

Band structure of beta-Ga₂O₃ with defects first principle calculation

A. V. Stepanov^{1*}, D. I. Tetelbaum², E. V. Okulich², V. I. Okulich², A. S. Sabirov³

^{1*} Laboratory of Hematological Research, Chuvash State Agrarian University, Russian Federation, for.antonstep@gmail.com

² Lobachevskiy Nizhniy Novgorod State University, Russian Federation

³ Ulyanov Chuvash State University, Russian Federation

Расчет уровней энергии дефектов в β -Ga₂O₃ выполнялся методом функционала плотности (Density Functional Theory) в плосковолновом базисе (projector augmented wave - PAW) с применением псевдопотенциалов Ga с учетом 3d валентных электронов. Разложение в плоско-волновом базисе производилось до энергии 400 эВ. Для расчёта использовался гибридный обменно-корреляционный функционал Heyd-Scuseria-Ernzerhof HSE [1] с параметрами смешивания $\alpha=0.32$, $\mu=0.20$ Å⁻¹.

Гибридный функционал HSE(α , μ) [19] сконструирован в виде:

$$E_{xc}^{\mu PBEh} = \alpha E_x^{HF,SR}(\mu) + (1 - \alpha) E_x^{PBE,SR}(\mu) + E_x^{PBE,LR}(\mu) + E_c^{PBE}$$

Где α – параметр смешивания, μ - параметр, регулирующий степень взаимодействия на малых расстояниях.

Для расчетов использовался код VASP [2]. Апостериори была выполнена коррекция полной энергии методом Freysoldt, Neugebauer, Van de Walle [3]

Координаты атомов бездефектного β -Ga₂O₃ были получены из [4]. Для расчета использовалась сверхрешетка из 160 атомов (1×4×2), так, чтобы обеспечить примерно одинаковый размер моделируемой системы (~ 12 Å) по всем трем осям. Сверхрешетка была построена с помощью кода VESTA (Рис. 1).

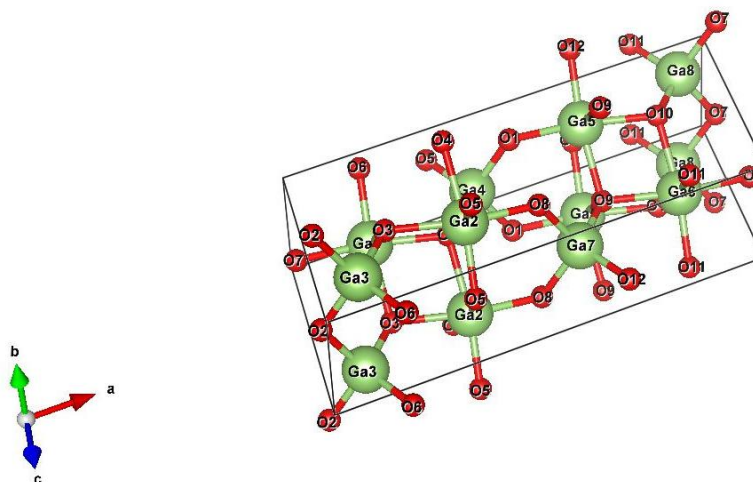


Рис. 1. Элементарная ячейка β -Ga₂O₃.

В расчетах энергии образования дефектов варьировалась сетка Monkhorst-Pack (MP) для k-точек. Были использованы следующие сетки $k(2 \times 2 \times 2)$, $k(4 \times 4 \times 4)$, $k(8 \times 8 \times 8)$.

Первоначально были сделаны расчеты зонной структуры бездефектного $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в трех различных обменно-корреляционных функционалах PBE, B3LYP, HSE06 на сетке $k(2 \times 2 \times 2)$. Лучше всего экспериментальные данные по ширине запрещенной зоны были воспроизведены при помощи гибридного функционала HSE06(0.32, 0.20) $E_g = 4.85$ eV (Рис. 2), который затем использовался во всех расчетах. Данные расчета согласуются с работами [5]

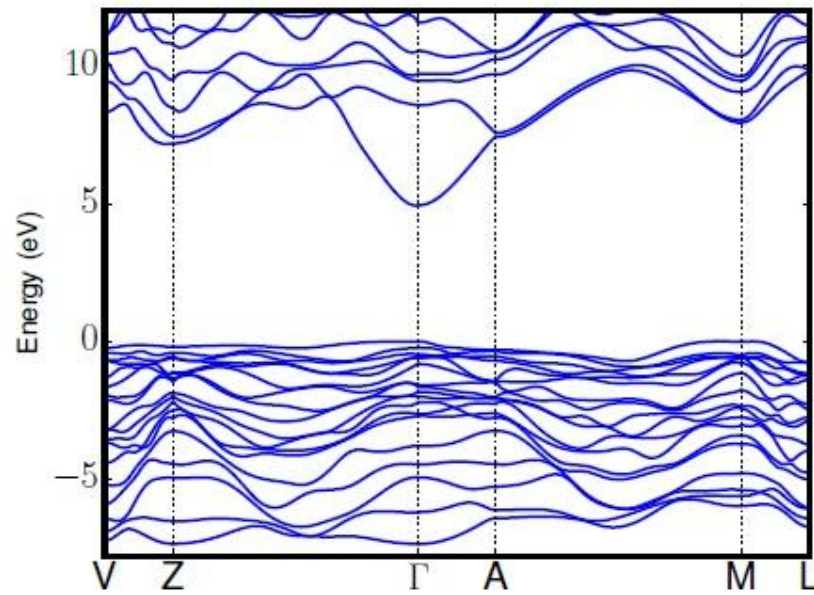


Рис. 2. Зонная структура бездефектного кристалла $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, полученная с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала HSE06(0.32, 0.20).

Уровни энергии дефектов были рассчитаны исходя из их энергии формирования:

$$E_f = E_{(\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{VO})} - E_{(\text{Ga}_2\text{O}_3)} + \mu_O + qE_F,$$

$E_{(\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{VO})}$ – энергия кристалла с дефектом, $E_{(\text{Ga}_2\text{O}_3)}$ – энергия того же кристалла без дефекта, μ_O – химический потенциал атома, образовавшего дефект в изолированном резервуаре, q – заряд дефекта, E_F – энергия Ферми

Формула для определения уровня энергии дефекта:

$$\epsilon(q_1/q_2) = \frac{E_f^{q_1} \big|_{E_F=0} - E_f^{q_2} \big|_{E_F=0}}{q_2 - q_1},$$

Где q_1, q_2 – первое и второе зарядовое состояние дефекта, соответственно, $E_f^{q_1} \big|_{E_F=0}$ – энергия образования дефекта с зарядом q_1 , при условии равенства энергии Ферми нулю.

Были рассчитаны вакансии галлия (VGa_I , VGa_II) и кислорода (VO_I , VO_II , VO_III)

Данные в сравнении с экспериментом и другими авторами сведены в таблицу

Энергия уровня/ Тип дефекта	k(2×2×2)	k(4×4×4)	k(8×8×8)	Experiment	Ingebrigtsen, M. E et al [5]
VGa_I (-2/-3)	-0.70 eV (Коррекция ϵ_∞)	-0.66 eV (Коррекция ϵ_∞)	-0.65 eV (Коррекция ϵ_∞)	-0.74 eV	-0.69 eV (Коррекция ϵ_∞)
VGa_II (-2/-3)	-1.11 eV (Коррекция ϵ_∞)	-1.15 eV (Коррекция ϵ_∞)	1.18 eV (Коррекция ϵ_∞)	-1.04 eV	-1.16 eV (Коррекция ϵ_∞)
VO_I (+2/0)	-1.49 eV (Коррекция ϵ_0)	-1.70 eV (Коррекция ϵ_0)	-1.75 eV (Коррекция ϵ_0)	-	-1.50 eV (Коррекция ϵ_0)
VO_II (+2/0)	-2.23 eV (Коррекция ϵ_0)	-2.28 eV (Коррекция ϵ_0)	-2.30 (Коррекция ϵ_0)	-2.16	-2.23 eV (Коррекция ϵ_0)
VO_III (+2/0)	-1.35 eV (Коррекция ϵ_0)	-1.55 eV (Коррекция ϵ_0)	-1.60 eV (Коррекция ϵ_0)	-	-1.36 eV (Коррекция ϵ_0)

По данным расчетов видно, что ближе всего к экспериментальным данным находятся энергии уровней, рассчитанных на сетке k(2×2×2) и k(4×4×4), которые совместно с гибридным функционалом HSE06(0.32, 0.20) и будут использованы для дальнейших расчетов в данном проекте.

Список литературы

1. Heyd, Jochen, Gustavo E. Scuseria, and Matthias Ernzerhof. "Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential." *The Journal of Chemical Physics* 118, no. 18 (2003): 8207-15. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1564060>
2. Kresse, G. and J. Furthmüller. "Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set." *Physical Review B* 54, no. 16 (10/15/ 1996): 11169-86. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
3. Freysoldt, Christoph, Jörg Neugebauer, and Chris G. Van de Walle. "Fully Ab Initio Finite-Size Corrections for Charged-Defect Supercell Calculations." *Physical Review Letters* 102, no. 1 (01/05/ 2009): 016402. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.016402>.
4. *Ga2o3-B (Ga2o3 Ht) Crystal Structure: Datasheet from "Pauling File Multinaries Edition – 2012" in Springer materials* (https://Materials.Springer.Com/Isp/Crystallographic/Docs/Sd_1621967). Edited by Pierre Villars and Karin Cenzual: Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.

5. Ingebrigtsen, M. E., A. Yu. Kuznetsov, B. G. Svensson, G. Alfieri, A. Mihaila, U. Badstübner, A. Perron, L. Vines, and J. B. Varley. "Impact of Proton Irradiation on Conductivity and Deep Level Defects in B-Ga₂O₃." *APL Materials* 7, no. 2 (2019): 022510. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5054826>