additional electrostatic repulsion. For the tetrahedral disposition, the bond length is 1.97 Å, and for the octahedral disposition is 2.12 Å.

Table 1. Calculated average distance between Fe and O ions, $d(Fe-O)$, effective charge q , magnetic moment $\mu(Fe)$, and band gap E_g

	$d(Fe-O), \text{Å}$	q, e	$\mu(Fe), \mu_B$	E_g, eV
Ga_2O_3 -Fe(I)	1.87	+1.71	4.21	4.81
Ga_2O_3 -Fe(II)	2.03	+1.72	4.33	4.73
Ga_2O_3	1.85/2.0	+1.68/-1.1	-	4.89

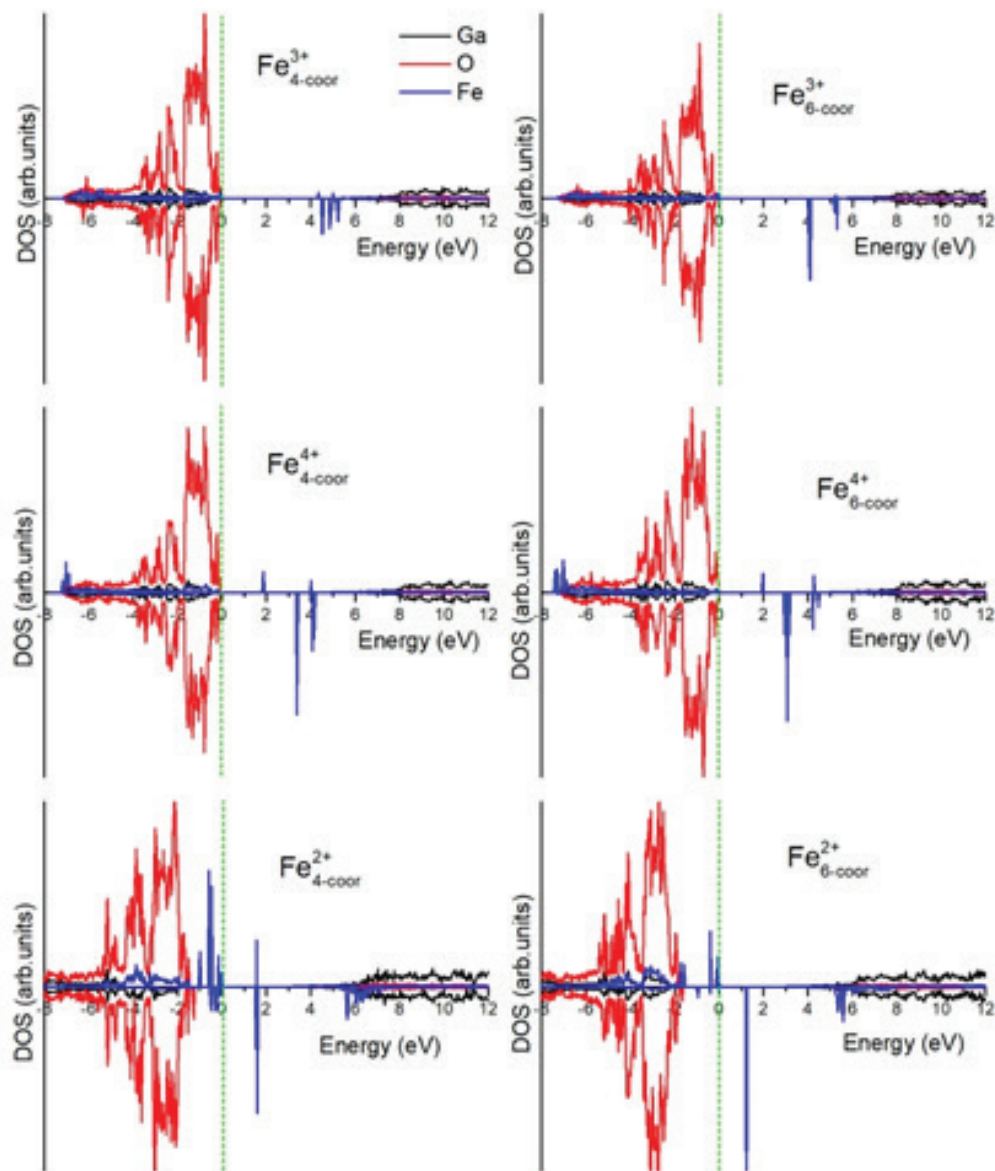


Figure 1. Total density of states for $\text{Fe}_{\text{Ga}1}$ (a,c,e) and $\text{Fe}_{\text{Ga}2}$ (b,d,f) in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. All impurity states have been magnified by factor 5. Green-dashed-vertical lines represent the Fermi level.

3.2 Transition levels

A deep acceptor character of Fe in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ has been well established and confirmed by a number of experimental evidence and first-principles calculations. For instance, using deep level transient spectroscopy (DLTS), secondary ion mass spectrometry (SIMS), and first-principles calculations, it has been found that Fe impurity is responsible for the trap level around 0.8 eV below the bottom of conduction band [25]. At this, intrinsic defects, such as V_{Ga} , V_{O} and related defects, were assigned to another close-spaced level of 0.75 eV, which is observed in samples irradiated with 600 keV protons at room temperature [57]. In another study, the change in the Fermi level has been calculated from UV photoemission spectra (UPS) [54]. The Fermi level decreases from 3.94 to 3.78 eV after annealing of iron-doped crystals, which may be due to the capture of excited electrons from the conduction band by Fe^{3+} traps, indicating that the trap depth may be more than 1 eV. Using the hybrid screened HSE functional, the thermodynamic levels were predicted to be located at a depth of 0.59 and 0.61 eV for $\text{Fe}_{\text{Ga}1}$ and $\text{Fe}_{\text{Ga}2}$, respectively [25].

It has also been shown that β -Ga₂O₃ doped with ~400 ppm iron exhibits a higher conductivity photoresponse under excitation of 4.4–4.8 eV. This indicates that Fe has a deep donor level above the top of the valence band [58].

To quantitatively confirm these considerations, we have calculated the optical and thermodynamic transition levels of iron. We've found that the accumulation of iron impurity in the Ga(2) site is favored due to the slightly lower formation energy compared to the Ga(1) site, although both sites are energetically favorable. Under conditions of high chemical potential of gallium atoms, the energy of iron formation increases by ~1 eV (see Figure 2a). During the negative iron ionization, when transition from a neutral to negatively charged (-1) state occurs, the corresponding levels of the optical transition $\epsilon_{opt}(0/-1)$ lie at a depth of more than 1 eV from the bottom of the conduction band, which indicates the deep acceptor nature of iron. At the same time, positive ionization of iron reveals the presence of a deep donor transition level $\epsilon_{opt}(1+/0)$, which lies deep 4 eV below the bottom of the conduction band or 1 eV above the top of the valence band.

We have also calculated the thermodynamic transition levels corresponding to the thermal excitation energies of deep or shallow donor (acceptor) centers. In contrast to the optical transition level, it assumes complete relaxation of the charged defect structure. As can be seen from Table 2, $\epsilon_{therm}(0/-1)$ shifts towards the center of the band gap, indicating deeper trap levels lying more than 2 eV below the bottom of the conduction band. $\epsilon_{therm}(1+/0)$ has the same tendency with a shift of levels by 1.8 eV above the top of the valence band. Overall, our results strongly suggest that iron is a deep acceptor and is in good agreement with previous theoretical studies and experimental findings.

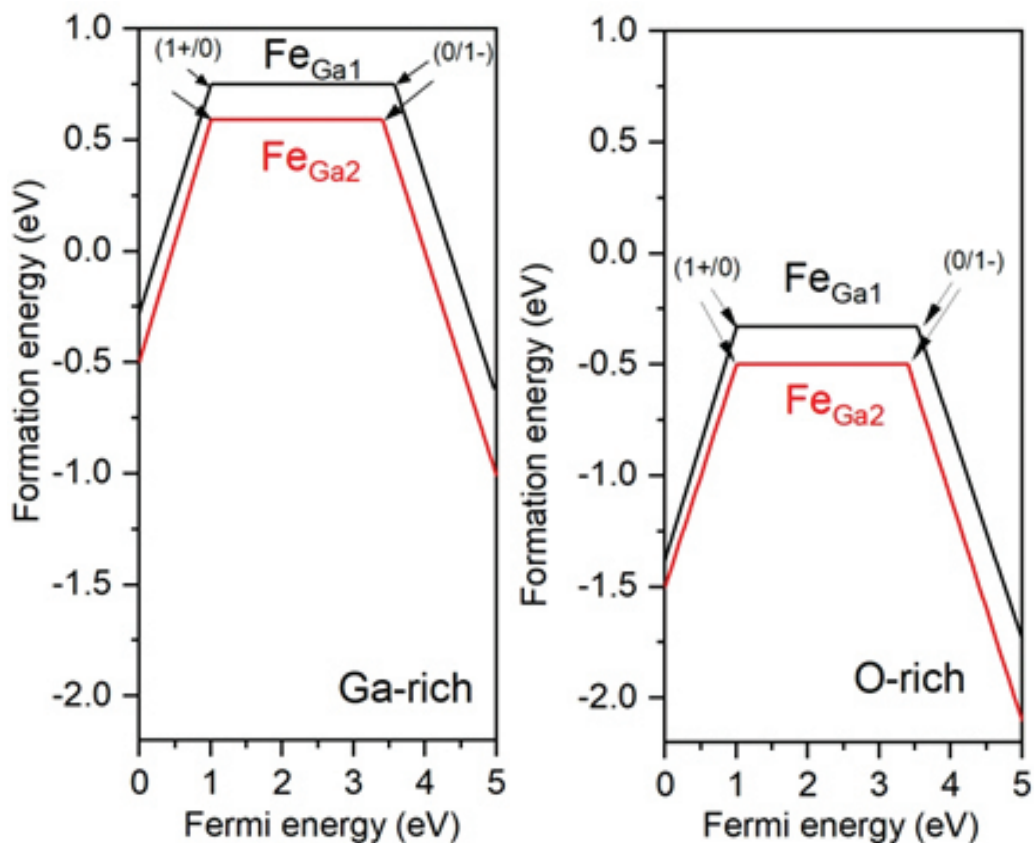


Figure 2. Formation energies for Fe substituted Ga positions in β -Ga₂O₃ plotted against the Fermi energy for Ga-rich (a) and O-rich conditions (b).

Table 2. Transition levels $\varepsilon(q/q')$ (in eV) for an iron-doped β -Ga₂O₃ crystal

	Transition levels	ε_{opt}	ε_{therm}	E_{rel}
Fe _{Ga1}	1+/0	1.0	1.8	0.8
	0/-1	3.6	2.36	1.24
Fe _{Ga2}	1+/0	1.0	1.7	0.7
	0/-1	3.5	2.77	0.73

3.3 Raman spectra

The results of the calculation of the Raman spectra are shown in Figure 3. Eleven peaks have been detected for all samples. These peaks observed at 125, 157, 178, 207, 322, 350, 460, 494, 622, 662, and 761 cm⁻¹ correspond to Bg(2), Ag(2), Ag(3), Ag(4), Ag(5), Ag(6), Ag(7), Ag(8), Ag(9), and Ag(10) phonon modes, respectively. As a rule, the low-frequency zone (I) at 125, 157, 178, 207 cm⁻¹ is associated with vibration and translation of tetrahedral and octahedral chains, the mid-frequency zone (II) at 322, 350, 460, 494 cm⁻¹ reflects the deformation of the GaO₆ octahedron, and high-frequency zones (III) and (IV) at 622, 662 and 761 cm⁻¹ relate to the stretching and bending of the GaO₄ tetrahedron [59,60]. The experimentally observed Raman spectra of β -Ga₂O₃ [54] show peaks at 115, 146, 171, 201, 321, 348, 418, 477, 632, 660, and 768 cm⁻¹ (indicated by red arrows in Figure 3), which are in good agreement with the calculated peaks. Good agreement between the calculated and experimental spectra means the high quality of the synthesized crystals. Considering the supposed shortcomings of the calculation model and the fact that the real material defects cannot be isolated, the experimental spectra are generally consistent with the calculated spectra for pure β -Ga₂O₃.

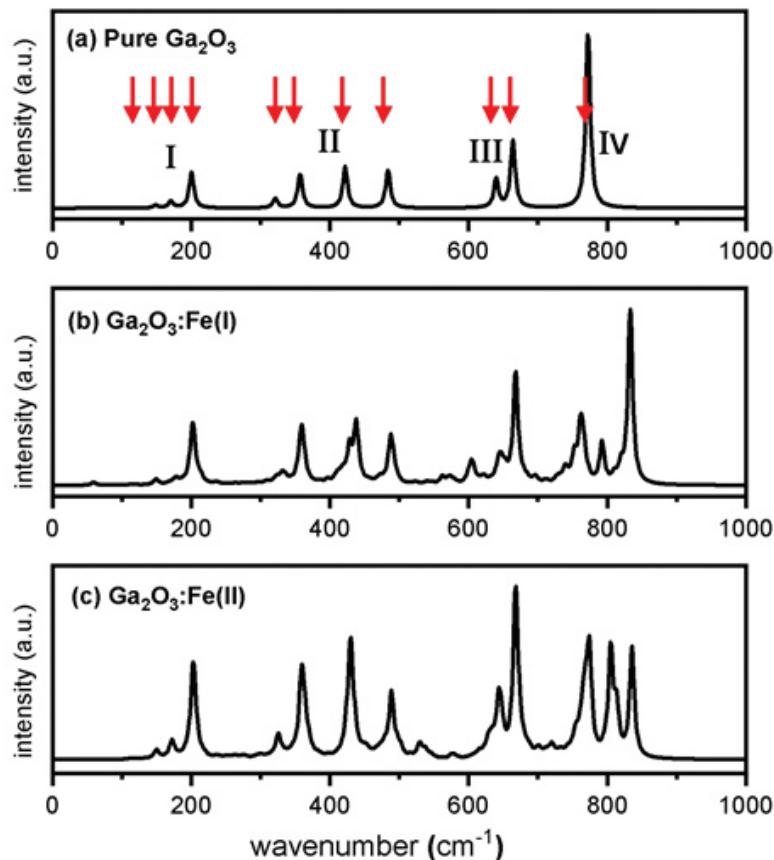


Figure 3. Calculated full Raman spectra for pure Ga₂O₃ (a), Fe_{Ga1}:Ga₂O₃ (b) and Fe_{Ga2}:Ga₂O₃ (c)

Doping with iron led to an ambiguous change in the spectrum. In general, for Fe(1) and Fe(2), a small change is observed in low-frequency modes, which may be due to two competing mechanisms: 1) a decrease in mode intensity due to an increase in lattice parameters due to the slightly larger Fe atom size; and 2) mode enhancement due to a decrease in effective atomic mass. The average frequency range for Fe(1) has not changed significantly, while for Fe(2) an additional peak appears at 529 cm^{-1} , indicating an increase in the contribution of GaO6 to the deformation. In the high-frequency range, a slight positive peak shift compared to the pure crystal is observed for both Fe positions and a relative increase in intensity. The mode at 761 cm^{-1} after Fe doping decayed into 3, which the enhancement of the vibrational component of tetrahedra and octahedra can explain. As already has been noted, the latter may be due to the low effective atomic mass of the substituting Fe atom, which dominates the slight increase in bond length. This ultimately leads to an increase in the frequency of vibrational modes in the high-frequency range.

Conclusions

This paper presents the results of a hybrid B3PW study of the electronic structure of Fe-doped $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ by evaluating the calculated optical and thermodynamic band gap impurity transition levels, as well as analyzing the density of states and Raman spectra in comparison with experimentally observed data.

We have found that Fe leads to a slight increase in lattice parameters at the expense of a slightly larger ionic radius. Electronic state analysis has showed that Fe ions can capture free electrons from the conduction band, effectively suppressing both unintended conduction and UV-visible luminescence. Positive ionization of Fe ions leads to an increase in the amplitude of 3d levels from -8 to -6 eV (see Figure 1 c, d), and negative ionization, on the contrary, leads to an increase in the amplitude of the O ion state.

We have found that Fe has a dual nature; it has deep donor and deep acceptor levels. However, the deep acceptor nature of Fe is preferred because the donor state has a higher formation energy.

The calculated Raman scattering of pure $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ agrees well with the observed one. Doping with Fe led to an ambiguous change in the spectrum; however, the overall picture of the spectrum is preserved due to insignificant relaxations after the introduction of Fe. For the Fe impurity, changes are observed mainly in the high-frequency region, which indicates an increase in the vibrational modes of tetrahedral and octahedral bonds.

References

1. Pearton S.J. et al. A review of Ga_2O_3 materials, processing, and devices // *Appl. Phys. Rev.* – 2018. – T. 5. № 1. – C. 011301.
2. Zhang J. et al. Recent progress on the electronic structure, defect, and doping properties of Ga_2O_3 // *APL Mater.* AIP Publishing LLC/AIP Publishing – 2020. – T. 8. № 2. – C. 020906.
3. Stepanov S.I. et al. Gallium oxide: Properties and applications - A review // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2016. – T. 44. № 1. – C. 63-86.
4. He H. et al. First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of Ga_2O_3 in its monoclinic and hexagonal phases // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* - 2006. T. 74. № 19. – C. 1-8.
5. Janowitz C. et al. Experimental electronic structure of In_2O_3 and Ga_2O_3 // *New J. Phys.* IOP Publishing – 2011. –T. 13. № 8. –C. 085014.
6. Sasaki K. et al. Ga_2O_3 schottky barrier diodes fabricated by using single-crystal $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (010) substrates // *IEEE Electron Device Lett.* – 2013. –T. 34. № 4. – C. 493-495.
7. Konishi K. et al. 1-kV vertical Ga_2O_3 field-plated Schottky barrier diodes // *Appl. Phys. Lett.* AIP Publishing LLC/AIP Publishing – 2017. –T. 110. № 10. –C. 103506.
8. Galazka Z. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ for wide-bandgap electronics and optoelectronics // *Semicond. Sci. Technol.* IOP Publishing – 2018. – T. 33. № 11. – C. 113001.

9. Luchechko A. et al. Luminescence spectroscopy of Cr³⁺ ions in bulk single crystalline β -Ga₂O₃ // J. Phys. D. Appl. Phys. IOP Publishing. – 2020. – T. 53. № 35. – C. 354001.
10. Usui Y. et al. Ce-doped Ga₂O₃ single crystalline semiconductor showing scintillation features // Optik (Stuttg). Elsevier GmbH. – 2017. – T. 143. – C. 150-157.
11. Drozdowski W. et al. β -Ga₂O₃:Ce as a fast scintillator: An unclear role of cerium // Radiat. Meas. – 2019. – T. 121. – C. 49-53.
12. Li W. et al. Fabrication of cerium-doped β -Ga₂O₃ epitaxial thin films and deep ultraviolet photodetectors // Appl. Opt. – 2018. – T. 57. № 3. – C. 538.
13. Alhalaili B. et al. Gallium oxide nanowires for UV detection with enhanced growth and material properties // Sci. Reports 2020 101. Nature Publishing Group. – 2020. – T. 10. № 1. – C. 1-14.
14. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. American Physical Society. – 1996. – T. 54. № 16. – C. 11169.
15. Varley J.B., Schleife A. Bethe–Salpeter calculation of optical-absorption spectra of In₂O₃ and Ga₂O₃ // Semicond. Sci. Technol. IOP Publishing. – 2015. – T. 30. № 2. – C. 024010.
16. Tadjer M.J. et al. Editors' Choice Communication—A (001) β -Ga₂O₃ MOSFET with +2.9 V Threshold Voltage and HfO₂ Gate Dielectric // ECS J. Solid State Sci. Technol. IOP Publishing. – 2016. – T. 5. № 9. – C. P468.
17. Back M. et al. Boltzmann Thermometry in Cr³⁺-Doped Ga₂O₃ Polymorphs: The Structure Matters // Adv. Opt. Mater. – 2021. – T. 9. № 9. – C. 2100033.
18. Ai W. et al. Radiation damage in β -Ga₂O₃ induced by swift heavy ions // Jpn. J. Appl. Phys. IOP Publishing. – 2019. – T. 58. № 12. – C. 120914.
19. Farzana E. et al. Impact of deep level defects induced by high energy neutron radiation in β -Ga₂O₃ // APL Mater. – 2019. – T. 7. № 2. – C. 022502.
20. Baldini M., Galazka Z., Wagner G. Recent progress in the growth of β -Ga₂O₃ for power electronics applications // Mater. Sci. Semicond. Process. Elsevier Ltd. – 2018. – T. 78. № July. – C. 132-146.
21. Lyons J.L. A survey of acceptor dopants for β -Ga₂O₃ // Semicond. Sci. Technol. IOP Publishing. – 2018. – T. 33. № 5. – C. 05LT02.
22. McCluskey M.D. Point defects in Ga₂O₃ // J. Appl. Phys. – 2020. – T. 127. – C. 101101.
23. Peelaers H., Van de Walle C.G. Brillouin zone and band structure of β -Ga₂O₃ // Phys. status solidi. John Wiley & Sons, Ltd. – 2015. – T. 252. № 4. – C. 828–832.
24. Sun C. et al. Fabrication of β -Ga₂O₃ thin films and solar-blind photodetectors by laser MBE technology // Opt. Mater. Express. Optical Society of America. – 2014. – T. 4. № 5. – C. 1067-1076.
25. Ingebrigtsen M.E. et al. Iron and intrinsic deep level states in Ga₂O₃ // Appl. Phys. Lett. AIP Publishing LLC AIP Publishing. – 2018. – T. 112. № 4. – C. 042104.
26. Lenyk C.A. et al. Deep donors and acceptors in β -Ga₂O₃ crystals: Determination of the Fe^{2+/3+} level by a noncontact method // J. Appl. Phys. American Institute of Physics Inc. – 2019. – T. 126. № 24.
27. Bhandari S., Zvanut M.E., Varley J.B. Optical absorption of Fe in doped Ga₂O₃ // J. Appl. Phys. American Institute of Physics Inc. – 2019. – T. 126. № 16. – C. 165703.
28. Polyakov A.Y. et al. Electrical Properties, Deep Levels and Luminescence Related to Fe in Bulk Semi-Insulating β -Ga₂O₃ Doped with Fe // ECS J. Solid State Sci. Technol. The Electrochemical Society. – 2019. – T. 8. № 7. – C. Q3091–Q3096.
29. Sun R. et al. On the origin of red luminescence from iron-doped β -Ga₂O₃ bulk crystals // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics Inc. – 2020. – T. 117. № 5. – C. 52101.
30. Yoshioka S. et al. Structures and energetics of Ga₂O₃ polymorphs // J. Phys. Condens. Matter. IOP Publishing. – 2007. – T. 19. № 34. – C. 346211.
31. He H., Blanco M.A., Pandey R. Electronic and thermodynamic properties β -Ga₂O₃ // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics AIP. – 2006. – T. 88. № 26. – C. 261904.
32. Usseinov A. et al. Ab-Initio Calculations of Oxygen Vacancy in Ga₂O₃ Crystals // Latv. J. Phys. Tech. Sci. Sciendo. – 2021. – T. 58. № 2. – C. 3-10.
33. Usseinov A. et al. Vacancy Defects in Ga₂O₃: First-Principles Calculations of Electronic Structure // Materials (Basel). Multidisciplinary Digital Publishing Institute. – 2021. – T. 14. № 23. – C. 7384.
34. Usseinov A. et al. Pair vacancy defects in β -Ga₂O₃ crystal: Ab initio study // Opt. Mater. X. Elsevier. – 2022. – T. 16. – C. 100200.
35. Lee S.D., Akaiwa K., Fujita S. Thermal stability of single crystalline alpha gallium oxide films on sapphire substrates // Phys. status solidi. John Wiley & Sons, Ltd. – 2013. – T. 10. № 11. – C. 1592-1595.

36. Poncé S., Giustino F. Structural, electronic, elastic, power, and transport properties of β -Ga₂O₃ from first principles // *Phys. Rev. Res.* American Physical Society. – 2020. – T. 2. № 3. – C. 033102.
37. Kyrtsov A., Matsubara M., Bellotti E. Migration mechanisms and diffusion barriers of vacancies in Ga₂O₃ // *Phys. Rev. B.* American Physical Society. – 2017. – T. 95. № 24. – C. 245202.
38. Blanco M.A. et al. Energetics and migration of point defects in Ga₂O₃ // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* American Physical Society. 2005. – T. 72. № 18. – C. 184103.
39. Peelaers H. et al. Deep acceptors and their diffusion in Ga₂O₃ // *APL Mater.* American Institute of Physics Inc. – 2019. – T. 7. № 2.
40. Dovesi R. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* John Wiley & Sons, Ltd. – 2018. – T. 8. № 4. – C. e1360.
41. Pandey R., Jaffe J.E., Harrison N.M. Ab initio study of high pressure phase transition in GaN // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1994. – T. 55. № 11. – C. 1357-1361.
42. Towler M.D. et al. Ab initio study of MnO and NiO // *Phys. Rev. B.* American Physical Society. – 1994. – T. 50. № 8. – C. 5041-5054.
43. Vilela Oliveira D. et al. BSSE-correction scheme for consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations // *J. Comput. Chem.* John Wiley & Sons, Ltd. – 2019. – T. 40. № 27. – C. 2364-2376.
44. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – T. 98. № 7. – C. 5648-5652.
45. Mulliken R.S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies // *J. Chem. Phys.* - 1955. – T. 23. № 10. – C. 1841-1846.
46. Pascale F. et al. The calculation of the vibrational frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code // *J. Comput. Chem.* John Wiley & Sons, Ltd. - 2004. – T. 25. № 6. – C. 888-897.
47. Zicovich-Wilson C.M. et al. Calculation of the vibration frequencies of α -quartz: The effect of Hamiltonian and basis set // *J. Comput. Chem.* John Wiley & Sons, Ltd. - 2004. – T. 25. № 15. – C. 1873-1881.
48. Ferrero M. et al. Coupled perturbed Hartree-Fock for periodic systems: The role of symmetry and related computational aspects // *J. Chem. Phys.* AIP Publishing. - 2008. – T. 128. № 1.
49. Makov G., Payne M.C. Periodic boundary conditions in ab initio calculations // *Phys. Rev. B.* - 1995. – T. 51. № 7. – C. 4014-4022.
50. Van De Walle C.G., Neugebauer J. First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides // *J. Appl. Phys.* - 2004. – T. 95. № 8. – C. 3851-3879.
51. 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 - Condens. Matter Mater. Phys.* - 2008. – T. 78. № 23. – C. 235104.
52. Scherz U., Scheffler M. Density-Functional Theory of sp-Bonded Defects in III/V Semiconductors // *Semicond. Semimetals.* Elsevier. - 1993. – T. 38. № C. – C. 1-58.
53. Kittel C. *Introduction to Solid State Physics.* 8th ed. New York: Wiley. - 2004. 704 c.
54. Zhang N. et al. Structural and electronic characteristics of Fe-doped β -Ga₂O₃ single crystals and the annealing effects // *J. Mater. Sci.* 2021 5623. Springer. - 2021. – T. 56. № 23. – C. 13178-13189.
55. Harwig T., Kellendonk F. Some observations on the photoluminescence of doped β -galliumsesquioxide // *J. Solid State Chem.* – 1978. – T. 24. № 3–4. – C. 255-263.
56. Harwig T., Wubs G.J., Dirksen G.J. Electrical properties of β -Ga₂O₃ single crystals // *Solid State Commun.* Pergamon. – 1976. – T. 18. № 9–10. – C. 1223-1225.
57. Ingebrigtsen M.E. et al. Impact of proton irradiation on conductivity and deep level defects in β -Ga₂O₃ // *APL Mater.* American Institute of Physics Inc. - 2019. – T. 7. № 2.
58. Imscher K. et al. Electrical properties of β -Ga₂O₃ single crystals grown by the Czochralski method // *J. Appl. Phys.* AIP Publishing. - 2011. – T. 110. № 6.
59. Galván C. et al. Structural and Raman studies of Ga₂O₃ obtained on GaAs substrate // *Mater. Sci. Semicond. Process.* Pergamon. – 2016. – T. 41. – C. 513-518.
60. Onuma T. et al. Polarized Raman spectra in β -Ga₂O₃ single crystals // *J. Cryst. Growth.* North-Holland. – 2014. – T. 401. – C. 330-333.

А.Б. Усеинов, Ж.К. Койшыбаева, А.Т. Акилбеков

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

Темір қосылған β -Ga₂O₃ кристалының электронды және дірілдік қасиеттерінің гибриді DFT

Андатпа. Бұл жұмыста темір қосылған β -Ga₂O₃ энергетикалық және электронды-оптикалық қасиеттерін есептеу нәтижелері келтірілген. Әр түрлі зарядтау күйлері үшін тыйым салынған аймақтағы электронды қоспа деңгейлерінің орналасуын талдау арқылы Fe акцепторлық қоспа екені анықталды. Оптикалық және термодинамикалық өтпелі деңгейлерді бағалау темірдің акцепторлық қоспасының терең сипатын көрсетеді. Сонымен қатар, темір Ферми энергиясының өте төмен мәндерінде донор рөлін атқара алады, алайда мұндай жағдайдың пайда болу ықтималдығы өте аз. Біз темір қоспасының комбинациялық шашырауды екіұшты түрде өзгертетінін анықтадық. Алмастыратын темір атомының төмен тиімді атомдық массасына байланысты допинг жоғары жиілікті диапазондағы тербелістердің фондық режимдерінің айқын жоғарылауына әкеледі (~600-800 см⁻¹). Нәтижелер темір қоспасының акцепторлық сипатын растайтын эксперименттік бақылаулармен жақсы үйлеседі.

Түйін сөздер: β -Ga₂O₃, оптоэлектроника, акцепторлық деңгей, тығыздық функциясының теориясы.

А.Б. Усеинов, Ж.К. Койшыбаева, А.Т. Акилбеков

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

Гибридные DFT электронных и вибрационных свойств кристалла β -Ga₂O₃ допированных железом

Аннотация. В данной работе представлены результаты расчетов энергетических и электронно-оптических свойств β -Ga₂O₃, легированного железом. Анализируя расположение уровней электронных примесей в запрещенной зоне для различных состояний заряда, показано, что Fe является акцепторной примесью. Оценка как оптических, так и термодинамических уровней перехода указывает на глубокую природу акцепторной примеси железа. Кроме того, железо может играть роль донора при очень низких энергиях Ферми, но вероятность образования такого состояния крайне мала. Мы обнаружили, что железо неоднозначно изменяет комбинационное рассеяние света. Из-за низкой эффективной атомной массы замещающего атома железа легирование приводит к выраженному усилению фонных мод колебаний в высокочастотном диапазоне (~600-800 см⁻¹). Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными наблюдениями, подтверждающими акцепторную природу примеси железа.

Ключевые слова: β -Ga₂O₃, оптоэлектроника, уровень акцептора, теория функционала плотности.

References

1. Pearton S.J. et al. A review of Ga₂O₃ materials, processing, and devices // Appl. Phys. Rev. 2018. - Vol. 5, № 1. P. 011301.
2. Zhang J. et al. Recent progress on the electronic structure, defect, and doping properties of Ga₂O₃ // APL Mater. AIP Publishing LLC/AIP Publishing, 2020. Vol. 8, № 2. P. 020906.
3. Stepanov S.I. et al. Gallium oxide: Properties and applications - A review // Rev. Adv. Mater. Sci. 2016. Vol. 44, № 1. P. 63-86.
4. He H. et al. First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of Ga₂O₃ in its monoclinic and hexagonal phases // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2006. Vol. 74, № 19. P. 1-8.
5. Janowitz C. et al. Experimental electronic structure of In₂O₃ and Ga₂O₃ // New J. Phys. IOP Publishing, 2011. Vol. 13, № 8. P. 085014.

6. Sasaki K. et al. Ga₂O₃ schottky barrier diodes fabricated by using single-crystal β-Ga₂O₃ (010) substrates // IEEE Electron Device Lett. 2013. Vol. 34, № 4. P. 493-495.
7. Konishi K. et al. 1-kV vertical Ga₂O₃ field-plated Schottky barrier diodes // Appl. Phys. Lett. AIP Publishing LLC AIP Publishing, 2017. Vol. 110, № 10. P. 103506.
8. Galazka Z. β-Ga₂O₃ for wide-bandgap electronics and optoelectronics // Semicond. Sci. Technol. IOP Publishing, 2018. Vol. 33, № 11. P. 113001.
9. Luhechko A. et al. Luminescence spectroscopy of Cr³⁺ ions in bulk single crystalline β-Ga₂O₃ // J. Phys. D. Appl. Phys. IOP Publishing, 2020. Vol. 53, № 35. P. 354001.
10. Usui Y. et al. Ce-doped Ga₂O₃ single crystalline semiconductor showing scintillation features // Optik (Stuttg). Elsevier GmbH., 2017. Vol. 143. P. 150-157.
11. Drozdowski W. et al. β-Ga₂O₃:Ce as a fast scintillator: An unclear role of cerium // Radiat. Meas. 2019. Vol. 121, № October 2018. P. 49-53.
12. Li W. et al. Fabrication of cerium-doped β-Ga₂O₃ epitaxial thin films and deep ultraviolet photodetectors // Appl. Opt. 2018. Vol. 57, № 3. P. 538.
13. Alhalaili B. et al. Gallium oxide nanowires for UV detection with enhanced growth and material properties // Sci. Reports 2020 101. Nature Publishing Group, 2020. Vol. 10, № 1. P. 1-14.
14. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1996. Vol. 54, № 16. P. 11169.
15. Varley J.B., Schleife A. Bethe–Salpeter calculation of optical-absorption spectra of In₂O₃ and Ga₂O₃ // Semicond. Sci. Technol. IOP Publishing, 2015. Vol. 30, № 2. P. 024010.
16. Tadjer M.J. et al. Editors' Choice Communication—A (001) β-Ga₂O₃ MOSFET with +2.9 V Threshold Voltage and HfO₂ Gate Dielectric // ECS J. Solid State Sci. Technol. IOP Publishing, 2016. Vol. 5, № 9. P. P468.
17. Back M. et al. Boltzmann Thermometry in Cr³⁺-Doped Ga₂O₃ Polymorphs: The Structure Matters! // Adv. Opt. Mater. 2021. Vol. 9, № 9. P. 2100033.
18. Ai W. et al. Radiation damage in β-Ga₂O₃ induced by swift heavy ions // Jpn. J. Appl. Phys. IOP Publishing, 2019. Vol. 58, № 12. P. 120914.
19. Farzana E. et al. Impact of deep level defects induced by high energy neutron radiation in β-Ga₂O₃ // APL Mater. 2019. Vol. 7, № 2. P. 022502.
20. Baldini M., Galazka Z., Wagner G. Recent progress in the growth of β-Ga₂O₃ for power electronics applications // Mater. Sci. Semicond. Process. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 78, № July. P. 132-146.
21. Lyons J.L. A survey of acceptor dopants for β-Ga₂O₃ // Semicond. Sci. Technol. IOP Publishing, 2018. Vol. 33, № 5. P. 05LT02.
22. McCluskey M.D. Point defects in Ga₂O₃ // J. Appl. Phys. 2020. Vol. 127. P. 101101.
23. Peelaers H., Van de Walle C.G. Brillouin zone and band structure of β-Ga₂O₃ // Phys. status solidi. John Wiley & Sons, Ltd, 2015. Vol. 252, № 4. P. 828-832.
24. Sun C. et al. Fabrication of β-Ga₂O₃ thin films and solar-blind photodetectors by laser MBE technology // Opt. Mater. Express. Optical Society of America, 2014. Vol. 4, № 5. P. 1067-1076.
25. Ingebrigtsen M.E. et al. Iron and intrinsic deep level states in Ga₂O₃ // Appl. Phys. Lett. AIP Publishing LLC AIP Publishing, 2018. Vol. 112, № 4. P. 042104.
26. Lenyk C.A. et al. Deep donors and acceptors in β-Ga₂O₃ crystals: Determination of the Fe^{2+/3+} level by a noncontact method // J. Appl. Phys. American Institute of Physics Inc., 2019. Vol. 126, № 24.
27. Bhandari S., Zvanut M.E., Varley J.B. Optical absorption of Fe in doped Ga₂O₃ // J. Appl. Phys. American Institute of Physics Inc., 2019. Vol. 126, № 16. P. 165703.
28. Polyakov A.Y. et al. Electrical Properties, Deep Levels and Luminescence Related to Fe in Bulk Semi-Insulating β-Ga₂O₃ Doped with Fe // ECS J. Solid State Sci. Technol. The Electrochemical Society, 2019. Vol. 8, № 7. P. Q3091-Q3096.
29. Sun R. et al. On the origin of red luminescence from iron-doped β-Ga₂O₃ bulk crystals // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics Inc., 2020. Vol. 117, № 5. P. 52101.
30. Yoshioka S. et al. Structures and energetics of Ga₂O₃ polymorphs // J. Phys. Condens. Matter. IOP Publishing, 2007. Vol. 19, № 34. P. 346211.
31. He H., Blanco M.A., Pandey R. Electronic and thermodynamic properties β-Ga₂O₃ // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics AIP, 2006. Vol. 88, № 26. P. 261904.
32. Usseinov A. et al. Ab-Initio Calculations of Oxygen Vacancy in Ga₂O₃ Crystals // Latv. J. Phys. Tech. Sci. Sciendo, 2021. Vol. 58, № 2. P. 3-10.
33. Usseinov A. et al. Vacancy Defects in Ga₂O₃: First-Principles Calculations of Electronic Structure // Materials (Basel). Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2021. Vol. 14, № 23. P. 7384.

34. Usseinov A. et al. Pair vacancy defects in β -Ga₂O₃ crystal: Ab initio study // *Opt. Mater.* X. Elsevier, 2022. Vol. 16. P. 100200.
35. Lee S.D., Akaiwa K., Fujita S. Thermal stability of single crystalline alpha gallium oxide films on sapphire substrates // *Phys. status solidi.* John Wiley & Sons, Ltd, 2013. Vol. 10, № 11. P. 1592-1595.
36. Poncé S., Giustino F. Structural, electronic, elastic, power, and transport properties of β -Ga₂O₃ from first principles // *Phys. Rev. Res.* American Physical Society, 2020. Vol. 2, № 3. P. 033102.
37. Kyrtos A., Matsubara M., Bellotti E. Migration mechanisms and diffusion barriers of vacancies in Ga₂O₃ // *Phys. Rev. B.* American Physical Society, 2017. Vol. 95, № 24. P. 245202.
38. Blanco M.A. et al. Energetics and migration of point defects in Ga₂O₃ // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* American Physical Society, 2005. Vol. 72, № 18. P. 184103.
39. Peelaers H. et al. Deep acceptors and their diffusion in Ga₂O₃ // *APL Mater.* American Institute of Physics Inc., 2019. Vol. 7, № 2.
40. Dovesi R. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* John Wiley & Sons, Ltd, 2018. Vol. 8, № 4. P. e1360.
41. Pandey R., Jaffe J.E., Harrison N.M. Ab initio study of high pressure phase transition in GaN // *J. Phys. Chem. Solids.* 1994. Vol. 55, № 11. P. 1357-1361.
42. Towler M.D. et al. Ab initio study of MnO and NiO // *Phys. Rev. B.* American Physical Society, 1994. Vol. 50, № 8. P. 5041-5054.
43. Vilela Oliveira D. et al. BSSE-correction scheme for consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations // *J. Comput. Chem.* John Wiley & Sons, Ltd, 2019. Vol. 40, № 27. P. 2364-2376.
44. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98, № 7. P. 5648-5652.
45. Mulliken R.S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies // *J. Chem. Phys.* 1955. Vol. 23, № 10. P. 1841-1846.
46. Pascale F. et al. The calculation of the vibrational frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code // *J. Comput. Chem.* John Wiley & Sons, Ltd, 2004. Vol. 25, № 6. P. 888-897.
47. Zicovich-Wilson C.M. et al. Calculation of the vibration frequencies of α -quartz: The effect of Hamiltonian and basis set // *J. Comput. Chem.* John Wiley & Sons, Ltd, 2004. Vol. 25, № 15. P. 1873-1881.
48. Ferrero M. et al. Coupled perturbed Hartree-Fock for periodic systems: The role of symmetry and related computational aspects // *J. Chem. Phys.* AIP Publishing, 2008. Vol. 128, № 1.
49. Makov G., Payne M.C. Periodic boundary conditions in ab initio calculations // *Phys. Rev. B.* 1995. Vol. 51, № 7. P. 4014-4022.
50. Van De Walle C.G., Neugebauer J. First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95, № 8. P. 3851-3879.
51. 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 - Condens. Matter Mater. Phys.* 2008. Vol. 78, № 23. P. 235104.
52. Scherz U., Scheffler M. Density-Functional Theory of sp-Bonded Defects in III/V Semiconductors // *Semicond. Semimetals.* Elsevier, 1993. Vol. 38, № C. P. 1-58.
53. Kittel C. *Introduction to Solid State Physics.* 8th ed. New York: Wiley, 2004. 704 p.
54. Zhang N. et al. Structural and electronic characteristics of Fe-doped β -Ga₂O₃ single crystals and the annealing effects // *J. Mater. Sci.* 2021 5623. Springer, 2021. Vol. 56, № 23. P. 13178-13189.
55. Harwig T., Kellendonk F. Some observations on the photoluminescence of doped β -galliumsesquioxide // *J. Solid State Chem.* 1978. Vol. 24, № 3-4. P. 255-263.
56. Harwig T., Wubs G.J., Dirksen G.J. Electrical properties of β -Ga₂O₃ single crystals // *Solid State Commun.* Pergamon, 1976. Vol. 18, № 9-10. P. 1223-1225.
57. Ingebrigtsen M.E. et al. Impact of proton irradiation on conductivity and deep level defects in β -Ga₂O₃ // *APL Mater.* American Institute of Physics Inc., 2019. Vol. 7, № 2.
58. Irmscher K. et al. Electrical properties of β -Ga₂O₃ single crystals grown by the Czochralski method // *J. Appl. Phys.* AIP Publishing, 2011. Vol. 110, № 6.
59. Galván C. et al. Structural and Raman studies of Ga₂O₃ obtained on GaAs substrate // *Mater. Sci. Semicond. Process.* Pergamon, 2016. Vol. 41. P. 513-518.
60. Onuma T. et al. Polarized Raman spectra in β -Ga₂O₃ single crystals // *J. Cryst. Growth.* North-Holland, 2014. Vol. 401. P. 330-333.

Сведения об авторах:

A. Usseinov – PhD, Associate Professor, L.N.Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev str., Astana, Kazakhstan.

Zh. Koishibayeva – Master’s student, L.N.Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev str., Astana, Kazakhstan.

A. Akilbekov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, L.N.Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev str., Astana, Kazakhstan.

А.Б. Усеинов – PhD, доцент, Л.Н. Гумилев атындағы Евразия Ұлттық университеті, Сатпаев көш., 2, Астана қ., Қазақстан.

Ж.К. Койшыбаева – магистрант, Л.Н. Гумилев атындағы Евразия Ұлттық университеті, Сатпаев көш., 2, Астана қ., Қазақстан.

А.Т. Акилбеков – ф.-м.ғ.д., профессор, Л.Н. Гумилев атындағы Евразия Ұлттық университеті, Сатпаев көш., 2, Астана қ., Қазақстан.

А.Б. Усеинов – PhD, доцент, Евразийский национальный университет, ул. Сатпаева, 2, Астана, Казахстан.

Ж.К. Койшыбаева – магистрант, Евразийский национальный университет, ул. Сатпаева, 2, Астана, Казахстан.

А.Т. Акилбеков – д.ф.-м.н., профессор, Евразийский национальный университет, ул. Сатпаева, 2, Астана, Казахстан.

Бас редакторы: **К.Ш. Жумадилов**

Компьютерде беттеген: **Ж.Қ. Оспан**

Авторларға арналған нұсқаулықтар,
жарияланым этикасы журнал сайтында берілген: <http://bulphysast.enu.kz>

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің Хабаршысы.
Физика. Астрономия сериясы.
– 3(144)/2023 – Астана: ЕҰУ. – 31 б.
Шартты б.т. – 2.0. Таралымы – 10 дана.
Басуға қол қойылды: 30.09.2023 ж.

Ашық қолданыстағы электронды нұсқа: <http://bulphysast.enu.kz>

Мазмұнына типография жауап бермейді

Редакция мекен-жайы: 010008, Қазақстан Республикасы,
Астана қ., Сәтбаев көшесі, 2.
Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті
Тел.: +7(71-72) 70-95-00 (ішкі 31-315)

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің баспасында басылды.