

ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЕГОВАНИХ ПЛІВОК ZnO: РОЗРАХУНОК ІЗ ПЕРШИХ ПРИНЦИПІВ

Р.М. БАЛАБАЙ, П.В. МЕРЗЛИКІН

УДК 538.975
©2010Криворізький державний педагогічний університет
(Просп. Гагаріна 54, Кривий Ріг 50086; e-mail: oks_pol@cabletv.dp.ua)

Досліджено зміну розподілу електронної густини та трансформацію енергетичних станів у плівках ZnO різної товщини та з різними домішками (Cu, C, Ag) при стисканні плівки та без нього, з гідрогенізацією поверхні плівки або з введенням дефекту кількості атомів на поверхні. Результати одержано в рамках теорії псевдопотенціалу із перших принципів та функціоналу електронної густини.

1. Вступ і постановка задачі

Останнім часом тонкі плівки ZnO активно досліджують, оскільки цей матеріал має широкий діапазон технологічних застосувань. ZnO – це цікавий, хімічно і термічно стабільний напівпровідник *n*-типу, чутливий до токсичних і горючих газів. Чисті і леговані плівки ZnO досліджують як основу для сенсорів O₂ [1], H₂ [2], NO_x [3], етанолу [4], CO, CH₄ [5] тощо. ZnO використовується як каталізатор у хімічних реакціях як чистий, так і з атомами Cu на поверхні [6]. ZnO з домішками Ga та In є дуже чутливим неорганічним сцинтилятором і є корисним для виявлення альфа-частинок [7]. Завдяки широкій забороненій зоні (3,32 eV) напівпровідник ZnO є привабливим для розробників світлодіодів/лазерів, що випромінюють світло з малою довжиною хвилі, та також як матеріал для прозорих струмопровідних плівок. Як наноматеріал ZnO реалізується в різних морфологічних станах: наноплівки, нанодропи, нанопрути, наносфери [8–19]. Недавно було показано можливість застосування нанопрутів у короткохвильових лазерах [20–22]. Для всіх названих застосувань ZnO особливе значення має інформація про його поведінку в наномасштабі.

Цинкіт (ZnO) кристалізується у структурному типі вюртциту, параметри його елементарної комірки: $a = b = 3,249 \text{ \AA}$, $c = 5,205 \text{ \AA}$. Атоми кисню O утворюють двошарове щільне пакування, у якому цинк Zn заповнює половину тетраедричних порожнин однієї орієнтації. У його структурі шари тих чи інших атомів чергуються уздовж кристалографічної осі \bar{c} і спричиняють полярність кристалів: Zn²⁺ утворює шари (0001), а O²⁻ – (000 $\bar{1}$). Відстані Zn–O уздовж осі \bar{c} становлять 1,992 Å, а в двох інших напрямках – 1,973 Å. У гексагональній структурі вюртциту кожний аніон оточений 4 катіонами, що розташовані у вершинах тетраедра (те ж саме для катіонів). Це типова координація sp^3 ковалентного зв'язку, але ZnO має також суттєвий іонний характер (ступінь іонності 0,675). Електронні конфігурації O та Zn, відповідно: $1s^2 2s^2 2p^4$ та $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. Орбіти 2s та 2p атомів утворюють зайняту валентну зону, рівні 4s Zn²⁺ створюють зону провідності, а рівні 3d гібридизують з рівнями O 2p відповідно до тетраедричної симетрії і відповідають за ковалентну складову зв'язку ZnO. Кристал вюртциту обмежується поверхнями: неполярними (1010) та (1120), полярними (0001) – Zn та (000 $\bar{1}$) – O (рис.1) [23,24]. Шляхом іонного осадження з подальшим відпалом при невисоких температурах можуть бути отримані всі чотири типи поверхонь з розташуванням атомів як в об'ємі.

Під час аналізу полярних поверхонь стикаються із фундаментальною проблемою, яка виникає із іонної моделі цих поверхонь, за якою вони нестабільні і не можуть існувати. Їх називають поверхні Tasker типу 3 [25], і простою аргументацією електростатики може бути показано, що поверхнева енергія розходиться для такої конфігурації іонів. Однак насправді полярні поверхні ZnO є на диво стабільні-

ми і багато експериментів показують, що вони існують в нереконструйованому, чистому і повністю упорядкованому стані [26]. Незважаючи на значну кількість досліджень, питання, за рахунок яких механізмів полярні поверхні ZnO стабільні, лишається відкритим. Так, автори розрахунків із перших принципів [27] вважають, що стабілізація полярних поверхонь досягається перетіканням заряду за рахунок сильного стискання подвійних шарів Zn–O. Таке стискання від 20% до 50% спостерігалось в деяких експериментах [28–30], а інші [31–33] – навпаки роблять висновки, що відстань між Zn–O шарами лишається, як для об'єму. Недавно дослідники [34] запропонували новий механізм для пояснення стабілізації поверхні із атомів Zn. Так, скануючою тунельною мікроскопією вони спостерігали на поверхні недостачу приблизно в 25% атомів Zn. Мабуть, такого скорочення кількості атомів Zn на поверхні достатньо, щоб створити перенесення заряду, необхідне для її стабілізації. Інший можливий механізм стабілізації поверхні O шляхом її покриття воднем, концентрація якого недостатньо визначена, спостерігався в експериментах по розсіюванню гелію [35]. Отже, атомна та електронна перебудова, енергетичне положення та дисперсійна ширина станів, пов'язаних з оборваними зв'язками іонів полярних поверхонь ZnO, мають суперечливу історію, тому додаткова інформація з приводу її прояснення є необхідною.

Інша проблема, котра лімітує розвиток та застосування оптоелектронних приладів на ZnO, пов'язана з відсутністю ZnO *p-n*-переходів. Відомо, що щойно виготовлений ZnO є напівпровідником *n*-типу, з багатьма донорними дефектами, такими як V_O та Zn_i , тому дуже складно легувати ZnO, щоб зробити його *p*-типу внаслідок самокомпенсації донорними дефектами. ZnO легували елементами I, V груп і отримували позитивні результати, легування елементом IV групи – C частіше всього досліджувалося з приводу магнітних властивостей [36, 37], тоді як для *p*-трансформації досліджувалося дуже мало [38, 39]. У 2007 р. Тан та інші [38] досліджували вплив дефектів $C_{Zn} + O_i$ на перехід плівок ZnO до *p*-типу. Автори [39], застосовуючи розрахунки із перших принципів, показали можливість *p*-трансформації, коли C замінює O у концентрації 12,5%. Вони спостерігали акцепторний рівень на 0,33 eV вище стелі валентної зони. Легування ZnO атомами Cu повинно супроводжуватися появою дірок, вважають автори [40, 41]. Так, Cu має електронну конфігурацію $3d^9 4s^2$ і тенденцію формувати іон Cu^{1+} з електронною конфігу-

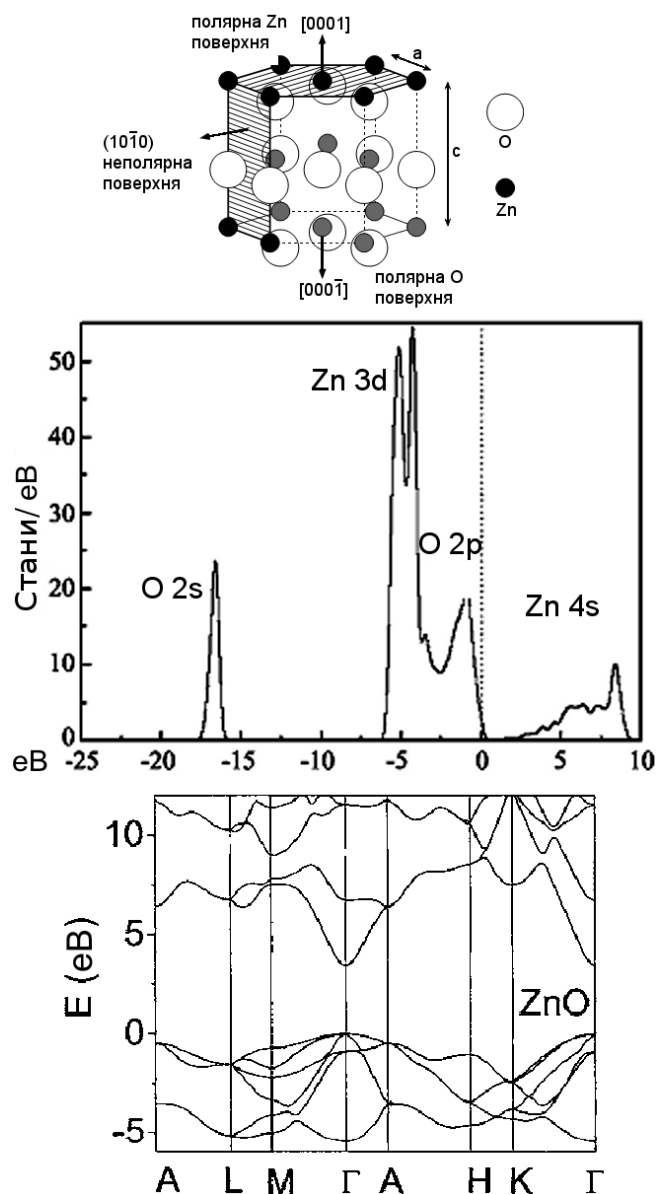


Рис. 1. Атомна структура, густина станів і зона структура об'ємного ZnO [23, 24]

рацією $3d^{10} 4s^0$ та іонним радіусом 0,6 Å, близьким до радіуса Zn^{2+} . Це є підставою вважати, що заміна Zn атомами Cu приведе до конфігурації Cu^{1+} з асоційованою діркою. Атом Li має електронну конфігурацію $1s^2 2s^1$ і, подібно до Cu, намагається формувати однозарядово заряджений катіон ($1s^2 2s^0$) з іонним радіусом 0,59 Å, близьким до радіуса Zn^{2+} , і теж може бути постачальником дірок [42]. Проте механізми взаємодії ZnO з домішками ще недостатньо вивчені.

Для додаткового дослідження питань, що обговорювалися вище, доцільним видається застосування обчислень із перших принципів. У межах даної роботи методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів досліджено перерозподіл електронної густини та трансформацію енергетичних станів у легованих атомами Ag, C або Cu тонких плівках ZnO, товщиною в чотири або шість атомних шарів і полярними поверхнями порівняно з чистими плівками щодо з'ясування трансформації типу провідності ZnO до *p*-типу; та стиснутих і нестиснутих тонких плівок, з водневим покриттям поверхні плівок або з дефектом кількості атомів на поверхні щодо з'ясування природи стабілізації полярних поверхонь.

2. Моделі та методи обчислення

Результати було одержано за допомогою авторського програмного коду [43], що реалізує квантово-механічну динаміку Кар-Паррінелло з використанням локального наближення формалізму функціоналу електронної густини [44, 45] та нормозберігаючого псевдопотенціалу із перших принципів Бечелета, Хеменна, Шльотера [46]. Основні стани електронно-ядерних систем виявлялися за алгоритмом квантової динаміки, якщо одночасно оптимізувалися змінні електронної та ядерних підсистем, або шляхом діагоналізації матриці Кона-Шема системи, якщо визначалися тільки електронні змінні при фіксованих атомних остовах. Згідно з Коном і Шемом [47, 48], електронну густину записували в термінах зайнятих ортонормованих одночастинкових хвильових функцій

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1)$$

Точку на поверхні потенціальної енергії у наближенні Борна-Оппенгеймера визначено мінімумом по відношенню до хвильових функцій енергетичного функціоналу:

$$E[\{\psi_i\}, \{R_j\}, \{\alpha_\nu\}] = \sum_i \int_{\Omega} d^3r \psi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \times \psi_i(\mathbf{r}) + U[\{n(\mathbf{r})\}, \{R_j\}, \{\alpha_\nu\}], \quad (2)$$

де $\{R_j\}$ – координати ядер, $\{\alpha_\nu\}$ – всі можливі зовнішні впливи на систему.

У загальноприйнятому формулюванні мінімізація енергетичного функціоналу по відношенню до одночастинкових орбіталей ψ_i при накладених додаткових

умовах ортонормування на ψ_i приводить до самоузгоджених одночастинкових рівнянь Кона-Шема:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\delta U}{\delta n(\mathbf{r})} \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Одночастинкову хвильову функцію ψ_i розкладали в ряд за плоскими хвилями, довжину якого вибирали такою, щоб на один атом приходилося близько 20 плоских хвиль (кількість лімітували потужністю обчислювальної техніки). У випадку пошуку тільки електронних змінних при фіксованих остовах обчислювали матрицю Кона-Шема для рівняння (3) при певному значенні хвильового вектора \mathbf{k} із зони Бріллюена, котра складається із елементів на операторах кінетичної енергії та іонного псевдопотенціалу, що екранований діелектричною функцією $\epsilon(\mathbf{G})$ в наближенні Томаса-Фермі:

$$\epsilon(\mathbf{G}) = 1 + \frac{3}{2} \frac{4\pi z e^2}{\Omega G^2 E_f^0}, \quad (4)$$

де $E_f^0 = \left(3\pi^2 \frac{z}{\Omega} \right)^{2/3}$ – енергія Фермі вільного електронного газу, z – кількість електронів, що містяться в об'ємі Ω .

Діагоналізація матриці Кона-Шема приводила до отримання коефіцієнтів у розкладі хвильової функції та енергетичного спектра $E_i(\mathbf{k})$.

Для відтворення нескінченної у двох напрямках плівки ZnO з двома полярними поверхнями (0001) – Zn та (000 $\bar{1}$) – O був створений атомний базис примітивної тетрагональної комірки суперґратки, що складався або із 32 атомів і містив 4 атомні шари, або із 48 атомів і містив 6 атомних шарів (рис. 2). Розмір елементарної комірки, що відтворює трансляційну симетрію системи атомів, було вибрано 4×1 (від комірки вюртциту 1×1) у площині, що паралельна поверхні, щоб мати можливість створювати досить значну концентрацію домішок. У площині, перпендикулярній поверхні, розмір підбирали таким, аби запобігти впливу одна на одну плівок, що трансляційно повторюються.

Обчислення проводили тільки для Γ -точки зони Бріллюена суперґратки, зважаючи на те, що саме на неї приходить фундаментальна заборонена зона кристала ZnO, і як зазначено, у всіх відомих дослідженнях не змінює свого положення при зміні морфології ZnO до наноматеріалів. Кількість валентних електронів для Zn приймали 12, з урахуванням 10 *d*-електронів попередньої оболонки, тобто електронну

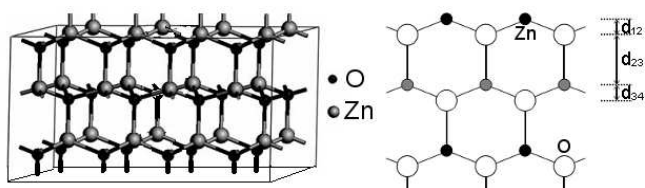


Рис. 2. Елементарна комірка плівки ZnO із шести атомних шарів та переріз, перпендикулярний поверхні, з позначенням відстаней між шарами

конфігурацію іонних остовів для застосування псевдопотенціальної ідеології вважали для Zn – $3d^{10}4s^2$, для O – $2s^22p^4$.

3. Результати обчислення та їх обговорення

Атомний базис суперкомірки не оптимізувався. Щодо з'ясування механізмів стабілізації полярної поверхні плівки ZnO, було проведено обчислення для 4-шарової, 6-шарової плівки без стискання шарів Zn–O та з чистими поверхнями і розташуванням атомів як в об'ємі; 6-шарової плівки зі стисканням шарів до позицій, які було отримано в [27], а саме відстані d_{23} між зовнішніми шарами (див. рис. 2) було зменшено на 50% від об'ємних; 4-шарової нестиснутої плівки, для якої поверхня O була вкрита атомами водню, що розташовані на позиціях наступного шару на відстані гідроксильної групи; а також для 6-шарової нестиснутої плівки з дефектом кількості атомів Zn на поверхні у концентрації 25%. Було отримано розподіли електронної густини в об'ємі та на поверхні плівки (рис. 3) і густину станів для Г-точки зони Бріллюєна.

Відомо, що стискання плівки може привести до зміни її структури від типу вюртциту до типу ґратки кам'яної солі [49]. Але така зміна має місце, як відзначено авторами [27], при тиску, вищому за 9 ГПа. Проте при стисненнях, які досягнуто в даній роботі, тиск не досягав таких значень (розрахунковий тиск не перевищував 7 ГПа), отже вважаємо, зміна структури плівки не відбувається.

Аналізуючи зміни розподілів валентних електронів в області поверхонь, можна оцінити ступінь впливу внутрішнього електричного поля на загальний розподіл електронної густини. По-перше, видно, що збільшення товщини плівки приводить до того, що зменшується заряд, котрий припадає на поверхневі атоми з обох обмежуючих поверхонь. Це дозволяє зробити висновок про зниження впливу електричного поля, що виникає між полярними поверхнями, для більш товстих плівок, що узгоджується з результата-

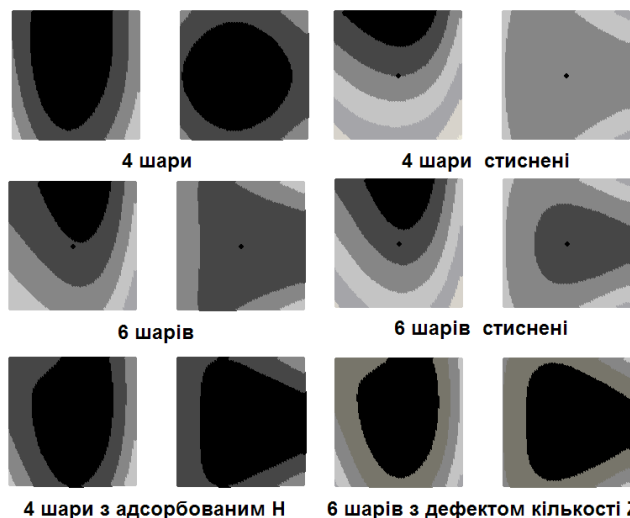


Рис. 3. Переріз об'ємної електронної густини в околиці атома Zn з поверхневого шару (0001) для різних моделей, що обчислювалися

ми [27]. Схожий відхід електронного заряду спостерігається для плівок різної товщини, але стиснених. Причому це більш виражено для тонких плівок. Інші, але схожі між собою, картини трансформації заряду на поверхнях спостерігаються для плівок з адсорбованим воднем на поверхні O та з дефектом кількості атомів Zn до 25% на поверхні Zn. Тут, навпаки, спостерігається приток заряду до поверхневих атомів.

Щодо вигідності тієї чи іншої моделі плівки з точки зору величини енергії, то найбільш низькоенергетичними атомними конфігураціями є плівки більш товсті, в яких стабілізація поверхонь може відбуватися або за рахунок стискання шарів, або за рахунок адсорбції водню. Для цих атомних конфігурацій отримали близькі енергії, тоді як для конфігурацій, де порушена стехіометрія, енергія збільшується.

Щодо з'ясування трансформації типу провідності ZnO до *p*-типу, було проведено обчислення для 6-шарової нестисненої плівки, для якої частина атомів цинку або кисню була замінена іншими атомами. На рис. 5 показано, як проходить розподіл електронів по енергетичним зонам для Г-стану. Цей розподіл отримано шляхом числового обчислення похідної $\lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta E}$, де ΔN – кількість дозволених станів, що припадають на проміжок енергії ΔE , із отриманого під час діагоналізації матриці Кона–Шема одночастинкового енергетичного спектра $E_i(k=0)$, кількість значень в якому контролювали розміром розкладу хвильової функції. Відповідно до ідеології

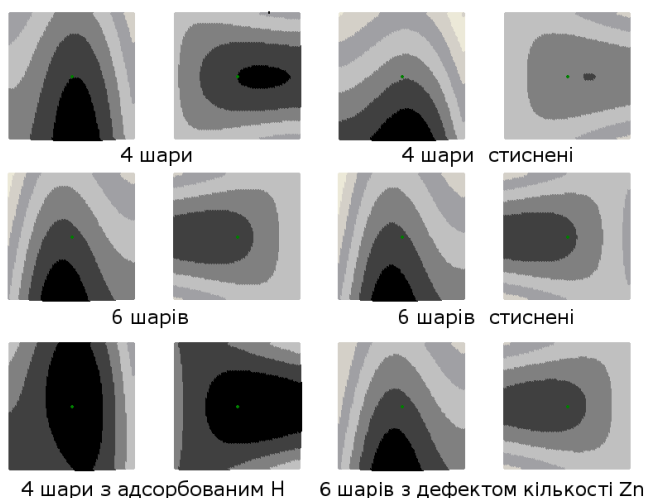


Рис. 4. Переріз об'ємної електронної густини в околиці атома О з поверхневого шару (0001) для різних моделей, що обчислювалися

функціонала електронної густини виявлялися зайняті стани при $T = 0$ К, що дозволяло визначити положення рівня Фермі, прив'язуючись до останнього зайнятого стану, кількість яких визначали половиною кількістю електронів (у зв'язку з неврахуванням спіну електрона). Інформація про наступний незайнятий дозволений стан давала можливість визначити положення першого незайнятого стану (дно зони провідності) і наявність забороненої зони.

Порівняння отриманих розподілів станів валентних електронів для Γ -точки плівки ZnO із двома поверхнями незавершених зв'язків з аналогічним розподілом для об'ємного ZnO ускладнене наявністю додаткових станів від поверхневих атомів, атомів домішок, тому отримані розподіли використовували тільки для відносних порівнянь при зміні хімічного складу плівки.

Аналіз густини станів для Γ -точки зони Бріллюена (рис. 5) показує, що при заміні атомів цинку атомами міді та срібла у концентрації 4% та 12,5% спостерігається розширення валентної зони, що пов'язано з гібридизацією станів. Крім того, у всіх випадках помітне формування нових енергетичних рівнів у нижній частині валентної зони, що пов'язано з $2p$ O та Zn (Cu або Ag) $3d$ станами (див. стрілки на рис. 5). При цьому для срібла формування таких рівнів менш виражене. Що стосується введення вуглецю на позиції кисню у концентрації 4%, то помітних змін у будові енергетичного спектра не було зафіксовано, на відміну від висновків у роботі [39] для концентрації С 12,5%.

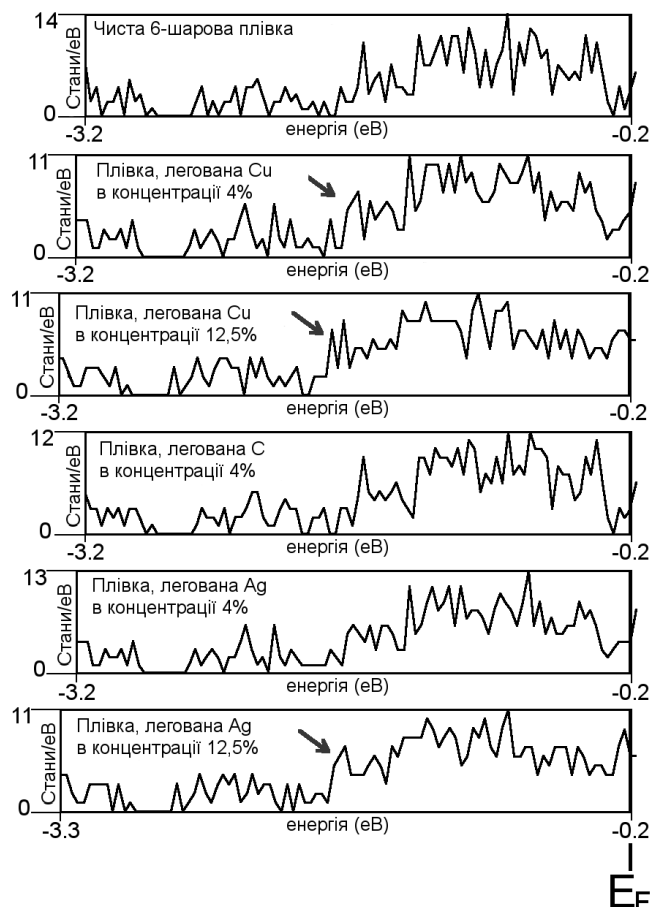


Рис. 5. Розподіл електронів по енергетичних зонах для Γ -точки зони Бріллюена. По вертикальній осі відкладено кількість станів, а по горизонтальній – енергетичний діапазон

4. Висновки

1. Методами функціонала електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів отримано розподіли густини валентних електронів та електронні енергетичні спектри в легованих атомами Ag, C або Cu у концентрації 4% та 12,5% тонких плівках ZnO товщиною в чотири або шість атомних шарів стиснутих та нестиснутих, з водневим покриттям поверхонь та з дефектом кількості атомів на поверхні.
2. Стабілізація полярних поверхонь плівки ZnO здійснюється за рахунок перерозподілу густини валентних електронів.
3. Збільшення товщини плівки ZnO приводить до того, що зменшується заряд, котрий припадає на поверхневі атоми з обох обмежуючих поверхонь. Схожий відхід електронного заряду спостерігається при стисненні тонких плівок.

4. Інший вид трансформації заряду – приток заряду до поверхневих атомів, спостерігається для плівок ZnO з адсорбованим воднем на поверхні O та з дефектом кількості атомів Zn до 25% на поверхні Zn.
5. При заміні атомів Zn в плівці ZnO атомами міді та срібла у концентрації 4% та 12,5% спостерігається розширення валентної зони, що пов'язано з гібридизацією станів. При цьому формуються нові енергетичні рівні в нижній частині валентної зони, котрі пов'язані з $2p$ O та Zn (Cu або Ag) $3d$ станами.
6. Введення вуглецю на позиції кисню у концентрації 4% помітних змін у будові енергетичного спектра валентних електронів не викликає.
1. G. Sberveglieri, S. Groppelli, P. Nelli, F. Quaranta, A. Valentini, and L. Vasanelli, *Sens. Actuators B* **7**, 747 (1992).
 2. T. Yamazaki, S. Wada, T. Noma, and T. Suzuki, *Sens. Actuators B* **14**, 594 (1993).
 3. J. Muller and S. Weissenrieder, *Fresenius J. Anal. Chem.* **349**, 380 (1994).
 4. I. Stambolova, K. Konstantinov, S. Vassilev, P. Peshev, and Ts. Tsacheva, *Materials Chemistry and Physics* **63**, 104 (2000).
 5. Р.М. Балабай, П.В. Мерзликін, *Нові технології*, **4**, 22 (2008).
 6. J.B. Hansen, *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Wiley-VCH, Weinheim, 1997).
 7. D. Luckey, *Nucl. Instr. and Meth.* **62**, 119 (1968).
 8. A. Sekar, S.H. Kim, A. Umar, and Y.B. Hahn, *J. Cryst. Growth.* **277**, 471 (2005).
 9. A. Umar, H.W. Ra, J.P. Jeong, E.-K. Suh, and Y.B. Hahn, *Korean J. Chem. Eng.* **23**, 499 (2006).
 10. A. Umar, S.H. Kim, Y.S. Lee, K.S. Nahm, and Y.B. Hahn, *J. Cryst. Growth.* **282**, 131 (2005).
 11. A. Umar, B. Karunagaran, E.-K. Suh, and Y.B. Hahn, *Nanotechnology* **17**, 4072 (2006).
 12. W.L. Hughes and Z.L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2886 (2003).
 13. B.P. Zhang, N.T. Binh, K. Wakatsuki, Y. Segawa, Y. Yamada, N. Usami, and H. Koimura, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 124 (2004).
 14. A. Umar and Y.B. Hahn, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 173120 (2006).
 15. W.L. Hughes and Z.L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6703 (2004).
 16. P.X. Gao and Z.L. Wang, *J. Appl. Phys.* **97**, 044304 (2005).
 17. A. Umar, S. Lee, Y.S. Lee, K.S. Nahm, and Y.B. Hahn, *J. Cryst. Growth.* **277**, 479 (2005).
 18. A. Umar, S. Lee, Y.H. Im, and Y.B. Hahn, *Nanotechnology* **16**, 2462 (2005).
 19. R.G. Singh, F. Singh, V. Agarwal, and R.M. Mehra, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 3090 (2007).
 20. H. Huang, S. Mao, H. Fieck, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, *Science* **292**, 1897 (2001).
 21. Y.K. Tseng, H.S. Hsu, W.F. Hsieh, K.S. Liu, and L.C. Cheng, *J. Mater. Res.* **18**, 2837 (2003).
 22. H. Cao, *Optics Photonics News*, 24 (January 2005).
 23. Е.В. Кортунова, В.И. Лютин, *Гидротермальны́е монокристаллы́ цинкита. Получение и исследование физических свойств* Сборник в 3 томах (ВНИИСИМС, Александров, 2000).
 24. W.J. Fan, X.B. Xia *et al.*, *J. of Applied Physics* **99**, 013702 (2006).
 25. P.W. Tasker, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 4977 (1979).
 26. C. Noguera, *J. Phys. Condens. Matter* **12**, R367 (2000).
 27. B. Meyer and D. Marx, *Cond. Mat.* **27**, 1 (2008).
 28. A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T.S. Turner, G. Thornton, and N.M. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3811 (2001).
 29. N. Jedrecy, M. Sauvage-Simkin, and R. Pinchaux, *Appl. Surf. Sci.* **162-163**, 69 (2000).
 30. N. Jedrecy, S. Gallini, M. Sauvage-Simkin, and R. Pinchaux, *Phys. Rev. B* **64**, 085424 (2001).
 31. C.B. Duke and A.R. Lubinsky, *Surf. Sci.* **50**, 605 (1975).
 32. S.H. Overbury, P.V. Radulovic, S. Thevuthasan, G.S. Herman, M.A. Henderson, and C.H.F. Peden, *Surf. Sci.* **410**, 106 (1998).
 33. C.B. Duke, R.J. Meyer, A. Paton, and P. Mark, *Phys. Rev. B* **22**, 2875 (1980).
 34. O. Dulub and U. Diebold, to be published.
 35. Ch. Woll *et al.*, to be published.
 36. H. Pan, J.B. Yi, J.Y. Lin *et al.*, arXiv:cond-mat/0610870 (2006).
 37. H. Pan, J.B. Yi, L. Shen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 127201 (2007).
 38. S.T. Tan, X.W. Sun, Z.G. Yu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 072101 (2007).

39. Si. Panpan, Su. Xiyu, Hou Qinying, Li. Yadong, Journal of Semiconductors **30**, 052001 (2009).
40. S.J. Han, J.W. Song, C.H. Yang, C.H. Park, J.H. Park, Y.H. Jeong, and K.W. Rhite, Appl. Phys. Lett. **81**, 4212 (2002).
41. M. Park and B. Min, Phys. Rev. B **68**, 224436 (2003).
42. A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C.G.V. de Walle, Phys. Rev. B **61**, 15019 (2000).
43. Р.М. Балабай, П.В. Мерзликін, *Збірник тез доповідей науково-практичної конференції "Дні науки – 2008", том 2* (Запоріжжя, 2008), 127.
44. R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
45. D. Marx and J. Hutter, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, edited by J. Grotendorst (J. von Neuman Institute for Computing, Julich, 2000), Vol. 1, p. 301.
46. G. B. Bachelet, D.R. Hamann, and M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
47. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **2**, 864 (1964).
48. W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
49. S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng, and Y. Wang, J. of Alloys and Compounds **476**, 306 (2009).

Одержано 04.09.09

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ZnO: РАСЧЕТ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Р.М. Балабай, П.В. Мерзликін

Резюме

Исследовано изменение распределения электронной плотности и трансформации энергетических состояний в пленках ZnO разной толщины и с разными примесями (Cu, C, Ag) при сжатии пленки и без него, с гидрогенизацией поверхности пленки или с введением дефекта количества атомов на поверхности. Результаты получены в рамках теории псевдопотенциала из первых принципов с использованием функционала электронной плотности.

ELECTRONIC PROPERTIES OF DOPED ZnO FILMS: AB INITIO CALCULATIONS

R.M. Balabai, P.V. Merzlikin

Kryvoriz'kyi State Pedagogical University
(54, Gagarina Prosp., Kryvyi Rig 50086, Ukraine;
e-mail: oks_pol@cabletv.dp.ua)

Summary

A change of the electron density distribution and a transformation of energy states of ZnO films with various thicknesses and different impurities (Cu, C, and Ag atoms) are investigated. The effects of compression, hydrogenization, and a defect of the number of atoms on the surface are examined. The results were obtained in the frame of the theory of pseudopotential by *ab initio* calculations and with the use of the electron density functional.