

03,04,08

***Ab initio* расчеты электронных свойств и перенос заряда в $Zn_{1-x}Cu_xO$ со структурой вюртцита**

© М.М. Асадов^{1,2}, С.Н. Мустафаева³, С.С. Гусейнова³, В.Ф. Лукичев⁴

¹ Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева НАНА, Баку, Азербайджан

² Научно-исследовательский институт геотехнологических проблем нефти, газа и химия, Баку, Азербайджан

³ Институт физики НАНА, Баку, Азербайджан

⁴ Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Москва, Россия

E-mail: mirasadov@gmail.com

Поступила в Редакцию 7 января 2022 г.

В окончательной редакции 7 января 2022 г.

Принята к публикации 8 января 2022 г.

Представлены результаты исследования электронной структуры, влияния локального окружения примеси Cu на свойства и сформированный магнитный момент в суперъячейках $Zn_{1-x}Cu_xO$ со структурой вюртцита. В приближении локальной электронной плотности (LDA) и обобщенной градиентной аппроксимации (GGA) с поправкой на спиновую поляризацию и сильные электронные взаимодействия (U — кулоновское взаимодействие) в $3d$ -оболочке катионов Zn и Cu (методы DFT LSDA + U и SGGA + U) проведены расчеты зонного спектра: зонная структура, плотность состояний, электронные и магнитные свойства. Установлено, что легированные медью кристаллы на основе ZnO являются прямозонными полупроводниками. Представлены результаты *ab initio* моделирования энергии образования дефектов в легированном медью оксиде цинка, содержащего ряд устойчивых собственных и примесных дефектов в различных зарядовых состояниях.

В широком интервале частот проанализированы частотные зависимости электрических и диэлектрических характеристик образцов $Zn_{1-x}Cu_xO$ (где $x = 0, 0.01$ и 0.02). Показано, что в области частот $1.8 \cdot 10^4 - 4.3 \cdot 10^5$ Hz ас-проводимость $Zn_{1-x}Cu_xO$ подчинялась закономерности, характерной для прыжковой модели переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Определены основные параметры локализованных состояний в $Zn_{1-x}Cu_xO$.

Ключевые слова: ZnO, легирование медью, теория функционала плотности, зонные расчеты, электронная структура, локализованный магнитный момент, энергии образования дефектов, перенос заряда, параметры локализованных состояний.

DOI: 10.21883/FTT.2022.05.52332.270

1. Введение

В основе активных материалов конструкций электронных и оптоэлектронных устройств лежит изготовление легированных полупроводников n - и p -типа. К таким материалам относится также легированный оксид цинка (ZnO), используемый для изготовления, например, варисторов. Варисторы на основе ZnO могут защищать цепи в широком диапазоне напряжений от нескольких вольт до 1000 kV переменного тока (для низковольтных варисторов) и 1100 kV постоянного тока в сетях передачи и распределения электроэнергии [1]. Знания по контролю между составом, структурой и свойствами необходимы для управления процессом легирования материалов. Расчеты из первых принципов вносят важный вклад в эти знания.

Кроме того, широкая и прямая запрещенная зона ($E_g \approx 3.37$ eV) и большая энергия связи экситонов (~ 60 meV), высокая подвижность электронов, высокая

теплопроводность делают ZnO n -типа проводимости подходящим для широкого спектра других устройств [2].

Материалы на основе ZnO являются перспективными для создания тонкопленочных транзисторов, фотодетекторов, УФ, синих, зеленых и белых светодиодов. Наноматериалы на основе ZnO также используются в различных областях технологии, в частности, в конструкциях сенсоров, конденсаторов, солнечных элементов, ультрафиолетовых лазеров, генераторов, оптоэлектронных устройств [3].

При легировании ZnO, как и других полупроводников, необходимо учитывать структурные особенности ZnO. По данным различных авторов элементарная ячейка ZnO с гексагональной сингонией имеет параметры $a = 3.2475 - 3.2501$ Å (в базисной плоскости) и $c = 5.2042 - 5.2075$ Å (в базисном направлении). Структура ZnO состоит из двух взаимопроникающих гексагонально-упакованных подрешеток. Каждая подрешетка включает в себя четыре атома на первичную

ячейку. Каждый атом цинка окружен четырьмя атомами кислорода, которые располагаются в углах тетраэдра и, соответственно, вокруг каждого атома кислорода располагаются четыре атома цинка. Свойства материала зависят от его кристаллографической ориентации. В ZnO существуют различные типы собственных дефектов с различной энергией ионизации. Междоузельный цинк и кислородные вакансии являются преобладающими типами ионных дефектов в легированном ZnO.

Элементы I группы используются в качестве замещающих акцепторных примесей для ZnO. При этом они образуют мелкие энергетические уровни. Элементы I группы могут также занимать междоузельные положения. Если $E_F = E_{VB}$ (где E_F — энергия Ферми, E_{VB} — энергия валентной зоны), то встраивание в междоузлия является предпочтительным, например для Li и Na [4].

Введение Cu в соединения ZnO приводит к появлению специфических эффектов. Медь как акцепторный дефект вводит в запрещенную зону ZnO разные локальные уровни. Поэтому изучение структуры и свойств $Zn_{1-x}Cu_xO$ является актуальной задачей [5–7]. Элементы подгруппы меди (Cu, Ag и Au) входят в состав побочной подгруппы I группы. Их атомы имеют на внешнем уровне по одному s -электрону. При этом на предвнешнем энергетическом уровне этих атомов кроме s - и p -электронов имеются еще и d -электроны. Элементы подгруппы меди за счет d -электронов в соединениях проявляют как степень окисления 1+, так и высокие степени окисления (в частности, Cu^{2+}).

Материалы $Zn_{1-x}Cu_xO$ получают как гидротермальным синтезом [8], так и методом твердотельных реакций [9]. В работе [8] приводятся характеристики одномерных материалов из чистого ZnO и ZnO, легированного медью, исследованных в одинаковых условиях. Низкоразмерные сенсоры на основе ZnO–Cu обладают повышенной чувствительностью при комнатной температуре, меньшим временем отклика и селективностью. Такие сенсоры предлагаются для детектирования H_2 с низким энергопотреблением.

На свойства нанопорошков ZnO, легированных медью, влияют эффекты отжига, температура и концентрация легирующей примеси Cu [9]. Результаты рентгеновской дифракции показали, что ионы Cu успешно замещают ионы Zn в гексагональной структуре вюртцита в ZnO. Ширина запрещенной зоны уменьшается из-за включения Cu в структуру ZnO. Магнитные свойства нанопорошков ZnO также меняются при легировании Cu. Ферромагнитное поведение нанопорошков ZnO снижается при увеличении концентрации Cu. Кислородная стехиометрия (вакансии кислорода) нанопорошков ZnO также влияет на ферромагнитный отклик при комнатной температуре.

На экспериментально исследованной $T-x$ фазовой диаграмме квазибинарной системы ZnO–Cu₂O растворимость в твердом состоянии не обнаружена. Это объясняется тем, что размеры и химические

свойства взаимодействующих компонентов очень разные [10]. ZnO–Cu₂O представляет собой эвтектическую систему с эвтектической точкой при $T = 1299$ К и $x = 0.126$ mol.% ZnO. В этой системе ограниченная растворимость на основе ZnO и Cu₂O в твердом состоянии, по-видимому, составляет $\sim 1-2$ mol.%. Растворимость Cu₂O в матрице ZnO при температуре эвтектики из $T-x$ диаграммы (при $P(O_2) = 0.21$ atm) также не обнаруживается. Для достижения высокой концентрации свободных носителей в $Zn_{1-x}Cu_xO$ необходимо добиться высокой концентрации легирующей добавки Cu. Максимальная концентрация, которую примесь Cu может достичь в полупроводнике ZnO в условиях термодинамического равновесия, соответствует растворимости Cu в системе Cu–ZnO. Из $T-x$ диаграммы Cu₂O–ZnO [10] следует, что растворимость Cu в ZnO незначительная в широком интервале температур. Поэтому вопрос управления процессом легирования и изучение зависимости состав–структура–свойства в ZnO–Cu являются актуальными.

Степень растворимости акцепторных примесей, например (Na, Li и N), ограничивает концентрацию дырок в аналогичных с ZnO соединениях ZnSe и ZnTe [11]. Поэтому изучение закономерностей влияния меди на электронную структуру [12], диэлектрические [13], оптические [14,15], магнитные [16–18] и другие физические свойства [19] материалов на основе ZnO n - и p -типа также остается проблемой. В связи с возможностью создания миниатюрных приборов, внимание уделяется также легированным нанокристаллическим порошкам и тонким пленкам ZnO [20].

Электронная структура, плотность состояний и свойства оптического поглощения ZnO, легированного медью, например, в работе [12] изучены с помощью *ab initio* метода. Для исходной структуры $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($x = 0, 0.0278, 0.0417$) проведены геометрическая оптимизация и расчет энергии, которые сравниваются с экспериментальными результатами. Показано, что с увеличением концентрации Cu ширина запрещенной зоны $Zn_{1-x}Cu_xO$ уменьшается. Замещение цинка в ZnO атомом Cu приводит к красному смещению края оптического поглощения, что согласуется с экспериментальными результатами.

А в работе [13] показано, что с увеличением концентрации Cu в ZnO диэлектрические постоянные и диэлектрические потери нанокмозитов $Zn_{1-x}Cu_xO$ уменьшаются. Однако с увеличением x и частоты приложенного переменного поля проводимость увеличивается. Проводимость на постоянном токе в $Zn_{1-x}Cu_xO$ также повышается за счет увеличения концентрации Cu и температуры. Авторы работы [13] ограничились лишь перечислением полученных результатов, не давая никаких объяснений, а также не раскрыли механизм проводимости в $Zn_{1-x}Cu_xO$. Кроме того, приведенная концентрация легирующего компонента Cu превышает возможный предел растворимости Cu в ZnO.

Проблему получения легированного медью ZnO *p*-типа можно связать с самокомпенсацией собственных точечных дефектов. Эффективные ионные радиусы Cu^{2+} и Zn^{2+} близки между собой. Это важно также для контроля концентраций примесей и собственных дефектов в ZnO с целью получения материалов с заданной проводимостью *n*- или *p*-типа. Каждая попытка включения легирующих акцепторных атомов Cu в решетку ZnO будет сопровождаться спонтанной генерацией дефектов, например, вакансий кислорода и цинка. Эти дефекты могут выступать в качестве доноров для акцептора Cu. Поэтому такая компенсация акцепторов вакансиями должна ограничивать уровень легирования ZnO. Кроме того, в $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ анизотропные *3d* электронные облака ионов цинка и меди могут быть подвержены влиянию электростатического поля, создаваемого окружающими ионами. В результате энергия системы при ориентации магнитных моментов вдоль различных направлений кристалла может оказаться различной, что может обуславливать магнитную анизотропию $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$. Возможность ферромагнитного упорядочения определяется плотностью электронных состояний на уровне Ферми и обменным взаимодействием в системе. С учетом теории функционала плотности в рамках зонной модели можно объяснить изменение величины магнитных моментов в материалах. Однако вышеуказанные эффекты в $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$, до сих пор недостаточно изучены теоретически и экспериментально.

С учетом указанных проблем в настоящей работе изучены особенности электронной структуры, локализованного и зонного состояния электронов и магнетизма полупроводниковых структур на основе соединения ZnO, легированного медью. Целью работы являлись *ab initio* расчет электронных, магнитных свойств суперъчеек $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ (вюртцитная структура) и выяснение механизма изменения электрических и диэлектрических характеристик полученных образцов ($x = 0.01$ и 0.02), а также исследование параметров переноса заряда с изменением концентрации меди в системе.

2. Техника расчетов и эксперимент

2.1. Модель и детали расчета

Геометрия, электронная структура и магнитный момент примесных центров рассчитывались из первых принципов. Изученные модели гексагональной структуры вюртцита на основе соединения ZnO представляли собой многоатомные суперъчейки $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$, где атом Cu, замещает атом Zn. В частности, изучали суперъчейки $\text{Zn}_{0.875}\text{Cu}_{0.125}\text{O}$ ($2 \times 2 \times 1$) и $\text{Zn}_{0.944}\text{Cu}_{0.056}\text{O}$ ($3 \times 3 \times 1$) с атомом Cu, заменяющим атом Zn. Расчеты выполнены на основе теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием программы Atomistix Tool Kit. Обменно-корреляционное взаимодействие изучали в приближениях локальной плотности (LDA) с учетом спиновой поляризации (LSDA) и методом обобщенной градиентной

аппроксимации (GGA) с использованием функционала Пердью–Берка–Эрнцерхофа (PBE) [21,22]. Энергия обрезания плоских волн в расчетах псевдоволновых функций составляла 30 Ry. Энергия обрезания плотности заряда составляла 300 Ry. В качестве валентных электронных конфигураций использовали Zn $3d^{10}4s^2$, Cu $3d^{10}4s^1$ и O $2s^22p^4$ соответственно. DFT-расчеты энергии суперъчеек $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ проводили численным интегрированием путем генерации *k*-точек по зоне Бриллюэна по методу Монкхорста–Пака с помощью разбиения плоской сетки со сдвигом (0.5, 0.5, 0.5) от начала координат. Релаксация параметров решетки и положений атомов кристалла $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ проводилась до тех пор, пока силы, действующие между атомами, не становились менее $0.5 \text{ meV/\text{Å}}$. При этом максимальное значение тензора механических напряжений составляло $\leq 0.1 \text{ meV/\text{Å}^3}$. Оптимизацию структуры $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ продолжали до получения равновесного состояния структурных параметров. Максимальное значение кинетической энергии при разделении волновых функций не превышало 150 Ry, что дает хорошую сходимость с полной энергией соединения ZnO. Минимизация полной энергии структуры с точностью $2 \cdot 10^{-5} \text{ eV/atom}$ соответствовала равновесным значениям параметров решетки. При этом сила, действующая на каждый атом, была меньше 0.05 eV/nm , отклонение допуска составляло 0.0002 nm , а отклонение напряжения 0.1 GPa . В DFT-расчетах учитывали вклады спин орбитального взаимодействия *d*-электронов Zn и Cu, а также локализованных *p*-электронов кислорода в $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$. С целью усиления магнитного состояния акцепторной меди в структуру добавлялись вакансии цинка, которые располагались на максимальном удалении от примесного атома. Для повышения точности в расчеты LSDA и SGGA вводили член, учитывающий эффекты электрон-электронных корреляций (U — параметр кулоновского взаимодействия) между атомами ($U = 5 \text{ eV}$ — энергия отталкивания), который описывается моделью Хаббарда [23].

2.2. Приготовление образцов

Образцы составов $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ ($x = 0.01$ и 0.02) были синтезированы методом твердофазной реакции путем тщательного смешивания порошков ZnO (99.99%) и Cu_2O (99.99%). Стехиометрические количества ZnO и Cu_2O измельчали и затем порошок прокалывали на воздухе при 1200°C в течение 12 h на воздухе с последующим охлаждением печи до комнатной температуры. Полученный материал спрессовывали и спекали при 500°C на воздухе в течение 11 h с последующим охлаждением в печи. Для гомогенизации образцы отжигали при 600°C в течение 8 h на воздухе. Структурные свойства образцов охарактеризованы методом рентгеновской дифракции (XRD, Bruker D2 PHASER) с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Приготовленные образцы на основе ZnO имели гексагональную сингонию вюртцита. Диэлектрические свойства образцов измерены по резонансной методике с помощью куметра [24].

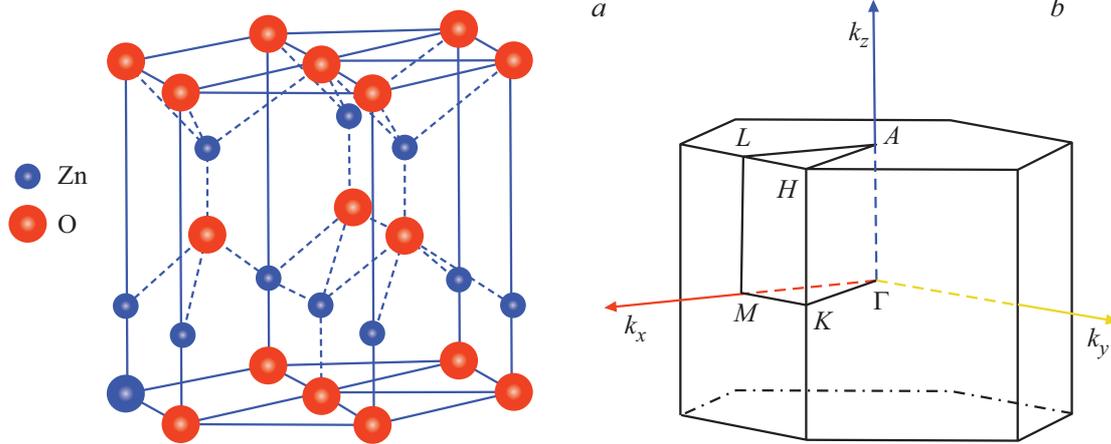


Рис. 1. Кристаллическая структура вюрцита ZnO (a) и первая зона Бриллюэна гексагональной сингонии (b).

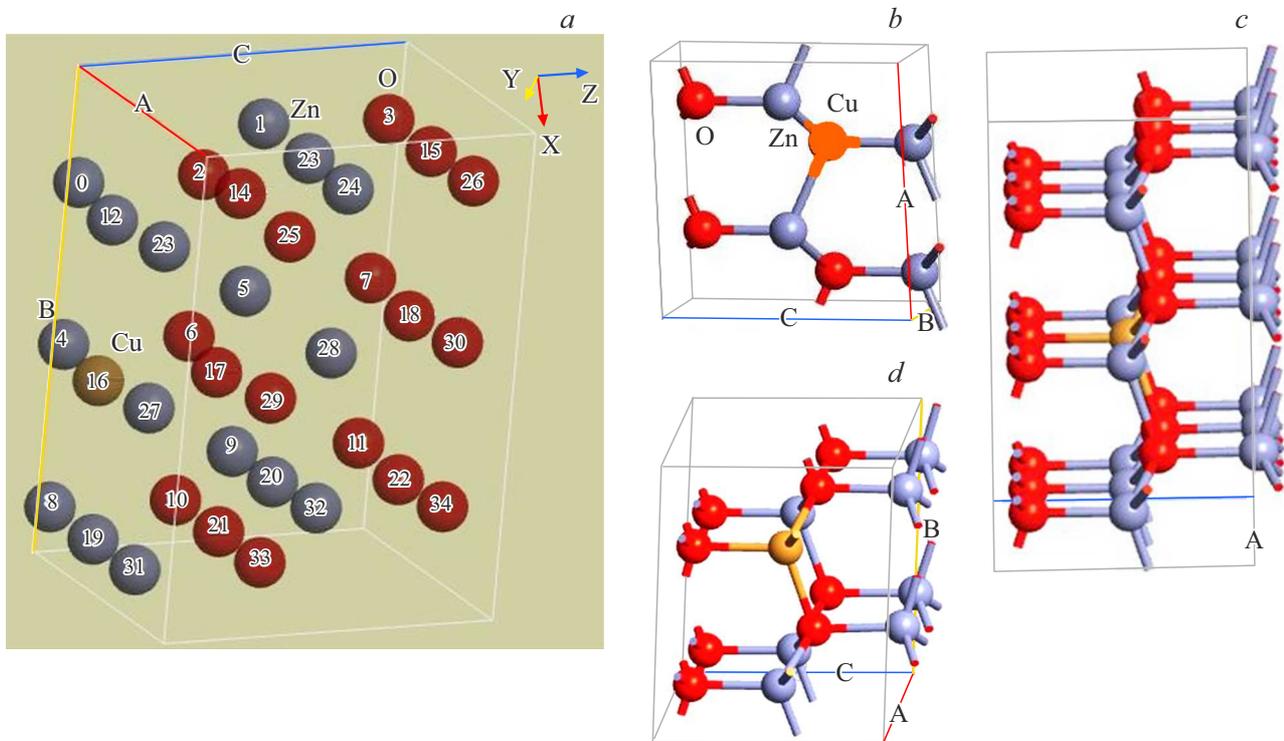


Рис. 2. Структуры, используемые для оптимизации суперячеек вюрцита $Zn_{1-x}Cu_xO$ (a), b — $Zn_{0.99}Cu_{0.01}O$; c — $Zn_{0.944}Cu_{0.056}O$; d — $Zn_{0.875}Cu_{0.125}O$.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Результаты расчетов из первых принципов

Оксид цинка, как известно, кристаллизуется в трех структурах.

1. Структура вюрцита, структурный тип B4, пространственная группа $P6_3mc$, координационные числа (КЧ): $KЧ_{Zn} = KЧ_O = 4$ (тетраэдрическое окружение);

2. Структура сфалерита, структурный тип B3, пространственная группа $F\bar{4}3m$, $KЧ_{Zn} = KЧ_O = 4$ (тетраэдрическое окружение);

3. Структура каменной соли — NaCl, структурный тип B1, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $KЧ_{Zn} = KЧ_O = 6$ (октаэдрическое окружение).

Кристаллическая структура вюрцита ZnO относится к гексагональной сингонии. В структуре ZnO каждый ион цинка окружен четырьмя ионами кислорода с образованием структурной единицы $[ZnO_4]$. В качестве исходных параметров элементарной ячейки решетки ZnO брали $a = 0.3249$ nm, $c = 0.5205$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

Структура решетки $Zn_{1-x}Cu_xO$. После оптимизации кристаллической структуры вюрцита $Zn_{1-x}Cu_xO$ с

учетом равновесного состояния атомов оптимизировали структурные параметры решетки. Рассчитаны также зонная структура, плотности состояний в k -точках в зоне Бриллюэна (рис. 1, *a*) и ширина запрещенной зоны $Zn_{1-x}Cu_xO$.

В структуре ZnO , возможны существования различных видов дефектов (рис. 1, *b*): ионизованные вакансии кислорода V_O^\bullet , междоузельный цинк Zn_i^\bullet , поверхностные вакансии кислорода $V_{O,surf}^\bullet$, свободные электроны e' , электроны, локализованные около дефектов избыточного цинка, междоузельные ионы кислорода, дефекты кислорода, поверхностные и объемные доноры, связанные с электронами.

Наряду с собственными дефектами, например, ионизованными вакансиями кислорода V_O^\bullet и междоузельным цинком Zn_i^\bullet , в ZnO возможно существование также комплекса дефектов, включающего в себя, в частности, Zn_i , O_{Zn} , V_O [25,26].

Атом меди, находящийся в узле подрешетки цинка, обозначим Cu_{Zn} . Это соответствует символу Cu_{Zn}^0 , который обозначает атом меди, замещающий цинк, нейтральный по отношению к решетке ZnO . В рамках ионной модели Cu_{Zn}^0 можно обозначить как $(3d^9) Cu_{Zn}^{2+}$.

Исходя из известных ионных радиусов Cu^{2+} (0.057 nm) и Zn^{2+} (0.06 nm) можно полагать, что в тетраэдрическом окружении структуры $Zn_{1-x}Cu_xO$ преимущественным является образование акцепторных дефектов Cu_{Zn} в подрешетке цинка. Так как в $Zn_{1-x}Cu_xO$ медь находится в двухвалентном состоянии и ионные радиусы Cu^{2+} и Zn^{2+} близки, то при легировании медью параметры решетки $Zn_{1-x}Cu_xO$ по сравнению с ZnO меняются незначительно. Параметры элементарной ячейки ZnO после легирования Cu составляют: $a = 0.32498$ nm, $c = 0.52066$ nm, что соответствует известным данным (JCPDS карта № 00-001-1136).

Оптимизация геометрической структуры $Zn_{1-x}Cu_xO$ показала, что влияние легирования медью не нарушает стабильность гексагональной структуры ZnO (рис. 2, *a, b, c, d*). Оптимизированные параметры решетки $Zn_{0.944}Cu_{0.056}O$ ($3 \times 3 \times 1$) составляли $a = 0.3247$ nm и $c = 0.5202$ nm, которые согласуются с экспериментальными.

3.2. Зонная структура $Zn_{1-x}Cu_xO$

DFT-расчеты показывают, что вершины валентных зон, для изученных суперъячеек на основе ZnO , находятся в центре зоны Бриллюэна (точка Γ), а минимумы зон проводимости (СВ) расположены в центре СВ (рис. 1, *a*). Другими словами, изученные полупроводниковые суперъячейки $Zn_{1-x}Cu_xO$ имели прямые запрещенные зоны.

Используя методы LDA и GGA как в чистом ZnO , так и в $Zn_{1-x}Cu_xO$ для ширины запрещенной зоны нами получены заниженные значения E_g . Например, для $Zn_{0.999}Cu_{0.001}O$ значения E_g , рассчитанные методами LDA и GGA, составляли 0.740 и 0.962 eV соответственно (рис. 3, *a, b*). Для других составов суперъячеек также получены заниженные значения для E_g .

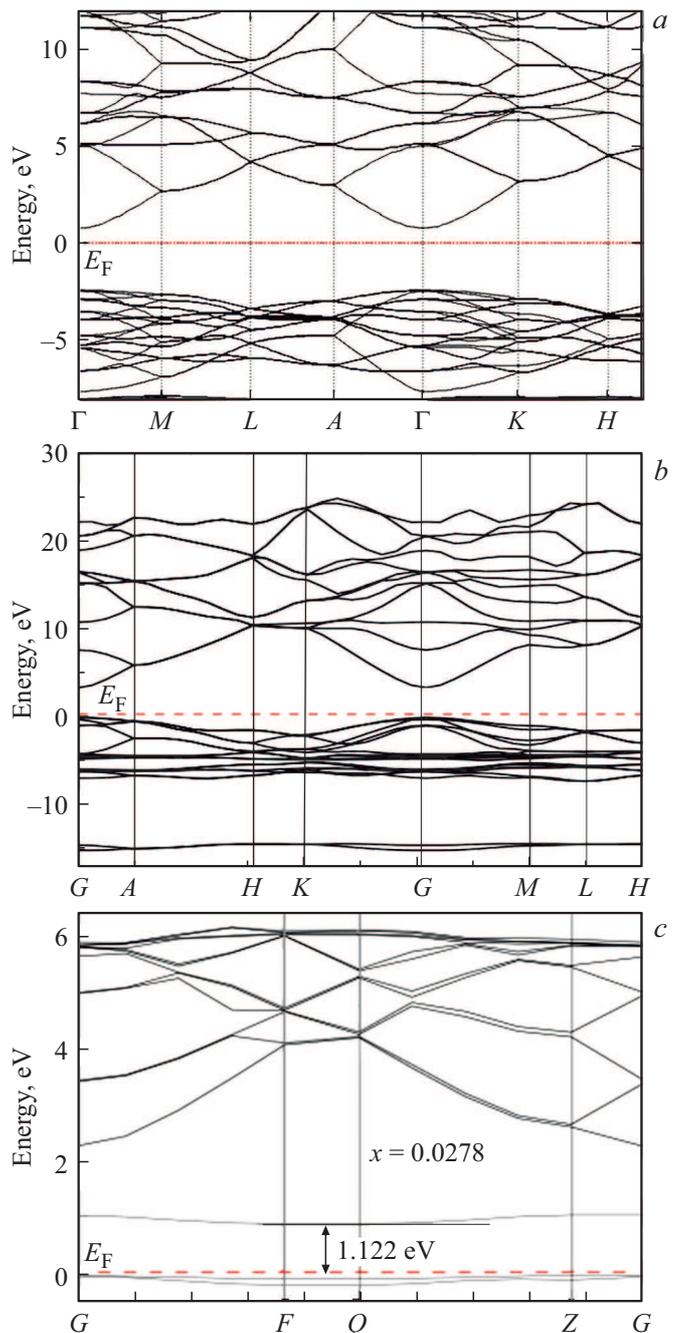


Рис. 3. Рассчитанные зонные структуры $Zn_{0.99}Cu_{0.01}O$ (*a* — метод GGA) и $Zn_{0.9722}Cu_{0.0278}O$ (*b, c* — метод GGA + U). Уровень Ферми (E_F) находится в нуле.

В частности, согласно расчетам по методу GGA + U для $Zn_{0.9722}Cu_{0.0278}O$ [12] значение $E_g = 1.122$ eV (рис. 3, *c*).

В наших DFT-расчетах, например, в $Zn_{0.944}Cu_{0.056}O$ ($3 \times 3 \times 1$) принятые значения энергии отталкивания $U_{eff} = 5$ eV для $Zn 5d$, $Cu 3d$ и $U_{eff} = 8$ eV для $O 4p$ дают близкое к экспериментальному значение $E_g = 3.11$ eV. Близкое значение оптической ширины запрещенной зоны 3.18 eV для тонких пленок ZnO , легированных 2 ат.% Cu , получено экспериментально [15] (табл. 1). Для

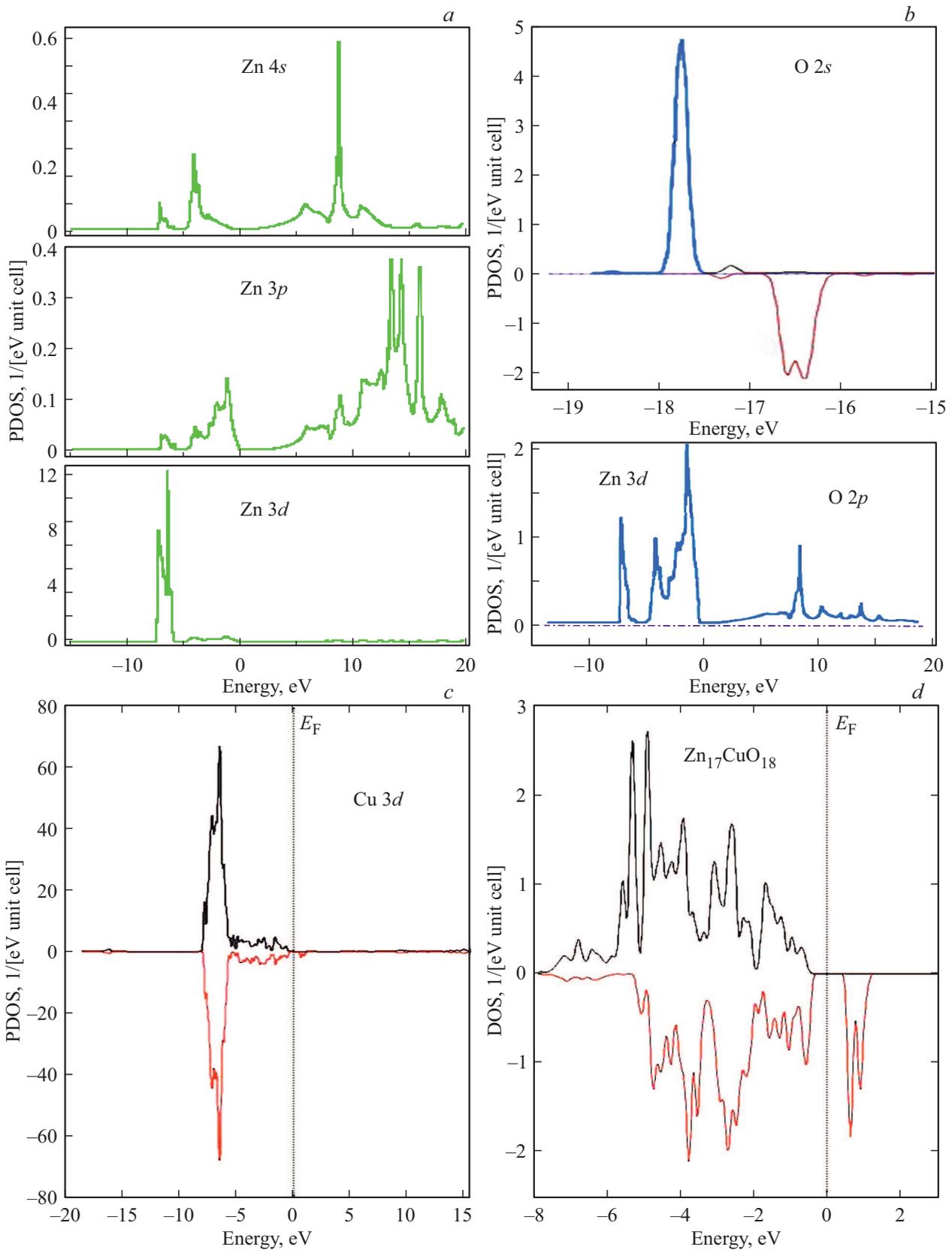


Рис. 4. Рассчитанные методом $LSDA + U$ парциальные плотности состояний (PDOS) s -, p - и d -электронов на один атом (a, b, c), и полная плотность состояний (DOS) (d) в суперъчейке вюрцита $Zn_{17}CuO_{18}$, где показаны полосы $Zn\ 4s, 4p, 3d, O\ 2s, O\ 2p, Cu\ 3d$.

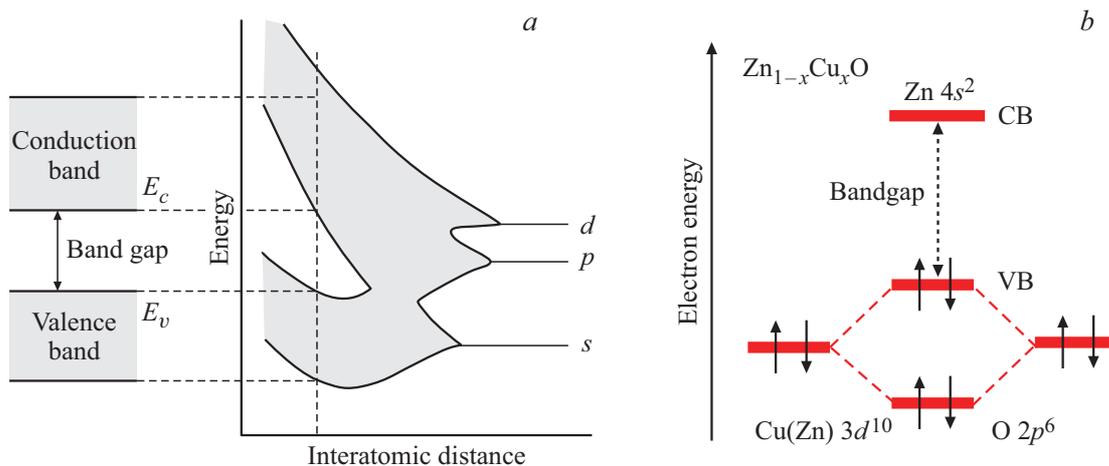


Рис. 5. Схематическая зонная диаграмма $Zn_{1-x}Cu_xO$ (a), с учетом гибридизации $O 2p$ электронов с $Zn(Cu) 3d$ электронами (b).

Таблица 1. Сравнение DFT расчетных значений ширины запрещенной зоны суперрешетки $Zn_{1-x}Cu_xO$ с оптическими данными

Состав	Расчет, $U_{Cu3d} = 5 \text{ eV}$	Эксперимент
	$E_g, \text{ eV}$	
$Zn_{0.944}Cu_{0.056}O$	3.11	3.18 [15]
$Zn_{0.98}Cu_{0.02}O$		

чистого ZnO расчетное значение E_g в точке Γ составляет 3.221 eV, что также согласуется с $GGA + U$ расчетными значениями 3.373 eV [12].

Анализ результатов DFT-расчетов по распределению энергетических зон и плотности состояний (DOS) системы $Zn_{1-x}Cu_xO$ позволяет заключить следующее. В зонной структуре $Zn_{1-x}Cu_xO$ зона проводимости состоит в основном из состояний $Zn 4s$ и $O 2s$. При этом валентная зона состоит из $Zn 3d$ - и $O 2p$ -состояний, а дно зоны проводимости и верх валентной зоны определяются $Zn 4s$ и $O 2p$ состояниями соответственно.

Ширина запрещенной зоны ZnO после легирования Cu уменьшается. По мере увеличения мольной доли легирующего атома Cu ($x = 0, 0.056, 0.125$) ширина запрещенной зоны $Zn_{1-x}Cu_xO$ соответственно продолжает уменьшаться. Для $Zn_{1-x}Cu_xO$, например, при $x = 0$; $E_g = 3.221 \text{ eV}$, а при $x = 0.056$; $E_g = 1.027 \text{ eV}$. Аналогичное уменьшение E_g с увеличением x с другими концентрациями меди в $Zn_{1-x}Cu_xO$ установлено также в [12]: при $x = 0$; $E_g = 3.373 \text{ eV}$; $x = 0.0278$; $E_g = 1.122 \text{ eV}$; $x = 0.0417$; $E_g = 1.031 \text{ eV}$.

3.3. Плотности состояний в $Zn_{1-x}Cu_xO$

Анализ парциальных плотностей состояний (PDOS) и полной плотности состояния (DOS) $Zn_{1-x}Cu_xO$, (рис. 4, a, b, c, d) позволяет заключить следующее. В зоне

проводимости (CB) $Zn_{1-x}Cu_xO$ при замещении цинка медью энергия зоны проводимости E_c в основном зависит от энергии электронов $Cu 3d$ ($\sim 5.5 \text{ eV}$), $O 2p$ ($\sim 1.5 \text{ eV}$) и $Cu 3p$ -состояний. Т.е. эти электронные состояния определяют природу химической связи в $Zn_{1-x}Cu_xO$ за счет модифицирования валентных оболочек атомов. Таким образом, расчеты показали, что вблизи уровня Ферми полная плотность электронных состояний $Zn_{1-x}Cu_xO$ в основном определяется $3d$ -состояниями Zn и Cu , а также и $2p$ -состоянием кислорода; вклады, связанные с s -состояниями Zn , Cu и O , имеют существенно меньшую величину.

В рамках модели отталкивания электронных пар можно принять, что $Cu 3d$ - и p -электроны компонентов кислорода и меди за счет pd -гибридизации обладают эффектом отталкивания. Тогда такой эффект должен вызывать повышение E_c дна зоны проводимости и поэтому у дна валентной зоны (VB) энергия E_v уменьшается (рис. 5). Указанные энергетические изменения в $Zn_{1-x}Cu_xO$ после легирования Cu схематически показаны на рис. 5, a, b.

Ширина запрещенной зоны $Zn_{1-x}Cu_xO$, как уже указывалось, увеличивается с уменьшением x за счет повышения энергии дна зоны проводимости. С увеличением концентрации Cu в валентной зоне за счет увеличения $Cu 3d$ и $Cu 3p$ -электронов соответственно, возможно, уменьшается концентрация $Zn 3d$ -электронов. При этом уменьшается эффект отталкивания пар электронов на гибридных pd атомных орбиталях. Гибридизация ослабляет влияние pd -состояния $Zn(Cu)$ в верхней части валентной зоны. За счет уменьшения концентрации Cu уменьшается также степень гибридизации d -уровней металлов $Zn(Cu)$ и p -уровней кислорода. Это влияет на строение зонной структуры, что в свою очередь может приводить к изменению подвижности катионов.

Наоборот, с увеличением концентрации меди в $Zn_{1-x}Cu_xO$ концентрация $Cu 3d$ и $Cu 3p$ -электронов увеличивается, а концентрация $O 2p$ не меняется. Это приводит к усилению эффекта отталкивания

p - d -состояния в верхней части валентной зоны. При этом соответственно уменьшается и ширина запрещенной зоны $Zn_{1-x}Cu_xO$. Валентная зона перемещается вверх, а нижняя часть зоны проводимости смещается вниз. Поэтому ширина запрещенной зоны $Zn_{1-x}Cu_xO$ с увеличением концентрации Cu становится меньше.

Из вышеуказанного можно заключить следующее: зона проводимости $Zn_{1-x}Cu_xO$ в основном состоит из $4s$ -состояния цинка и $2s$ -состояния кислорода. С учетом того, что число валентных электронов меди на единицу меньше, чем у атомов цинка, то при легировании Cu в валентную зону вводятся дырки. При этом валентная зона в основном возможно состоит из состояний Zn $3d$ и Cu $3d$, а также $2p$ -гибридного состояния кислорода. Последнее происходит в верхней части валентной зоны за счет $2p$ -орбитального взаимодействия кислорода между s - и p -состояниями кислорода, тем самым сужается запрещенная зона $Zn_{1-x}Cu_xO$ по сравнению с ZnO. Легирование Cu вызывает локализацию плотности вблизи уровня Ферми ZnO и на окружающих Zn орбиталей кислорода $2p$. А дно зоны проводимости $Zn_{1-x}Cu_xO$ определяется в основном $4s$ -состоянием цинка, которое не изменяется при легировании Cu. Таким образом, результаты расчетов зонных структур и плотностей электронных состояний позволили интерпретировать природу изменения межзонного состояния вблизи уровня Ферми и возникновения структурных особенностей в энергетическом спектре проводимости.

3.4. Энергия образования дефектов

Концентрация дефектов. В результате тепловых флуктуаций происходит обмен кристалла теплом с внешней средой. Это приводит к образованию вакансий и междоузельных атомов в кристалле. В реальном кристалле при отличных от 0 К температурах образование тепловых дефектов уменьшает энергию кристалла. Этот термодинамический процесс протекает из-за возрастания энтропии S . В кристалле всегда содержится равновесное количество точечных дефектов. За счет этих нульмерных дефектов искажается структура кристалла.

В материалах на основе $Zn_{1+x}O$ точечные дефекты могут проявляться как собственными дефектами кристалла (вакансии V_O , V_{Zn} , междоузельные атомы O_i , Zn_i и кластеры дефектов из атомов матрицы) или как примесными (примеси замещения и примеси внедрения, а также примесные кластеры). Например, образование междоузельного цинка может происходить по реакциям: $O \leftrightarrow 1/2O_2 + Zn_i^{2+} + 2e^-$; $Zn_{Zn} \leftrightarrow Zn_i^0 + V_{Zn}^0$. Одна из причин трудности в получении p -типа проводимости ZnO заключается в том, что кислородные вакансии являются центрами донорного типа $O \leftrightarrow 1/2O_2 + V_O^{2-} + 2e^-$; $O \leftrightarrow V_{Zn}^0 + V_O^0$. То есть вакансии V_O^0 являются донорами и компенсируют примесные дефекты акцепторного типа при легировании ZnO. Примесные дефекты акцепторного типа в ZnO имеют большие энергии образования и ионизации по сравнению с донорными дефектами.

При формировании точечных дефектов, система затрачивает какую-то энергию, так называемую энергию образования точечного дефекта E_j^f , где, например, $j = v$ — вакансия, $j = i$ — междоузельный атом. Энергия E_j^f характеризует разность энергий кристалла, содержащего N -узлов решетки и один точечный дефект: $E_j^f = E_j - E_0$, где E_j — энергия кристалла из N -узлов с дефектом, E_0 — энергия бездефектного кристалла из N -узлов. Величина E_j^f как рассчитывается, так и определяется из экспериментальных данных.

В состоянии термодинамического равновесия свободная энергия Гиббса G кристалла имеет минимум при заданных температуре T и давлении P . Рассмотрим единицу объема кристалла $V = 1 \text{ cm}^3$, в которой содержится N -атомов. При условиях, что T , P и V постоянны, свободная энергия Гиббса имеет вид: $G = H - TS$, где H — энтальпия кристалла.

В единице объема кристалла пусть n узлов являются вакантными, т.е. $n \ll N$, где n — количество образованных дефектов, N — количество регулярных узлов с атомами участвующих при образовании дефектов. Тогда минимум свободной энергии G по числу дефектов определяется условием равновесия кристалла: $\frac{\partial G(n)}{\partial n} = 0$.

Вакансии могут разместиться по N -узлам кристалла разными способами. Это внесет вклад в конфигурационную энтропию S_{conf} при образовании дефектов. Тогда S_{conf} определяется вероятностью W распределения n вакансий по N -узлам, т.е. числом способов такого распределения вакансий: $S_{\text{conf}} = k_B \ln W$, где k_B — постоянная Больцмана, $W = \frac{N!}{n!(N-n)!}$ — количество вариантов размещения дефектов. Используя формулу Стирлинга, при больших значениях N имеем: $\ln N! \approx N \ln N - N$. Так что с учетом этого для S_{conf} можно написать

$$S_{\text{conf}} \approx k_B [N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln(N - n)]. \quad (1)$$

Если в кристалле дефектов очень мало, и они не взаимодействуют друг с другом, то при абсолютном нуле энтальпия кристалла будет равна энергии образования точечного дефекта, например, для вакансии: $H = nE_v^f$.

С учетом указанных выражений энтропии и энтальпии уравнение для свободной энергии Гиббса кристалла записывается в виде

$$G = nE_v^f - TS_{\text{conf}} \approx nE_v^f - k_B T [N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln(N - n)], \quad (2a)$$

$$G = nE_v^f - k_B T \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (2b)$$

В состоянии теплового равновесия величина G , естественно, будет минимальной по отношению к изменению числа дефектов n , т.е. должно выполняться условие: $\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_T = 0$. В этом случае учитывая, что $N \gg n$, из (1) получим

$$\frac{n}{N-n} \approx \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E_v^{\text{form}}}{k_B T}\right). \quad (3)$$

Отсюда следует, что отношение числа точечных дефектов типа j в единице объема n к числу атомов в единице объема N есть относительная концентрация C_j^{eR} дефектов j . Т.е. $(\frac{n}{N})$ характеризует вероятность нахождения дефекта j в кристалле.

Если в уравнении (3) число атомов (узлов) N в объеме кристалла $V = 1 \text{ cm}^3$ характеризует плотность ($\rho_c, \text{ cm}^{-3}$), то выражение для абсолютной равновесной концентрации точечных дефектов C_j^e типа j запишется в виде

$$C_j^e = \rho_c C_j^{eR} = \rho_c \exp\left(-\frac{E_j^f}{k_B T}\right), \quad (4a)$$

$$C = N_{\text{sites}} \exp\left(-\frac{E_j^f}{k_B T}\right), \quad (4b)$$

где N_{sites} — количество узлов, на которых может быть обнаружен дефект.

Из вышеприведенного следует, что с учетом E_j^f концентрация дефектов, в нашем случае акцептора Cu_{Zn} в ZnO , определяется уравнением (4b). С повышением температуры равновесная концентрация тепловых дефектов в $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ увеличивается. Концентрация точечных дефектов определяется не только температурой и энергией образования, а также парциальным давлением кислорода.

Образование дефектов замещения Cu_{Zn} в катионном узле кристаллической решетки ZnO соответствует условию замещения близких по заряду, координационным числам, размерам и электронным свойствам атомов Zn примесными атомами замещения Cu . Дефекты замещения, как и другие дефекты влияют на свойства материала $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$. В частности, дефекты Cu_{Zn} модифицируют магнитные свойства.

Химический потенциал. Энергия образования ($E_{\text{Cu}_{\text{Zn}}}^f$) акцептора Cu_{Zn} в ZnO определяется относительной концентрацией атомов Zn , O и Cu . При этом энергия процесса замещения цинка акцептором Cu_{Zn} является функцией химических потенциалов (μ) атомов Zn и Cu , т.е. μ_{Zn} и μ_{Cu} или $\mu(\text{Zn})$ и $\mu(\text{Cu})$. Так как величина μ является интенсивной величиной, как давление p и температура T , то μ не зависит от массы системы и для i -го компонента

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_j \neq i, T, p}.$$

Другими словами величина μ_i является парциальной мольной свободной энергией Гиббса ($\bar{G}_i = \mu_i$) при $T, p = \text{const}$ и при постоянном числе молей других компонентов j . Поэтому для k -компонентной системы справедливо равенство $G = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i$, где n_i — число молей.

Из термодинамических потенциалов (энергия Гельмгольца F , энтальпия H , внутренняя энергия U) только для свободной энергии Гиббса числа молей компонентов n_1, \dots, n_k являются единственными экстенсивными

Таблица 2. Вычисленные энергии образования точечных дефектов в $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ при абсолютном нуле

Состав	Дефект	$E_{\text{form}}, \text{ eV}$
$\text{Zn}_{0.944}\text{Cu}_{0.056}\text{O}$	Cu_{Zn}	2.17
$\text{Zn}_{0.944}\text{Cu}_{0.056}\text{O}$	V_{Zn}	5.7
$\text{Cu}_{0.0417}\text{Zn}_{0.9583}\text{O}$	Cu_{Zn}	2.24 [12]
$\text{Cu}_{0.0278}\text{Zn}_{0.9722}\text{O}$	Cu_{Zn}	3.10 [12]

переменными. Иными словами для термодинамических потенциалов F, H , и U , включающих и другие экстенсивные переменные, при изменении числа молей n_i аналогичное равенству $G = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i$ не имеет места:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{n_j, T, V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{n_j, S, p} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{n_j, V, S},$$

где объем V системы, энтропия S . Таким образом, химический потенциал компонента

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_j \neq i, T, p}$$

определяется как энергия, необходимая для добавления атома этого компонента в систему.

Если учесть, что величина μ есть приращение потенциала Гиббса G на единицу количества вещества (1 mol), то в многокомпонентной системе μ характеризует равновесие между компонентами (веществами). Химический потенциал вещества является движущей силой при массопереносе и по мере протекания процесса величина μ выравнивается. В момент достижения равновесия μ становится одинаковым во всех сосуществующих фазах. В рассматриваемой нами системе $\text{ZnO}-\text{Cu}$ для образования структуры $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ требуется добавление, например, одного атома Cu к кристаллу ZnO и удаление одного атома Zn .

Энергию образования нейтрального акцептора Cu_{Zn} в суперъячейке $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ рассчитывали по формуле

$$E_{\text{Cu}_{\text{Zn}}}^f = E(\text{ZnO}:\text{Cu}_{\text{Zn}}) - E(\text{ZnO}) + \mu(\text{Zn}) - \mu(\text{Cu}), \quad (5)$$

где $E(\text{ZnO}:\text{Cu}_{\text{Zn}})$ — полная энергия легированной медью суперъячейки, $E(\text{ZnO})$ — энергия суперъячейки без примеси Cu , $\mu(\text{Zn})$ и $\mu(\text{Cu})$ — химические потенциалы атомов Zn и Cu в основном состоянии в газовой фазе (g), соответственно.

Взяв для химического потенциала значение $\mu(\text{Zn}^g) = 94.81 \text{ kG}$ и $\mu(\text{Cu}^g) = 298.31 \text{ kG}$ из [27], получим по формуле (5) значение энергии образования дефекта Cu_{Zn} . Вычисленная нами энергия образования акцептора Cu_{Zn} в исследованных суперъячейках $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ близка к результатам для аналогичных составов $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ (табл. 2).

Таблица 3. DFT-расчеты магнитных моментов (M) в суперъячейке $Zn_{1-x}Cu_xO$

Суперъячейка $Zn_{0.944}Cu_{0.056}O$ ($Zn\ 3d, O\ 4p, Cu\ 3d$)	Метод	$M, (\mu_B/Cu)$
$(2 \times 2 \times 1)$	LSDA + U	0.898
$(2 \times 2 \times 1)$	SGGA + U	0.998
$(3 \times 3 \times 1)$ с вакансией Zn	SGGA + U	3.0
Пленки ZnO, легированные 2 at.% Cu	Эксперимент при 300 К	0.15 [17]

3.5. Магнитные свойства $Zn_{1-x}Cu_xO$

Зонная теория полупроводников, как известно, основана на одноэлектронном приближении, а спиновое упорядочение магнетиков связано с пространственными и спиновыми корреляциями электронов. То есть последнее связано с многоэлектронными процессами. Однако применение модели обменных взаимодействий позволяет оценить магнитные характеристики материала в кинетических процессах.

ZnO, легированный металлами, в т. ч. Cu при комнатной температуре обладает ферромагнетизмом [17]. Наши DFT-расчеты обменно-корреляционного потенциала в $Zn_{0.944}Cu_{0.056}O$ ($3 \times 3 \times 1$) согласуются с указанным и показывают на формирование локализованного магнитного момента при малых до 2 at% концентрациях Cu. С целью усиления вклада спинового магнитного момента на магнитный момент в расчетах, как указано выше, учитывали член электрон-электронное обменное взаимодействие (U).

В табл. 3 приведены результаты моделирования суперъячейки $Zn_{0.944}Cu_{0.056}O$, содержащей одну вакансию Zn. Включение вакансии (в частности, 13-й атом цинка в суперъячейке) в матрицу $Zn_{0.944}Cu_{0.056}O$ меняет электронное состояние атомов цинка и меди. Образование локализованного магнитного момента вблизи этой вакансии цинка представляет собой коллективный эффект, включающий также спин электрона.

Существенное различие расчетных и экспериментальных значений μ_B (табл. 3), по-видимому, можно связать, в частности, с магнитной анизотропией в ферромагнитных материалах на основе ZnO, легированных медью [17,18], давлением паров компонентов в т. ч. P_{O_2} .

Положение примесных атомов Cu 3d в кристаллической решетке ZnO и локальное окружение Cu 3d-атомов, а также присутствие в образцах других доноров и акцепторов также могут влиять на величину магнитных моментов. Для 3d-элементов характерно существование в нескольких зарядовых состояниях, которые зависят от локального окружения этих атомов. С учетом вышеуказанных можно заключить, что для того, чтобы понять причины разногласий, требуются дополнительные исследования магнитных характеристик в $Zn_{1-x}Cu_xO$.

В рассчитанной конфигурации $Zn_{0.944}Cu_{0.056}O$ с вакансией цинка электронная плотность вблизи вакансии Zn изменяется. За счет вакансии Zn образуются оборванные связи и возникает обменное взаимодействие между локализованными спинами ближайших соседей вакансии Zn, приводящее к ферромагнетизму в $Zn_{0.944}Cu_{0.056}O$. При этом связанные между собой электроны ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} кристаллической решетки $Zn_{0.944}Cu_{0.056}O$ также могут вносить вклад в магнитный момент. Т.е. магнитный момент электронных оболочек атомов и молекул дефектного $Zn_{1-x}Cu_xO$ складывается из спиновых и орбитальных магнитных моментов электронов. Таким образом, вышеуказанные изменения электронных состояний в структуре $Zn_{1-x}Cu_xO$ приводят к формированию локализованного магнитного момента.

Как видно из табл. 3 для $Zn_{0.944}Cu_{0.056}O$, содержащего вакансию Zn, значение вычисленного общего локализованного магнитного момента ($0.998 \mu_B$) зависит от метода расчета и от электронного состояния атомов ближайшего окружения вакансии Zn.

3.6. Перенос заряда в $Zn_{1-x}Cu_xO$

Из условия равновесия гетерогенных систем следует, что на значения химических потенциалов компонентов накладываются ограничения. В момент достижения равновесия μ становится одинаковым во всех сосуществующих фазах. С учетом $\mu(Zn)$ и $\mu(Cu)$ в $Zn_{1-x}Cu_xO$ рассмотрим сосуществование фаз в системе ZnO–Cu₂O. Из $T-x$ фазовой диаграммы ZnO–Cu₂O при $P_{O_2} = 0.21\ atm$ [10] следует, что растворимость Cu₂O на основе ZnO незначительная.

Если представить изотермическое сечение $T-x$ фазовой диаграммы системы Zn–O–Cu, то из него можно определить условия равновесия для химических потенциалов компонентов. Верхний предел $\mu(Zn)$ задается термодинамическим потенциалом соединения ZnO. С одной стороны ZnO находится в равновесии с объемным Zn, а с другой стороны с кислородом. Верхний предел $\mu(Cu)$ определяется потенциалом Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) соединения Cu₂O, которое находится в равновесии с ZnO. Нижние пределы $\mu(Zn)$ и $\mu(Cu)$ соответствуют химическим потенциалам объемных компонентов Zn и Cu.

Пределы химического потенциала определяют минимальное значение энергии образования легирующей примеси. Это, в свою очередь, является максимальным значением для концентрации примеси Cu в $Zn_{1-x}Cu_xO$. Минимальная энергия образования акцепторного дефекта Cu_{Zn} в ZnO соответствует условию, когда ZnO находится в равновесии с объемным кислородом и с Cu₂O. При кристаллизации составов на основе ZnO в системе ZnO–Cu₂O образуются гомогенные растворы Cu (1–2 at.%) в ZnO. С учетом этого для электрических измерений использовали слаболегированные медью составы $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($x = 0, 0.01$ и 0.02).

Проводимость на постоянном токе (σ_{dc}) образцов ZnO, как чистых, так и легированных медью $Zn_{1-x}Cu_xO$

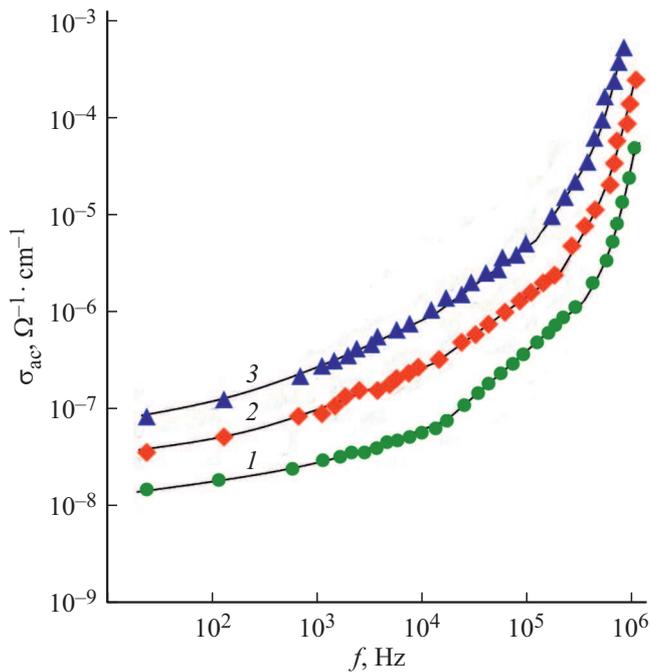


Рис. 6. Частотно-зависимая ас-проводимость образцов $Zn_{1-x}Cu_xO$: 1 — ZnO ; 2 — $Zn_{0.99}Cu_{0.01}O$; 3 — $Zn_{0.98}Cu_{0.02}O$. $T = 300$ К.

($x = 0, 0.01$ и 0.02). Анализ температурных зависимостей σ_{dc} образцов показал, что в области температур 300–400 К ход кривых $\sigma_{dc}(T)$ в координатах Аррениуса носит экспоненциальный характер, соответствующий полупроводниковому типу проводимости. По мере увеличения содержания меди в ZnO проводимость образцов увеличивалась, а наклон кривых $\sigma_{dc}(1/T)$ уменьшался. Оцененные по наклону кривых $\sigma_{dc}(1/T)$ энергии активации проводимости (E_t) для образцов $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($x = 0, 0.01$ и 0.02) приведены в табл. 4.

Проводимость на переменном токе (σ_{ac}). С увеличением концентрации меди в образцах $Zn_{1-x}Cu_xO$ возрастала также их σ_{ac} . На рис. 6 показаны частотные зависимости σ_{ac} образцов $Zn_{1-x}Cu_xO$ при комнатной температуре.

Указанные частотные кривые образцов $Zn_{1-x}Cu_xO$ состояли из трех участков. Низкочастотный участок в области частот от 20 до $1.8 \cdot 10^4$ Hz характеризовался слабой зависимостью от частоты. В области частот $1.8 \cdot 10^4$ – $4.3 \cdot 10^5$ Hz наблюдался участок $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, а в области более высоких частот вплоть до 10^6 Hz имел место суперлинейный рост проводимости. Полученные нами зависимости $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ в $Zn_{1-x}Cu_xO$ свидетельствуют о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми [28,29]:

$$\sigma_{ac}(f) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k_B T N_F^2 a^5 f \left[\ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right) \right]^4, \quad (6)$$

где e — заряд электрона; k_B — постоянная Больцмана; N_F — плотность состояний вблизи уровня Ферми;

Таблица 4. Вычисленные энергии активации проводимости (E_t) для образцов $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($x = 0, 0.01$ и 0.02)

Состав	E_t , eV
ZnO	0.180
$Zn_{0.99}Cu_{0.01}O$	0.175
$Zn_{0.98}Cu_{0.02}O$	0.160

Таблица 5. Вычисленные плотность состояний и энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний

Образец	N_F , $eV^{-1} \cdot cm^{-3}$	ΔE , eV
ZnO	$3.3 \cdot 10^{18}$	0.012
$Zn_{0.99}Cu_{0.01}O$	$6.7 \cdot 10^{18}$	0.006
$Zn_{0.98}Cu_{0.02}O$	$1.5 \cdot 10^{19}$	0.003

$a = 1/\alpha$ — радиус локализации; α — постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда $\psi \sim e^{-\alpha r}$; v_{ph} — фононная частота.

Согласно формуле (6), ас-проводимость зависит от частоты как $f [\ln(v_{ph}/f)]^4$, т.е. при $f \ll v_{ph}$ величина σ_{ac} пропорциональна $f^{0.8}$. Используя формулу (6) по экспериментально найденным значениям $\sigma_{ac}(f)$ вычислили плотность состояний на уровне Ферми. Вычисленные значения N_F для $Zn_{1-x}Cu_xO$ приведены в табл. 5. При вычислениях N_F значение v_{ph} взято равным 10^{12} Hz, а за радиус локализации взято значение $a = 30 \text{ \AA}$, как в полупроводниковых халькогенидных соединениях [30].

Согласно теории прыжковой проводимости на переменном токе среднее расстояние прыжков (R) определяется по следующей формуле

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right). \quad (7)$$

Вычисленные по формуле (7) значения R для образцов $Zn_{1-x}Cu_xO$ составляли 230 \AA . Используя значения R по формуле

$$\tau^{-1} = v_{ph} \exp(-2\alpha R) \quad (8)$$

определили среднее время прыжков в $Zn_{1-x}Cu_xO$: $\tau = 4.5 \cdot 10^{-6}$ s.

По формуле [29]:

$$\Delta E = 3/2 \pi R^3 N_F \quad (9)$$

в $Zn_{1-x}Cu_xO$ оценили энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний (ΔE). Эти вычисленные значения ΔE приведены в последнем столбце табл. 5. А по формуле

$$N_t = N_F \Delta E \quad (10)$$

оценили концентрацию глубоких ловушек в $Zn_{1-x}Cu_xO$, ответственных за ас-проводимость $N_t = (4-4.5) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

4. Заключение

DFT-расчеты зонной структуры вюрцита $Zn_{1-x}Cu_xO$ (где $x = 0, 0.01$ и 0.02), основанные на методе функционала электронной плотности, позволили найти электронные параметры критических точек в распределении электронной плотности для выбранных составов суперъядер. Введение меди в ZnO приводит к изменению примесной и валентной зоны ZnO , а дно зоны проводимости смещается в сторону низких энергий. После легирования медью ширина запрещенной зоны $Zn_{1-x}Cu_xO$ уменьшается, что снижает энергию, необходимую электронам для перехода из валентной зоны в зону проводимости. Установлено, что, например, кристалл $Zn_{0.944}Cu_{0.056}O$ является прямозонным с шириной запрещенной зоны 3.11 eV, что согласуется с оптическими и электрофизическими данными. Полная плотность электронных состояний $Zn_{1-x}Cu_xO$ вблизи уровня Ферми определяется главным образом $3d$ -состояниями Zn ($3d^{10}4s^2$), Cu ($3d^{10}4s^1$) и $2p$ -состояниями кислорода ($2s^22p^4$), а вклады, связанные с s -состояниями Zn, Cu и O, имеют заметно меньшую величину. Участие вакансий в структурах $Zn_{1-x}Cu_xO$, содержащих $1-2$ ат.% Cu, заметно меняет также магнитные свойства. Обнаружено, что ZnO , легированный медью, приобретает магнитный момент $0.898-0.998 \mu_B$. А введение одной вакансии цинка в суперъядеру $Zn_{1-x}Cu_xO$, увеличивает магнитный момент до $\sim 3 \mu_B$.

Примесь Cu замещая в узле Zn проявляет сильную функциональность как изоэлектронный акцептор и влияет на валентную зону. Изменения в электронной структуре влияют на свойства $Zn_{1-x}Cu_xO$, в частности, на сформированный магнитный момент как при слабом, так и при сильном легировании, заметно уменьшая запрещенную зону. Это объясняет причину наблюдавшихся в концентрационных зависимостях закономерностей изменения свойств, в том числе диэлектрических характеристик. По мере увеличения концентрации меди в $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($x = 0, 0.01$ и 0.02) проводимость образцов как на постоянном, так и на переменном токе (ас-проводимость) увеличивалась, а энергия активации проводимости уменьшалась от 0.180 до 0.160 eV. В области частот $1.8 \cdot 10^4-4.3 \cdot 10^5$ Hz ас-проводимость $Zn_{1-x}Cu_xO$ подчинялась закономерности $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, характерной для прыжкового механизма переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Вычисленные параметры локализованных в запрещенной зоне $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($x = 0, 0.01$ и 0.02) состояний ($N_F = 3.3 \cdot 10^{18}$, $6.7 \cdot 10^{18}$ и $1.5 \cdot 10^{19}$ eV $^{-1}$ cm $^{-3}$; $\Delta E = 0.012, 0.006$ и 0.003 eV), закономерно меняются с ростом концентрации меди в образцах. Таким образом введение меди в оксид цинка позволяет управлять его диэлектрическими характеристиками, что важно для материалов варисторов.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики

(EIF) (грант № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/05/1-M-13) и Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) (проект № Az_a2018).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. He. Metal Oxide Varistors (From Microstructure to Macro-Characteristics). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2019). 465 p. ISBN: 9783527333820
- [2] A. Janotti, C.G. Van de Walle. Rep. Prog. Phys. **72**, 12, 126501 (2009). <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>
- [3] H. Morkoç, Ü. Özgür. Zinc Oxide. Fundamentals, Materials and Device Technology. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2009). 477 p. ISBN: 9783527408139
- [4] E.C. Lee, K.J. Chang. Phys. Rev. B **70**, 11, 115210 (2004). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.70.115210>
- [5] L. Chow, O. Lupan, G. Chai, H. Khallaf, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, V. Sontea, A. Schulte. Sens Actuators A **189**, 399 (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2012.09.006>
- [6] B. Kulyk, B. Sahraoui, V. Figa, B. Turko, V. Rudyk, A. Kapustiansky. J. Alloys Compd. **481**, 819 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.117>
- [7] Y. Yan, M.M. Al-Jassim, S.H. Wei. Appl. Phys. Lett. **89**, 181912 (2006). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2378404>
- [8] L. Chow, O. Lupan, G. Chai, H. Khallaf, L.K. Ono, B. Roldan Cuenya, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, V. Sontea, A. Schulte. Sensors Actuators A **189**, 399 (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2012.09.006>
- [9] S.A. Ahmed. J. Mater. Sci. Mater. Electron. **28**, 3733 (2017). <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-016-5981-4>
- [10] X. Longgong, L. Zhihong, Taskinen, P. Antero. Ceram. Int. **42**, 4, 5418 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.082>
- [11] C.G. Van de Walle, D.B. Laks, G.F. Neumark, S.T. Pantelides. Phys. Rev. B: Condens. Matter. **47**, 15, 9425 (1993). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.47.9425>
- [12] Z. Ma, F. Ren, X. Ming, Y. Long, A.A. Volinsky. Mater. **12**, 196 (2019). <http://dx.doi.org/10.3390/ma12010196>
- [13] M.F. Manzoor, E. Ahmad, M. Ullah, A.M. Rana, A.S. Malik, M. Farooq, I. Ahmad, M. Hasnain, Z.A. Shah, W.Q. Khan, U. Mehtab. Acta Phys. Pol. A **135**, 3, 458 (2019). <http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.135.458>
- [14] X. Chuanhui, W. Feng, H. Chunlian. J. Alloys Compd. **589**, 604 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.066>
- [15] G.J. Chen, S.R. Jian, J.Y. Juang. Coatings **8**, 266 (2018). <http://dx.doi.org/10.3390/coatings8080266>
- [16] N.M. Alatawi, L. Ben Saad, L. Soltane, A. Moulahi, I. Mjejri, F. Sediri. Polyhedron **197**, 115022 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115022>
- [17] F.Y. Ran, M. Tanemura, Y. Hayashi, T. Hihara. J. Cryst. Growth **311**, 17, 4270 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.07.008>
- [18] T.S. Herng, S.P. Lau, S.F. Yu, H.Y. Yang, L. Wang, M. Tanemura, J.S. Chen. Appl. Phys. Lett. **903**, 032509 (2007). <http://dx.doi.org/10.1063/1.2433028>

- [19] C. Lausecker, B. Salem, X. Baillin, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, S. Labau, B. Pelissier, E. Appert, V. Consonni. *Inorg. Chem., Am. Chem. Soc.* **60**, 3, 1612 (2021). [10.1021/acs.inorgchem.0c03086](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03086).ffhal-03131100
- [20] M. Willander. *Zinc Oxide Nanostructures: Advances and Applications*. CRC Press (2014). 232 p. ISBN: 9789814411349
- [21] М.М. Асадов, С.Н. Мустафаева, С.С. Гусейнова, В.Ф. Лукичев, Д.Б. Тагиев. *ФТТ* **63**, 5, 680 (2021). [M.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, S.S. Guseinova, V.F. Lukichev, D.B. Tagiev. *Phys. Solid State* **63**, 5, 797 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1063783421050036>]
- [22] М.М. Асадов, С.Н. Мустафаева, С.С. Гусейнова, В.Ф. Лукичев. *ФТТ* **62**, 11, 1975 (2020). <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.11.50078.122>. [M.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, S.S. Guseinova, V.F. Lukichev. *Phys. Solid State* **62**, 11, 2224 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1063783420110037>].
- [23] J. Hubbard. *Proc. Roy. Soc. London A* **276**, 238 (1963). <https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0204>
- [24] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, А.А. Исмаилов. *ФТТ* **51**, 11, 2140 (2009) [S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, A.A. Ismailov. *Phys. Solid State* **51**, 11, 2269 (2009)].
- [25] C.G. Van de Walle. *Physica B* **308–310**, 899 (2001).
- [26] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, C.J. Cho, H.A. Morkoç. *J. Appl. Phys.* **98**, 4, 041301-0 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- [27] G. Job, R. Rüffler. *Physikalische Chemie. Studienbücher Chemie*. Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, ein Teil von Springer Nature, 2021. ISBN: 978-3-658-32935-8
- [28] M. Pollak. *Phil. Mag.* **23**, 519 (1971). <https://doi.org/10.1080/14786437108216402>
- [29] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. OUP Oxford (2012). 590 p. ISBN: 9780199645336.
- [30] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, С.С. Гусейнова, А.И. Джабаров, В.Ф. Лукичев. *ФТТ* **64**, 4, 428 (2022).

Редактор Т.Н. Василевская