

УДК 539.261

**AB INITIO ИССЛЕДОВАНИЯ ОСНОВНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КРИСТАЛЛОВ Ga_2O_3**

Қойшыбаева Жанымгүл Қойшыбайқызы

Zhanymgul.k@gmail.com

Докторант кафедры «Техническая физика», физико-технический факультет

ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Научный руководитель – А. Т. Акылбеков

Введение

Благодаря нескольким уникальным оптическим и электрическим свойствам полупроводниковый оксид галлия (Ga_2O_3) с широкой запрещенной зоной ($E_g \sim 5\text{эВ}$) привлек большое внимание ученых и специалистов как перспективный материал в оптоэлектронике. К примеру, Ga_2O_3 имеет высокое сопротивление по напряжению (одно из главных требований высоковольтной электроники), ультрафиолетовое фотодетектирование с необычайно высоким фото-откликом и др.

Потенциальное применение Ga_2O_3 в радиационной среде также представляет интерес из-за относительно высокой энергии образования вакансионных дефектов $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, но пока лишь несколько исследований было посвящено электронной структуре дефектов и примесей в монокристаллах $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, MgGa_2O_4 и ZnGa_2O_4 . Таким образом, понимание роли собственных структурных и радиационных дефектов, а также примесей в процессах захвата и рекомбинации носителей заряда крайне необходимо для эффективного использования материалов на основе Ga_2O_3 .

Все компьютерные вычисления выполнены с использованием кода CRYSTAL [1]. Эта программа рассчитывает атомную и электронную структуру кристаллических систем на основе методов Хартри-Фока, теории функционала плотности (DFT) и различных гибридных приближений в сочетании с атомным базисным набором функций типа Гаусса для периодических (3D, 2D, 1D) системы. Использовался гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP [2]. Эффективные атомные заряды рассчитывались с использованием анализа заселенностей Малликена [3]. Для моделирования точечных дефектов в кристалле использовалась периодическая модель увеличенной элементарной ячейки (суперячейки), расчеты проводились на 80-атомной суперячейке. Интегрирование обратного пространства выполнялось с помощью сетки Пака-Монкхорста 4×4 [4]. Для анализа чисто электростатических эффектов эти расчеты проводились без оптимизации геометрии.

Результаты и их анализ

Для чистого идеального Ga₂O₃ основные объемные свойства были рассчитаны с использованием различных функционалов DFT (таблица 1).

Таблица 1 - Объемные свойства чистого β-Ga₂O₃

	Метод исследования						Эксперимент [11]
	HF	DFT-PBE	B1WC	B3PW	B3LYP	HSE06	
$a, \text{Å}$	12.19	12.34	12.11	12.23	12.34	12.2	12.12÷12.34
$b, \text{Å}$	3.05	3.11	3.05	3.07	3.09	3.07	3.03÷3.04
$c, \text{Å}$	5.82	5.90	5.81	5.84	5.87	5.83	5.80÷5.87
E_g, eV (прямая/ непрямая)	13.8	2.36/2.3	4.28/4.22	4.63/4.58	4.49/4.45	4.5/4.45	4.4÷5
$B, \text{ГПа}$	204	155	181	175	172	180	~150
$E_{coh}, \text{эВ}$	-4.33	-7.08	-8.58	-8.52	-8.36	-8.61	-11.3 [12]
ϵ^∞ (среднее)	2.38	3.67	3.24	3.14	3.12	not calc	-
ϵ^0 (среднее)	8.06	10.61	9.59	9.51	9.60	not calc	10

Как видно, «гибридные» методы теории функционала плотности дают лучшее согласие с экспериментом, с точки зрения оценки запрещенной зоны E_g , энергии связи E_{coh} , модуля упругости B и диэлектрической проницаемости ϵ , чем метод Хартри-Фока и стандартный функционал DFT-PBE. Анализ Малликена показал небольшую разницу в эффективном заряде атомов с разными положениями в кристалле, что связано с анизотропией электронных свойств [$q(\text{Ga}1)+1.48e$, $q(\text{Ga}2)+1.58e$, $q(\text{O}1) = -0.994e$, $q(\text{O}2) = -0.997e$, $q(\text{O}3) = -0.079e$], а также значительная ковалентность связи Ga-O (~0.2e).

Рассчитанная плотность состояний и зонная структура Ga₂O₃ показаны на рисунке 1. Вершина валентной зоны и дно зоны проводимости состоят в основном из анионных состояний O 2p и катионных состояний Ga 4s соответственно [5-7]. Непрямозонная щель составила 4.45 эВ, при этом вершина валентной зоны расположена рядом с M-точкой и немного меньше, чем прямая запрещенная зона 4.49 эВ в Г-точке. Например, в работе Менгле с сотр. (Mengle et al.) [8] провели расчеты из первых принципов оптических свойств β-Ga₂O₃, объяснив широкий диапазон экспериментально зарегистрированных значений ширины запрещенной зоны (4.4–5.0 эВ при комнатной температуре) как результат оптической анизотропии кристалла. Они указали,

что линейно поляризованный свет и определенные ориентации кристаллов необходимы для получения точных значений ширины запрещенной зоны из измерений поглощения [8]. Было обнаружено, что основная ширина запрещенной зоны является не прямой, но минимальная прямая запрещенная зона всего на 29 мэВ выше в энергии, что приводит к сильному поглощению у края зоны. Они предсказали, что люминесценция в глубоком УФ-диапазоне возможна при достаточно высоких мощностях возбуждения.

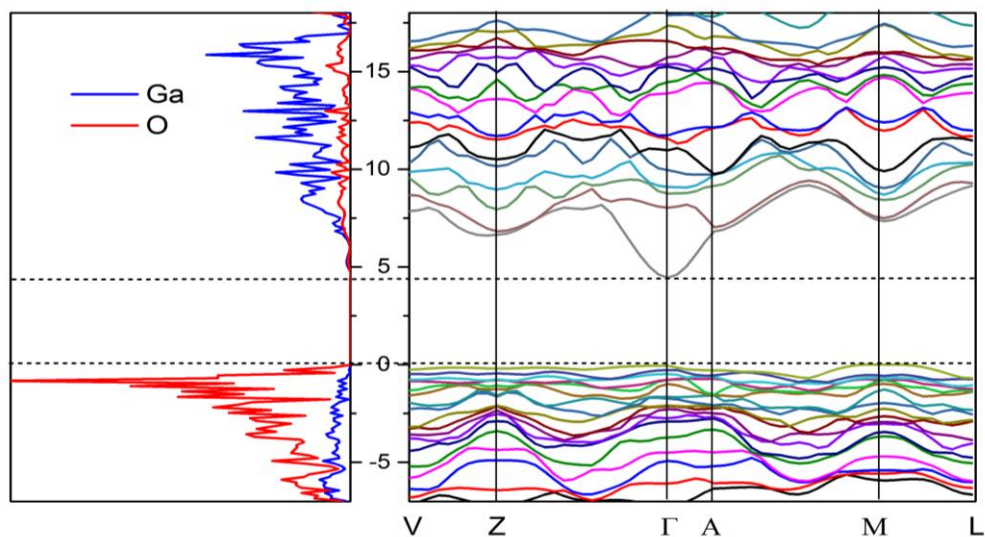


Рисунок 1 - Плотность состояний и зонная структура чистого $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Анализ дипольных матричных элементов показывает, что, хотя вертикальные переходы дипольно разрешены в Γ -точке, а в вершине валентной зоны (вблизи M-точки) они примерно на порядок слабее и быстро уменьшаются до нуля в M-точке. Слабость не прямых переходов и небольшая разница в энергии между не прямой и прямой зоной делает $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ материалом с прямой зоной, что согласуется с экспериментально наблюдаемым резким началом поглощения при 4.9 эВ (см. таблицу 1) [9]. Полученные результаты для $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ хорошо согласуются с предыдущими исследованиями, в которых использовались методы псевдопотенциальной плоской волны [6] и метод полнопотенциальной линейаризованной расширенной плоской волны [10].

Выводы

В данной работе мы изучили основные свойства чистого кристалла Ga_2O_3 , такие как параметры решетки, запрещенная зона, диэлектрические постоянные и др. Из существующих поверхностей кристалла изучена релаксация поверхности (010) для которой получена поверхностная энергия (избыточная энергия над энергией состояния в глубине кристалла). Также проанализированы электронные свойства и строение химических связей в зависимости от моноклинной симметрии. В результате по чистому кристаллу, экспериментальные и теоретические значения дают отличное согласие между собой, что говорит о правильности заложенных гипотез и принципов, высокой надежности выбранных методов исследования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noel, M. Causa, M. Rerat, B. Kirtman//Int. J. Quantum Chem. – 2014.– Vol. 114. – P. 1287-1317.
2. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III The role of exact exchange//The Journal of Chemical Physics. – 1993. – Vol. 98(7). – P. 5648-5662.
3. Mulliken R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions//The Journal of Chemical Physics. – 1955. – Vol. 23(10). – P.1841-1846.
4. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations//Physical Review B. – 1976. – Vol. 13(12). – P. 5188-5192.
5. Kim H.W., Kim N.H. Formation of amorphous and crystalline gallium oxide nanowires by metalorganic chemical vapor deposition//Applied Surface Science. – 2004. – Vol. 233(1-4). – P. 294-298.
6. He H., Blanco M.A., Pandey R. Electronic and thermodynamic properties of β - Ga₂O₃//Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 88(26). – P. 261904(1-3).
7. Binet L., Gourier D., Minot C. Relation between Electron Band Structure and Magnetic Bistability of Conduction Electrons in β -Ga₂O₃//Journal of Solid State Chemistry. – 1994. – Vol. 113(2). – P. 420-433.
8. Mengle K. A., Shi G., Bayerl D., Kioupakisa E. First-principles calculations of the near-edge optical properties of β -Ga₂O₃//Applied Physics Letters. – 2016. – Vol. 109. P. 212104(1-4).
9. Orita M., Ohta H., Hirano M., Hosono H. Deep-ultraviolet transparent conductive β -Ga₂O₃ thin films//Applied Physics Letters. – 2000. – Vol. 77(25). – P. 4166-4168.
10. Yamaguchi K. First principles study on electronic structure of β -Ga₂O₃//Solid State Commun. – 2004. – Vol. 131(12). – P. 739-744.
11. Pearton S. J., Yang J., Cary P. H., Ren F., Kim J., Tadjer M. and Mastro. M. A review of Ga₂O₃ materials, processing, and devices//Applied Physics Reviews. – 2018. – Vol. 5(1). – P. 011301(1-56).
12. Zacherle T., Schmidt P. C., Martin M. *Ab initio* calculations on the defect structure of β -Ga₂O₃ // Physical Review B. – 2013. – Vol. 87(23). – P. 235206(1-10).