

СТРУКТУРНЫЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ga_2O_3 В ЕГО МОНОКЛИННОЙ И ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ФАЗАХ: ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Койшыбаева Жанымгуль Койшыбайкызы

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

Оксид галлия (Ga_2O_3) является важным широкополосным полупроводником, имеющим широкий спектр применений: от полупроводниковых лазеров, полевых приборов [1], коммутационных запоминающих устройств [2] до высокотемпературных газовых датчиков. Интерес к его электронным и оптическим свойствам в последнее время возрос из-за его потенциального применения в качестве ультрафиолетового прозрачного проводящего оксида (ППО)[3]. ППО широко используются в качестве прозрачных электродов для плоских дисплеев и элементов солнечных батарей, а также для лазерной литографии. Ga_2O_3 также привлекло внимание своим потенциальным применением в качестве антибликового покрытия [4,5]. Величина его показателя преломления (1,8-1,9) близка к квадратному корню большинства полупроводников III-V типа, что делает его идеальным однослойным просветляющим покрытием для полупроводников III-V типа. Например, для структур $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{GaAs}$ были зарегистрированы такие низкие коэффициенты отражения, как 10^{-5} [5]. В связи с технологическим применением низкоразмерных наноструктур Ga_2O_3 [6], в связи этим были возобновлены исследования атомных кластеров Ga_2O_3 [7,8].

В природе Ga_2O_3 встречается в моноклинной фазе, хотя он может быть преобразован в четыре других полиморфа высокого давления и температуры [9]. Оксид галлия (Ga_2O_3) может переходить в гексагональную фазу $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ при 4,4 ГПа при 1000 °С. После остужения до комнатной температуры и давления $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ остается в метастабильной фазе. Установлено также, что наноструктуры Ga_2O_3 находятся в этой фазе [10]. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ хорошо изучен экспериментально [11], однако менее изучен теоретически с точки зрения его электронной структуры [12,13], оптического поглощения [14], а также энергетики и миграции точечных дефектов в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [15]. С другой стороны, экспериментальные исследования $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ довольно скудны, несмотря на то, что он является одной из важных фаз кристалла. Насколько нам известно, $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ теоретически не изучался. В настоящей работе мы провели комплексное исследование α - и $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, рассчитав их структурные, электронные и оптические свойства с использованием методов теории функционала плотности.

Вычислительный метод

Были выполнены широкомасштабные *ab initio* вычисления в приближении линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО) и с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала ВЗРВ, содержащий трехпараметрический функционал Бекке [16] в сочетании с нелокальной корреляцией PWGGA [17, 18, 19, 20]. Все расчеты выполнены в программе CRYSTAL [21]. В настоящем исследовании были приняты полноэлектронные базисные наборы [22] с шестью s-, пятью р-и двумя оболочками d-типа для Ga (т.е. набора 864111/64111/41) и четырьмя s, тремя р и одной оболочкой d-типа для O (т.е. набора 8411/411/1). Показатель степени (в единицах bohr^{-2}) наиболее диффузной *sp*-оболочки был повторно оптимизирован и составил 0.225 и 0.200 для Ga и O соответственно.

Известно, что для лучшего описания электронной структуры кристалла необходимо точно определить полную энергию кристаллической ячейки [23, 24]. Из теории известно, что вычисление полной энергии в периодической модели кристалла не является простым [21]. По этой причине в программу CRYSTAL введена сложная схема предварительного анализа и

последующего расчета кристаллических интегралов. В наших расчетах были выбраны высокие допуски сходимости для кулоновских и обменных интегралов: для кулоновского перекрытия (10^{-7}), кулоновского проникновения (10^{-7}), обменного перекрытия (10^{-7}), первого обменного псевдо-перекрытия (10^{-7}) и второго обменного псевдо-перекрытия (10^{-14}). Эти допуски означают перекрытие атомных орбиталей, и если эти значения превышают значения, указанные в расчете, то кулоновские и обменные интегралы рассчитываются точно, в противном случае они пренебрегаются или рассчитываются приблизительно.

Градиенты силы относительно атомных координат и параметров решетки оцениваются аналитически. Равновесная структура определяется с использованием квазиньютоновского алгоритма с итерационной схемой пересчета Бройдена – Флетчера – Гольдфарба – Шанно [21]. Сходимость в процессе оптимизации геометрии проверяется среднеквадратическим и абсолютным значением наибольшего компонента градиентов и ядерных смещений. Для всех атомов установлены пороговые значения максимума сил и среднеквадратичных сил как 0,000450 и 0,000300 а.е., а для максимальных и среднеквадратичных смещений атомов - 0,001800 и 0,001200 а.е., соответственно. Эффективные заряды на атомах были оценены с помощью популяционного анализа Малликена [25]. Интегрирование по зоне Бриллюэна в обратном пространстве было выполнено с сеткой Пака-Монкхорста $4 \times 4 \times 4$ [26].

Результаты и их анализ

А. Структурные свойства

Моноклинная фаза Ga_2O_3 (рис. 1а) имеет симметрию $C2/m$ с четырьмя формульными единицами на кристаллографическую ячейку и характеризуется четырьмя параметрами решетки, а именно a , b , c и β [27]. В ячейке решетки имеется два кристаллографически неэквивалентных атома Ga и три неэквивалентных атома O, все они расположены в положениях $4i(x, 0, z)$ с группой симметрии C_s . Следовательно, существует 14 степеней свободы, которые следует учитывать при расчетах по оптимизации геометрии. Атомы Ga имеют тетраэдрическую и октаэдрическую координацию в решетке. Кристаллическая структура может быть описана в терминах октаэдров GaO_6 и тетраэдров GaO_4 : существуют зигзагообразные двойные цепочки октаэдров GaO_6 с общим ребром, соединенные одиночными цепочками тетраэдров GaO_4 с общей вершиной вдоль оси b .

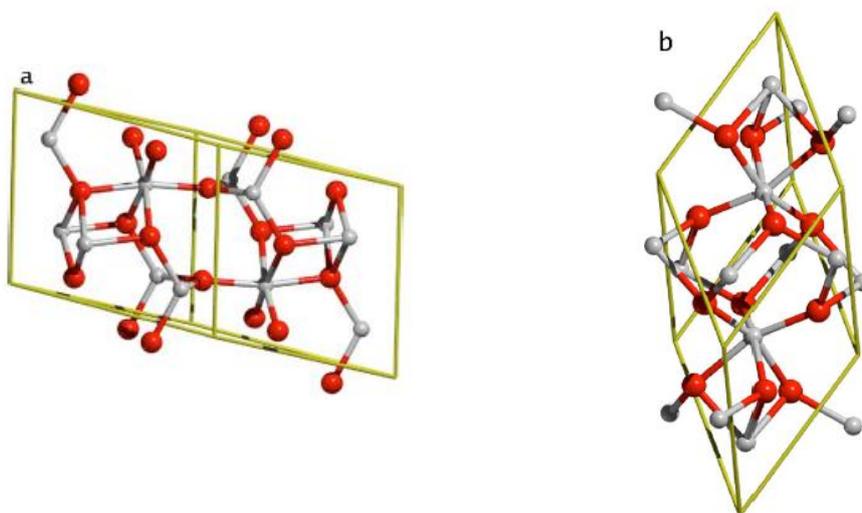


Рисунок 1. Иллюстрация кристаллических структур $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Атомы Ga окрашены в серый цвет, а атомы O в красный (черный) цвет. На рисунке показаны примитивные решетки.

$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (рис. 1b) имеет структуру корунда с симметрией $R\bar{3}c$. Кристаллографическая ячейка состоит из шести формульных единиц Ga_2O_3 . Он имеет два независимых параметра решетки a и c и две переменные внутренней координаты z_{Ga} и x_{O} . Ионы кислорода

приблизительно гексагонально плотно упакованы, а ионы галлия занимают две трети октаэдрических участков. Каждый октаэдр Ga делит одну грань и три ребра с тремя другими октаэдрами; октаэдры Ga умеренно искажены в решетке.

Структурные параметры, соответствующие равновесной геометрии кристаллов в обеих фазах, перечислены в Таблице 1. Как видно, расчет дает хорошее соответствие с экспериментальными данными.

Таблица 1. Параметры решетки β -Ga₂O₃ и α -Ga₂O₃

β -Ga ₂ O ₃			α -Ga ₂ O ₃		
	Расчет	Эксперимент		Расчет	Эксперимент
<i>a</i>	12.34	12.23	<i>a</i>	5.04	4.983
<i>b</i>	3.08	3.04	<i>c</i>	13.56	13.433
<i>c</i>	5.87	5.80			
β	103.9	103.7			

В. Электронные свойства

На рисунке 2 показаны зонные структуры α - и β -Ga₂O₃ при нулевом давлении. Результаты для β -Ga₂O₃ находятся в хорошем согласии с предыдущими исследованиями в которых использовался метод псевдопотенциала и линейаризованный метод плоской волны с полным потенциалом [14]. Анионные и катионные состояния составляют верхнюю часть валентной зоны и нижнюю часть зоны проводимости, соответственно. В общем, зонные структуры этих двух фаз очень похожи. Самая верхняя часть валентной зоны в основном образована O 2p-состояниями с шириной около 7,01 и 7,10 эВ для β - и α -Ga₂O₃ соответственно. Обе зонные структуры построены для примитивных ячеек с одинаковым числом атомов в ячейке, а именно 4 атома Ga и 6 атомов O. Поскольку симметрия увеличивается от моноклинной фазы к гексагональной фазе, все больше собственных состояний становятся вырожденными. Это хорошо видно на графике зонных структур на рис. 3. Например, 18 подзон O 2p сгруппированы в шесть собственных значений в точке Z для α -Ga₂O₃.

Максимум валентной зоны, по-видимому, почти вырожден в Γ и M точках для α -Ga₂O₃; энергия в Γ -точке на 0.03 эВ ниже, чем в M-точке. С другой стороны, минимум зоны проводимости находится в Γ -точке, составляя прямую запрещенную зону в 4.69 эВ и непрямую M- Γ зону в 4.66 эВ, что хорошо согласуется с измерениями оптического поглощения [28].

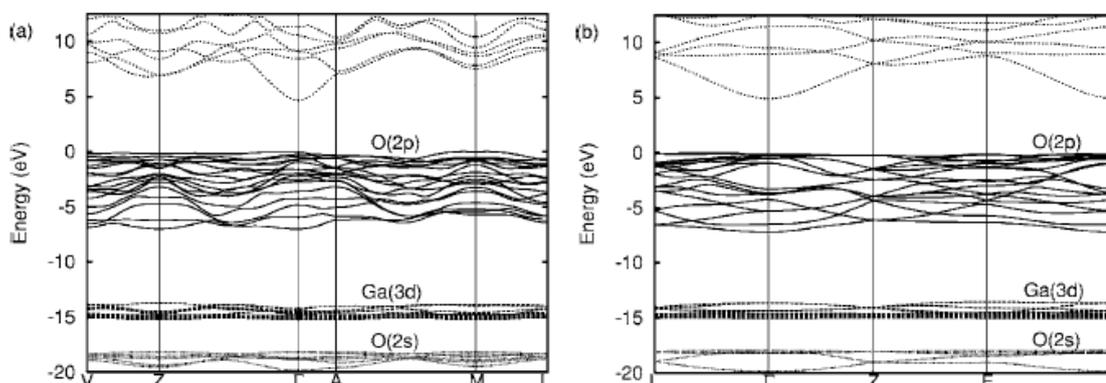


Рисунок 2. Зонная структура (a) β -Ga₂O₃, $\Gamma=(0\ 0\ 0)$, A=(0 0 1/2), Z=(1/2 1/2 0), M=(1/2 1/2 1/2), L=(0 1/2 1/2) и V=(0 1/2 0) относятся точке к. (b) α -Ga₂O₃ $\Gamma=(0\ 0\ 0)$, L=(0 1/2 0), Z=(1/2 1/2 1/2) и F=(1/2 1/2 0) относятся точке к. Верхняя часть валентной зоны выровнена до нуля.

В α -Ga₂O₃ верхняя часть валентной зоны в Γ -точке только на 0.05 эВ ниже, чем в точках L или F. Это приводит к прямой запрещенной зоне в 5.08 эВ и непрямой L- Γ или F- Γ зазору в 5.03 эВ. Недавнее исследование нанокристаллических тонких пленок α -Ga₂O₃ показало, что его оптическая ширина запрещенной зоны составляет 4,98 эВ, что определяется из измерений коэффициента пропускания.

С. Оптические свойства

Диэлектрическую функцию можно использовать для описания линейного отклика кристаллической системы на электромагнитное излучение, которое связано с взаимодействием фотонов с электронами на атомных оболочках. Из двух вкладов в $\epsilon(\omega)$, а именно внутрizonных и межзонных переходов, вклады внутрizonных переходов игнорируются в расчетах, поскольку показано, что они важны только для металлов. Расчетная щель Ga₂O₃ составляет около 4.7 эВ. Метод суммы по состояниям используется для вычисления действительной и мнимой частей поляризуемости α . Действительная и мнимая части диэлектрической функции $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ могут быть аналитически вычислены без выполнения численного интегрирования в соответствии с преобразованием Крамерса-Кронига [29].

Рассчитанные значения оптической диэлектрической проницаемости, перечислены в Таблице 2 вместе с показателем преломления $n = \sqrt{\epsilon}$ для β - и α -Ga₂O₃ при нулевом давлении. Отметим, что ϵ получена из предела нулевой частоты $\epsilon_1(\omega)$, и он соответствует электронной части статической диэлектрической проницаемости материала, что является фундаментальным параметром во многих аспектах свойств материалов. Поскольку рассчитанный диэлектрический тензор является почти изотропным, в таблице 2 приведено среднее значение ϵ вместе со значением n в таблице 2. Здесь следует отметить, что вычисления ϵ и n также выполнены относительно более аккуратным «связанно-возмущенный» методом (FF-метод) [30], который вводит небольшое возмущение в цикле самосогласования (SCF) в виде «пилообразного» электрического потенциала сохраняя периодичность системы. Этот метод учитывает так называемые эффекты локального поля. [31,32]. Согласие между значениями FF и SCF хорошее. Например, статическое значение показателя преломления n полученный методом суммы по состояниям составляет 1.74, тогда как полученный методом FF составляет 1.82 для α -Ga₂O₃.

Таблица 2. Оптическая диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и отражательная способность

	β -Ga ₂ O ₃		α -Ga ₂ O ₃	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
ϵ_{xx}	2.78		3.07	
ϵ_{yy}	2.84		3.07	
ϵ_{zz}	2.86		2.97	
$\bar{\epsilon}$	2.82	3.57 ^a , 3.38, 3.53 ^b	3.03	3.69, 3.80 ^c
\bar{n}	1.68	1.89 ^a , 1.84, 1.88 ^b	1.74	1.92, 1.95 ^c

Выводы

Потенциальное использование Ga₂O₃ в виде низкоразмерных наноструктур вызвало интерес к изучению его метастабильной фазы (α), а также стабильной (β) фазы. В настоящей работе для изучения структурных, электронных и оптических свойств как моноклинной, так и гексагональной фаз использовался подход, основанный на теории функционала электронной плотности. Динамическая диэлектрическая функция и коэффициент отражения для обеих фаз были зарегистрированы для широкого диапазона энергий 0-50 эВ. Хорошее согласие было достигнуто для β -Ga₂O₃ для случая, когда имеются экспериментальные результаты или предыдущие теоретические исследования. Мы полагаем, что свойства α -

Ga₂O₃ также были точно предсказаны на том же основании, что может служить важным руководством в технологических применениях.

Список использованных источников

1. M. Passlacki, M. Hong, and J. P. Mannaerts, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1099 (1996).
2. Z. Li, C. de Groot, J. Jagadeesh, and H. Moodera, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3630 (2000).
3. N. Ueda, H. Hosono, R. Waseda, and H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* 70, 3561 (1997).
4. F. K. Shan, G. X. Liu, W. J. Lee, G. H. Lee, I. S. Kim, and B. C. Shin, *J. Appl. Phys.* 98, 023504 (2005).
5. M. Passlacki, E. F. Schubert, W. S. Hobson, M. Hong, N. Moriya, S. Chu, K. Konstadinidis, J. P. Mannaerts, M. L. Schnoes, and G. J. Zyzdik, *J. Appl. Phys.* 77, 686 (1995).
6. Z. L. Wang, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 55, 159 (2004).
7. S. Gowtham, A. Costales, and R. Pandey, *J. Phys. Chem. B* 108, 17295 (2004).
8. S. Gowtham, M. Deshpande, A. Costales, and R. Pandey, *J. Phys. Chem. B* 109, 14836 (2005).
9. S. Geller, *J. Chem. Phys.* 33, 676 (1960).
10. G. Sinha, K. Adhikary, and S. Chaudhuri, *J. Cryst. Growth* 276, 204 (2005).
11. X. Wu, W. Song, W. Huang, M. Pu, B. Zhao, Y. Sun, and J. Du, *Chem. Phys. Lett.* 328, 5 (2000).
12. E. A. Albanesi, S. J. Sferco, I. Lefebvre, G. Allan, and G. Hollinger, *Phys. Rev. B* 46, 13260 (1992).
13. K. Yamaguchi, *Solid State Commun.* 131, 739 (2004).
14. V. M. Bermudez, *Chem. Phys.* 323, 193 (2006).
15. M. Blanco, M. Sahariah, H. Jiang, A. Costales, R. Pandey, *Phys. Rev. B* 72, 184103 (2005).
16. A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III The role of exact exchange", *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993).
17. J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids 1991*, Akademie Verlag, Berlin (1991).
18. J. P. Perdew and Wang Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation", *Phys. Rev. B* 33, 8800–8802 (1986).
19. J. P. Perdew and Wang Yue, "Erratum: Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation", *Phys. Rev. B* 40, 3399 (1989).
20. J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron gas correlation energy", *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
21. Dovesi R, Saunders V. R, Roetti R, Orlando R, Zicovich-Wilson C. M, Pascale F, Civalleri B, Doll K, Harrison N.
22. Bush IJ, D'Arco P. et al. *CRYSTAL14 User's Manual* University of Torino, Torino., (2014).
23. F. Gallino, G. Pacchioni, and C. Di Valentin, Transition levels of defect centers in ZnO by hybrid functionals and localized basis set approach // *J. Chem. Phys.* 133, (2010) p. 144512(1-10)
24. C.G. Van de Walle and J. Neugebauer, First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides // *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 95(8) (2008), p. 3851-3879
25. Mulliken R. S. *Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I* // *J. Chem. Phys.* –1955. – V.23. №10. – P.1833.
26. Monkhorst, J.; Pack, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B* 1976, 13, 5188–5192.
27. J. Åhman, G. Svensson, and J. Albertsson, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 52, 1336 (1996).
28. H. H. Tappin, *Phys. Rev.* 140, A316 (1965).
29. S. D. Mo and W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* 51, 13023 (1995).
30. V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, N. M. Harrison, K. Doll, B. Civalleri, I. J. Bush, P. D'Arco, and M. Llunell, *CRYSTAL2003 User's Manual* _University of Torino, Torino, Italy, (2003).
31. C. Darrigan, M. Rérat, G. Mallia, and R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* 24, 1305 (2003).

32. M. Rérat and R. Dovesi, in International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE 2004), Lecture Series on Computer and Computational Sciences, edited by T. Simos and G. Maroulis _Brill Academic, Leiden, The Netherlands, (2004), Vol. 1, p. 771.

ӘОК 538.916

ҚАТТЫ ОКСИДТІ ОТЫНДЫҚ ЭЛЕМЕНТТЕРГЕ АРНАЛҒАН АНОДТЫҚ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ӨТКІЗГІШТІГІН ЗЕРТТЕУ

Кулманжанова К.М., Жантемір А.Ғ., Айдарбеков Н.К.

kulmanzhanova_km@mail.ru

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық университеті магистранттары,
Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Ғылыми жетекшісі – Бекмырза К.Ж.

Композитті өндіру. Бастапқы ұнтақтардан үш түрдегі композиттер алғашқы құрамдарды дисперсияға қатысты біріктіру арқылы жасалды: «Ni-m/YSZ-m», «Ni-n/YSZ-m», «Ni-n/YSZ-n», көлем бойынша композиттерде Ni мөлшері 10, 20, 30, 40 және 50%. Композициялық ұнтақтарды дайындау алдын ала ультрадыбысты өңдеу арқылы изопропанол құрамдастарын араластыру арқылы жүзеге асырылады, содан кейін тәулік ішінде ұнтақтау құралдарымен араластырылады.

1-кестеде металл никельден дайындалған композитті компоненттердің және оның тотыққан формасына қатынасы, сондай-ақ композиттердің жалпы тығыздығының мәндері көрсетілген.

Кесте 1. Құрамдардың композитке қатынасы

Белгіленуі	Ni, көл.%	Ni, масс.%	NiO, көл.%	NiO, масс.%	$\gamma_{\text{Ni-YSZ}}$, г/см ³
10Ni/90YSZ	10	14,31	15,62	17,53	6,22
20Ni/80YSZ	20	27,32	29,40	32,35	6,52
30Ni/70YSZ	30	39,18	41,60	45,05	6,81
40Ni/60YSZ	40	50,06	52,61	56,05	7,11
50Ni/50YSZ	50	60,05	62,48	65,67	7,41

Үлгі дайындау және зерттеу әдістері. Дайындалған композициялық ұнтақтардан электрөткізгіштігін өлшеу үшін статикалық тығыздау арқылы үлгілер пайда болды. Үлгілер тікбұрышты көлденең қимасы 3×2×30 мм болды. Сығылған үлгілердің салыстырмалы тығыздығы 0,65 болды, төгу массасы және қысымның тығыздау таңдау арқылы қол жеткізілді. Алынған тығыздаулар ауа атмосферасында қыздырып-біріктіріледі. Ni-n/YSZ-n, Ni-n/YSZ-m түріндегі композиттер 1200°C, ал Ni-m/YScSZ-m 1400°C температурасында қыздырып-біріктірілді, екі жағдайда да 4 сағат алынған. Пісірілген үлгілерге 0,2мм платина сымынан зонд қойылды. Үлгілер сутегі атмосферасында 1 сағат уақытта және 900°C температурада қалпына келтірілді және 700-900°C температура диапазонында Solartron SI-1260/1287 құралының көмегімен ылғалданған сутегі (3% H₂O) атмосферасында, тұрақты токта 4-зондты әдісімен өлшеу жүргізілді. Қалпына келтірілген, өлшеуден өткен үлгілерде тығыздық гидростатикалық өлшеу әдісімен анықталды.

Анодтардың поляризациялық кедергісін өлшеу имитациялық спектроскопия әдісі (Solartron SI-1260/1287) арқылы дискі түріндегі газ диффузиялық электродтары Ni/YSZ бар қатты электролит YSZ-мен симметриялық ұяшықтарда жүргізілді. Электролит үлгілері YSZ-n ұнтағынан жасалған, ол 300МПа қысымда статикалық пресспен тығыздалған. Алынған үлгілер 1350°C температурада 5 сағаттық әсер ету уақытында қыздырып-біріктірілді. Пісірілген дисктердің диаметрі шамамен 7 мм, ал қалыңдығы 1 мм болды. Анодтық кабатты