УДК 548.4:539.2 *DOI: 10.15407/Surface.2025.17.148*

ВПЛИВ КИСНЕВИХ ВАКАНСІЙ ТА МІЖВУЗЛОВИХ АТОМІВ ЦИНКУ І БОРУ НА ЕЛЕКТРОННУ СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ZnO: DFT ДОСЛІДЖЕННЯ

О. О. Казакова[1,2], М. О. Варварін[2,3], І. Є. Галстян[2,4], М. О. Рудь[2], Є. Г. Лень[2,3]

[1]Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Олега Мудрака, 17, Київ, 03164, Україна,
e-пошта: kazakova_olga@ukr.net
[2]Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова Національної академії наук України,
бульв. Академіка Вернадського, 36, Київ, 03142, Україна
[3]Київський академічний університет,
бульв. Академіка Вернадського, 36, 03142, Київ, Україна
[4]Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden, IFW Dresden,
20, Helmholtz Str., 01069 Dresden, Germany

Оксид цинку (ZnO) є перспективним матеріалом для прозорих струмозбірних шарів (TCO) в оптоелектроніці завдяки своїй широкій забороненій зоні та високій прозорості. Однак його важливі для технології властивості визначаються не станом ідеального кристалу, а наявністю точкових дефектів, таких як кисневі вакансії (V_O) та міжвузлові атоми, наприклад, цинку і бору (Zn_i, B_i), концентрація яких є особливо високою поблизу поверхонь та меж зерен. Електронні властивості цих дефектів кардинально залежать від їхнього зарядового стану та здатності формувати комплекси. Хоча окремі дефекти добре вивчені, бракує систематичного порівняльного аналізу того, як різні зарядові стани (V_O (0)) проти V_O (2+)) та формування комплексів (V_O + Zn_i проти V_O + B_i) впливають на зонну структуру (включно з домішковими рівнями), густину електронних станів та, як наслідок, на ефективну ширину забороненої зони (E_g), що визначає прозорість та провідність матеріалу. За допомогою першопринципних розрахунків в рамках теорії функціоналу густини (DFT+U) було проведено систематичне дослідження впливу V_O у різних зарядових станах (0, 2+) та їх комплексів з міжвузловими атомами Zn_i, B_i на електронну зонну структуру, орбітально-проектовану густину станів (PDOS) та ефективну ширину забороненої зони вюрцитного ZnO. Електронна структура розраховувалася за допомогою функціоналу PBE з урахуванням U-поправки Хаббарда (U = 7,5 еВ) для коректного опису 3d-станів Zn у програмному пакеті Quantum ESPRESSO. Моделювання проводилося на суперкомірках 2×2×2 (31 – 32 атоми) для ідеального ZnO та систем з дефектами з повною релаксацією атомних позицій. Зонна структура розраховувалася вздовж напрямів високої симетрії, а PDOS – на щільній сітці k-точок 8×8×6 з використанням методу тетраедрів. Встановлено, що ідеальний ZnO є прямозонним напівпровідником з характерно заниженою у (PBE+U) розрахунках $E_g \approx$ 1.1 еВ, де стеля валентної зони (VBM) сформована O2p, а дно зони провідності (CBM) — Zn4s станами. Показано, що дефекти кардинально змінюють цю картину. Нейтральна вакансія діє як мілкий донор, створюючи заповнений дефектний рівень, локалізований на атомах Zn біля кисневої вакансії. Заряджена вакансія V_O (2+) має протилежний вплив: її дефектний рівень стає порожнім і утворює дно зони провідності. Електронна структура та ширина забороненої зони ZnO не є незмінними, а динамічно контролюються наявністю дефектів, їхніми зарядовими станами та взаємодією. Залежно від дефектного стану, заборонена зона може бути ефективно звужена, розширена, або взагалі утворена іншими станами. Ці результати мають практичне

значення для інженерії властивостей плівок ZnO, демонструючи, як контроль над дефектною структурою (особливо поблизу поверхонь) дозволяє керувати прозорістю та провідністю матеріалу.

Ключові слова: *оксид цинку, киснева вакансія, міжвузлові атоми, електронна структура, DFT розрахунок.*

ВСТУП

Оксид цинку (ZnO) привертає значну увагу дослідників завдяки комплексу своїх унікальних властивостей: пряма заборонена зона шириною 3.37 еВ, висока прозорість у видимому діапазоні та значна енергія зв'язку екситонів (60 меВ) [1, 2]. Завдяки низькій собівартості та екологічній безпечності, тонкі плівки ZnO широко використовують в якості хімічних сенсорів, в оптоелектронних пристроях та, особливо, у сонячних комірках як прозорі провідні електроди (TCO) [3]. Він є потенційною заміною широко використовуваного оксиду індію-олова (ITO) при формуванні струмозбірних шарів у фотоелектричних елементах на основі перовськітів.

Однак, широкому впровадженню ZnO у перовськітних сонячних елементах заважає фундаментальна проблема деградації пристрою. Ця деградація виникає через хімічну та фізичну нестабільність на міжфазній границі ZnO/перовськіт [4]. Ключову роль у цих процесах відіграють власні точкові дефекти в ZnO, зокрема кисневі вакансії (V_O). Будучи мобільними, V_O здатні дифундувати до поверхні зразка, забезпечуючи рух кисню у зворотному напрямі (до контакту з перовськітом). Останній взаємодіє з шаром перовськіту та спричиняє його розкладання, що катастрофічно знижує ефективність та довговічність елемента [5, 6].

Власні електронні властивості ZnO, зокрема його природна провідність n-типу, також тісно пов'язані з наявністю V_O та міжвузлових атомів цинку (Zn_i). Концентрація, зарядовий стан та рухливість цих дефектів є надзвичайно чутливими до умов саме на поверхні плівки та на границях зерен.

Таким чином, для створення стабільних TCO-шарів на основі ZnO виникає подвійна задача: (1) досягти високої провідності та (2) забезпечити пасивацію (тобто "якірну" фіксацію) мобільних кисневих вакансій. Одним із рішень є легування сторонніми атомами, які можуть формувати з V_O стабільні, нерухомі дефектні комплекси. У літературі накопичено значний матеріал щодо теоретичних розрахунків окремих дефектів ZnO [7], проте систематичне дослідження електронної структури та взаємодії у комплексах дефект-допант проводилося не повною мірою.

В даній роботі методом першопринципного моделювання вивчено вплив міжвузлових атомів цинку (Zn_i) та бору (B_i) на електронну структуру оксиду цинку, що містить кисневі вакансії, здатні утворювати комплекси з міжвузловими атомами. Метою роботи є аналіз того, як формування таких комплексів змінює заборонену зону та електронні стани, що її формують, що в свою чергу, визначає оптичні та провідні властивості матеріалу.

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Першопринципні розрахунки в рамках теорії функціоналу густини (DFT) зі спіновою поляризацією були виконані для суперкомірок ZnO вюрцитної структури 2×2×2. Було змодельовано п'ять систем: ідеальна суперкомірка ZnO, а також комірки з точковими дефектами та їх комплексами (киснева вакансія V_O у зарядових станах 0 та 2+, міжвузловий Zn_i у зарядовому стані 0 та міжвузловий B_i у зарядовому стані 1+).

Розрахунки проводились у програмному пакеті Quantum ESPRESSO [8]. Використовувався функціонал узагальненого градієнтного наближення (GGA) PBE. Для

коректного опису сильно локалізованих 3*d*-станів цинку була застосована поправка Хаббарда в рамках методу DFT+U з параметром U = 7.5 еВ [9]. Енергія обрізання пласких хвиль для хвильових функцій та густини заряду становила 80 та 350 Ry відповідно. Використовувалися псевдопотенціали PAW з бібліотеки ps-library [10]: Zn.pbe-dnl-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, O.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF та B.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF.

Для кожної дефектної системи проводилася повна структурна оптимізація. Для візуалізації зон (bands) дисперсійні залежності енергії електронів розраховувалися вздовж напрямів високої симетрії Г → M →K → Г → A → L → H → A у першій зоні Бріллюена. Парціальні густини станів (PDOS), проектовані на *s*-, *p*- та *d*-орбіталі кожного типу атомів, було отримано на основі несамоузгодженого розрахунку на щільній сітці *k*-точок 8×8×6 з використанням методу тетраедрів.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

Властивості напівпровідникових матеріалів, таких як ZnO, безпосередньо залежать від їхньої електронної структури, зокрема від ширини та характеру забороненої зони. Для оптоелектронних застосувань, де ZnO використовується у вигляді тонких плівок, особливого значення набувають точкові дефекти (вакансії, міжвузлові атоми), концентрація яких часто є високою, особливо поблизу поверхонь та на границях зерен. Ці дефекти можуть кардинально змінювати ефективну ширину забороненої зони (E_g), а отже й оптичні та електричні властивості матеріалу.

В даній роботі систематично досліджено, як власні дефекти (вакансії кисню, міжвузловий цинк) та домішки (міжвузловий бор) впливають на зонну структуру ZnO.

Електронна структура ідеального ZnO

Розрахункові дані для ідеальної (бездефектної) суперкомірки ZnO (Рис. 1) слугують точкою відліку. Розрахунок підтверджує, що система характеризується прямою забороненою зоною з мінімумом у точці Г, що відповідає експериментальним даним для вюрцитної структури ZnO. Оскільки розглядається чистий напівпровідник ZnO, то у забороненій зоні відсутні будь-які дефектні рівні. Аналіз парціальної густини станів (PDOS, Рис. 1, праворуч) показує, що валентна зона формується переважно станами O2*p*, тоді як зона провідності — станами Zn4*s*. Розрахована заборонена зона становить приблизно 1.09 еВ. Це значення є типово заниженим для DFT-PBE розрахунків [11], але може слугувати базовою величиною для порівняння. Різниця у точному положенні рівнів може пояснюватися використанням різних обмінно-кореляційних функціоналів, розмірів суперкомірки або відмінностями в методах релаксації.

Вплив кисневої вакансії та її зарядового стану

Киснева вакансія є найпоширенішим власним дефектом у ZnO. Її вплив на E_g кардинально залежить від зарядового стану, який, у свою чергу, визначається положенням E_F у системі.

На Рис. 2 подано зонну структуру та PDOS для ZnO із нейтральною вакансією кисню. Видалення атома O призводить до появи дефектних енергетичних рівнів у межах забороненої зони, безпосередньо нижче рівня Фермі. При цьому Як видно з PDOS, ці стани мають переважно Zn *s*- і *p*-характер, що свідчить про локалізацію електронів на атомах Zn, які оточують вакансію. При цьому ширина забороненої зони набуває значення E_g = 1.08 еВ. Рівень Фермі зміщується догори, що вказує на донорний характер дефекту. Таким чином, нейтральна киснева вакансія утворює локалізовані донорні рівні, які можуть брати участь у формуванні *n*-типу провідності ZnO.

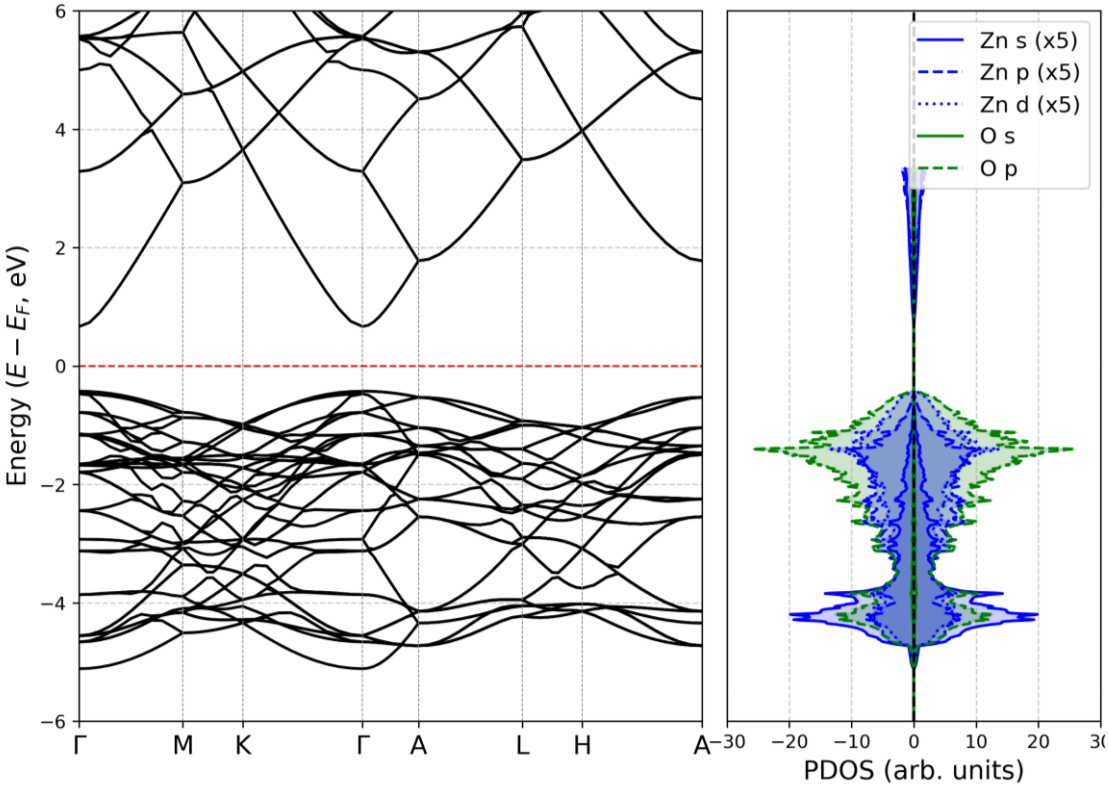

Рис. 1. Зонна структура та PDOS бездефектного ZnO

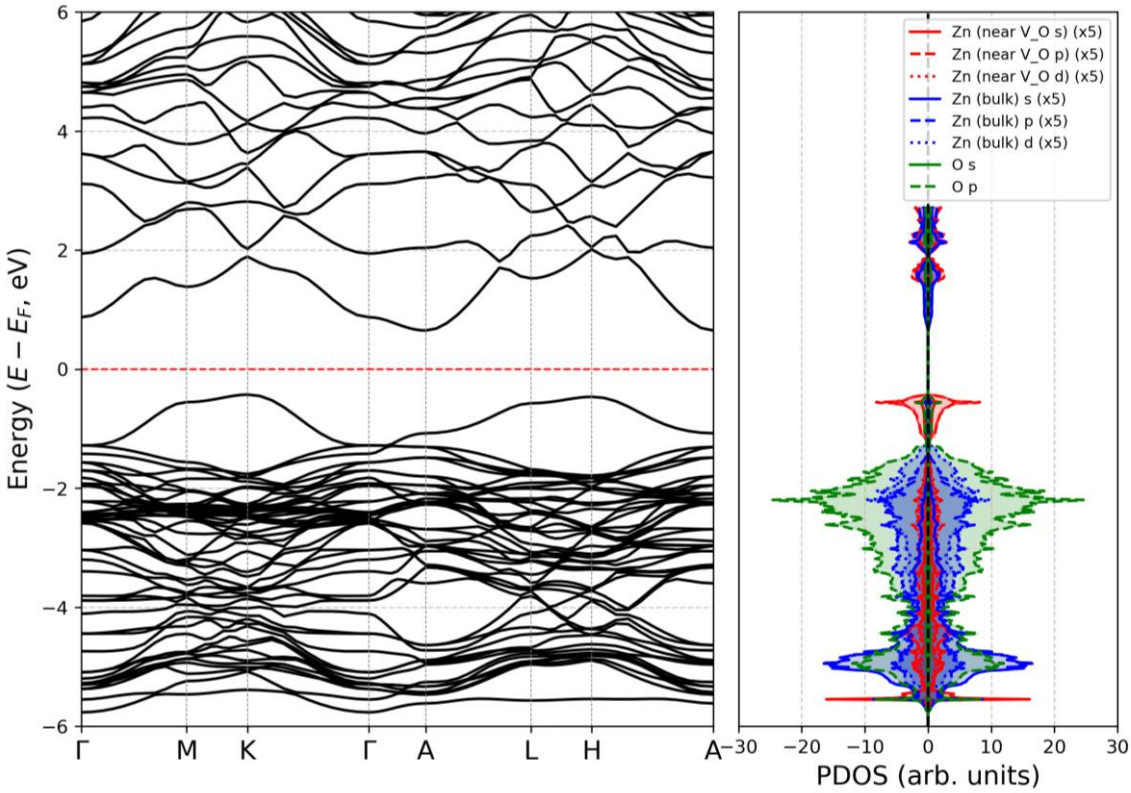

Рис. 2. Зонна структура та PDOS для ZnO з нейтральною O-вакансією

Заряджена вакансія V_O^{2+} у літературі розглядається як донорна, що не створює глибоких пасткових станів, а передає електрони до зони провідності [12] — саме така поведінка спостерігається і в наших розрахунках (Рис. 3). Ширина забороненої зони приймає найменше серед усіх досліджених в роботі систем значення E_g = 0.50 еВ. Рівень Фермі зсунутий донизу, ближче до валентної зони, що відображає втрату електронів (вакансія іонізована). Заповнених дефектних рівнів у забороненій зоні немає. PDOS показує, що s-рівень атома Zn (який розташований біля V_O) тепер порожній і через електростатичне відштовхування змістився вгору, перетворившись на резонансний рівень у зоні провідності.

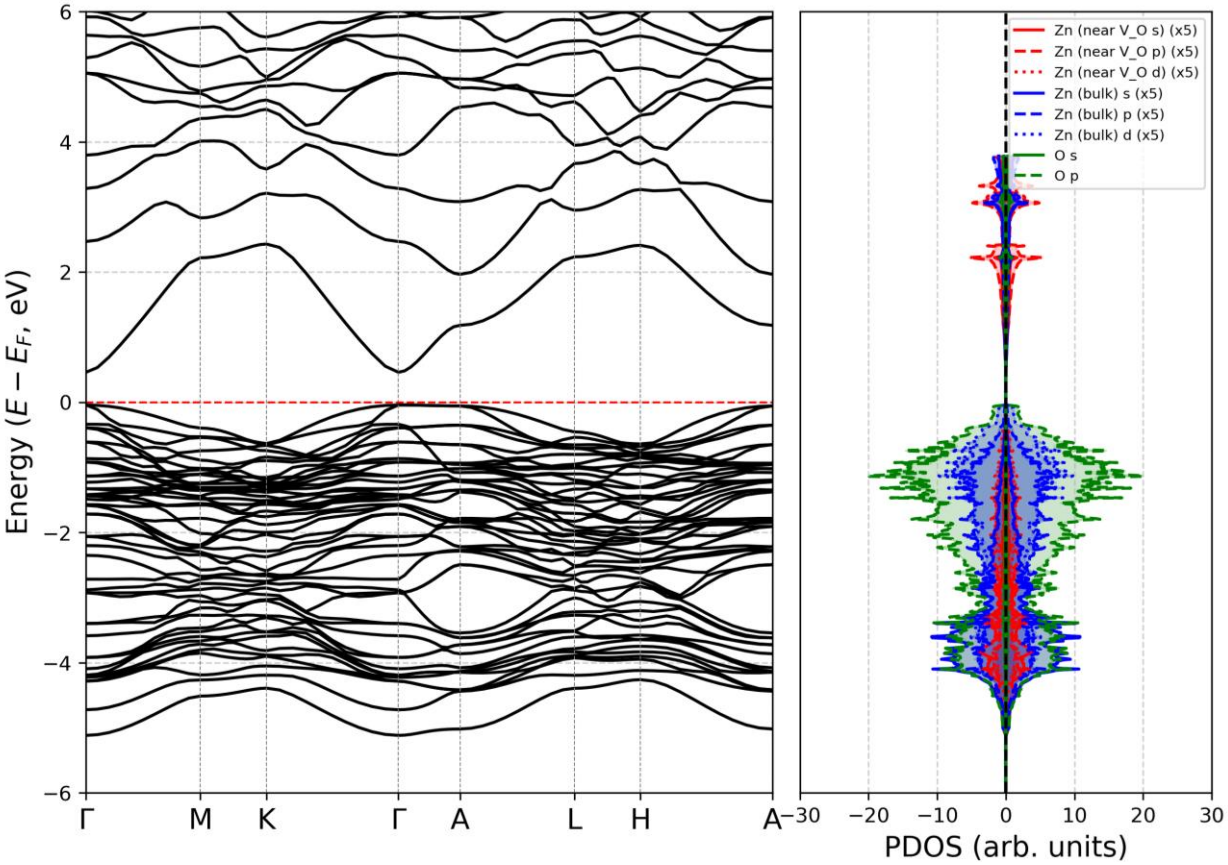

Рис. 3. Зонна структура та PDOS для ZnO з зарядженою вакансією V_O^{2+}

Вплив дефектних комплексів

На практиці дефекти рідко бувають ізольованими, особливо при високих концентраціях біля поверхонь. Досліджено, як на електронну структуру впливає формування комплексів V_O з міжвузловими атомами Zn_i та B_i.

На рис. 4 показано результати для ZnO, що містить міжвузловий атом цинку. За даними експериментів електронного парамагнітного резонансу (EPR) і фотолюмінесценції [13], Zn_i діє як сильний донор, що зумовлює n-тип провідності ZnO. Введення Zn_i призводить до появи додаткових електронів у системі та формування дефектних рівнів у забороненій зоні. На енергетичних залежностях PDOS спостерігається підвищення густини станів у цій області за рахунок внесків міжвузлового Zn, які мають характер *s*- і *p*-станів. Ширина забороненої зони E_g = 1.25 еВ.

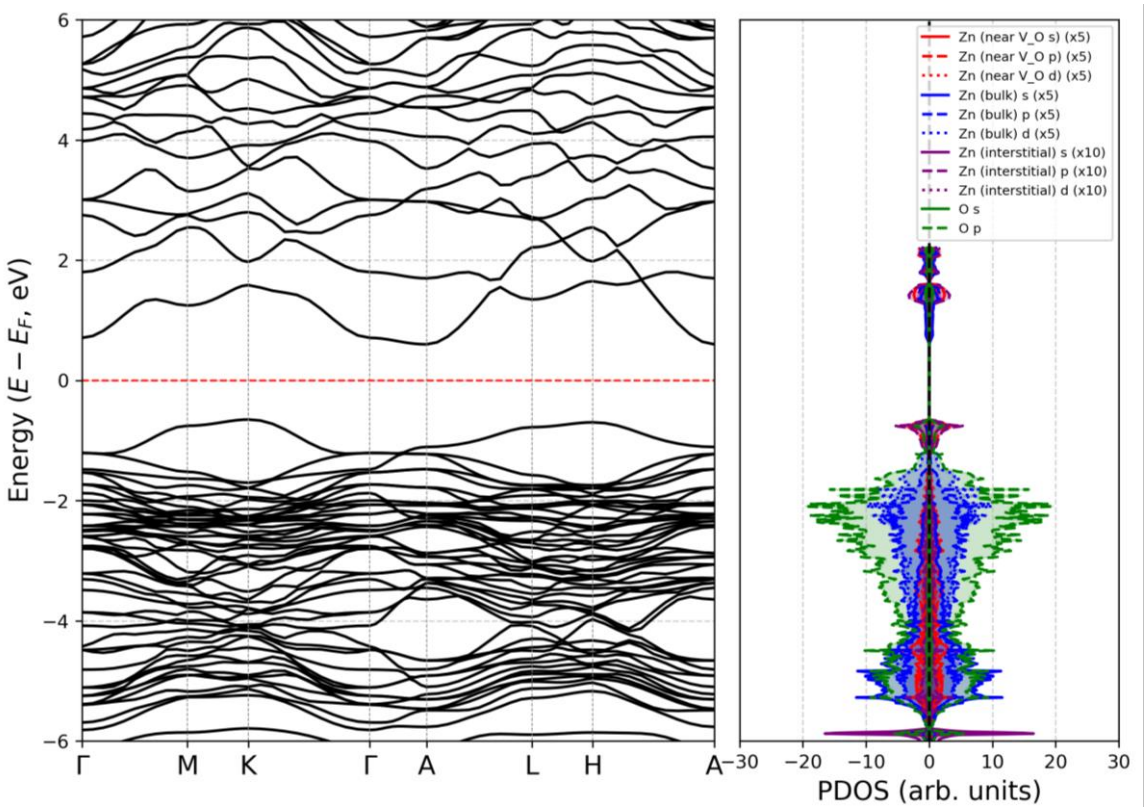

Рис. 4. Зонна структура та PDOS для ZnO з міжвузловим атомом Zn_i та зарядженою вакансією V_O^{2+}

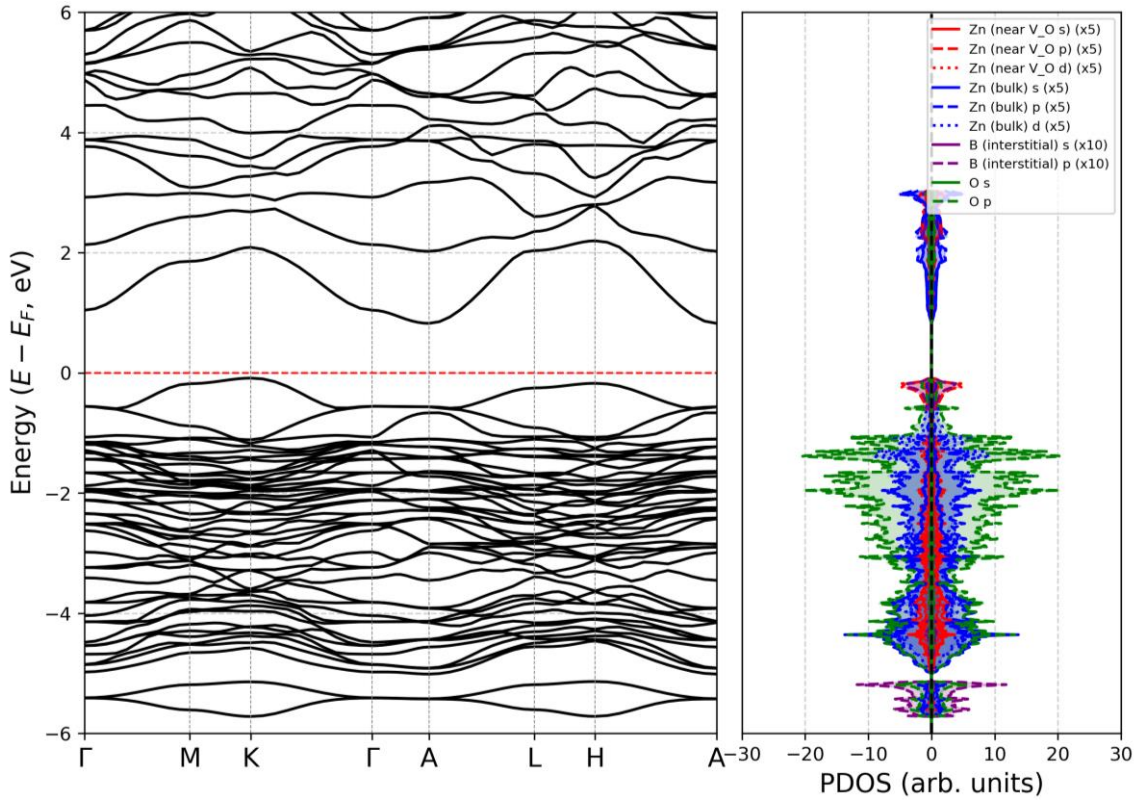

Рис. 5. Зонна структура та PDOS для ZnO з міжвузловим атомом B_i та зарядженою вакансією V_O^{2+}

Рис. 5 демонструє зміну електронної структури при введенні міжвузлового атома бору B_i. На відміну від Zn_i, бор утворює нові стани у верхній частині валентної зони, що видно на PDOS як піки p-орбіталей бору (B (interstitial) p). Рівень Фермі при цьому зміщується донизу, ближче до валентної зони, що може свідчити про акцепторну природу дефекту. Міжвузловий бор частково компенсує донорну дію кисневих вакансій та міжвузлового цинку, що потенційно дозволяє контролювати тип провідності ZnO та пасивувати O-вакансії шляхом утворення їх стабільних комплексів з B_i, а також змінювати ширину забороненої зони, яка в даному випадку дорівнює E_g = 0.91 еВ.

ВИСНОВКИ

Методом першопринципного моделювання (DFT+U) показано, що точкові дефекти та їх комплекси з кисневими вакансіями, концентрація яких є особливо високою поблизу поверхонь та меж зерен, є потужним інструментом «інженерії забороненої зони» (band gap engineering) в ZnO. Залежно від типу дефекту, його зарядового стану та оточення, ефективна заборонена зона може бути звужена або розширена (спостережуваний в роботі діапазон зміни E_g охоплює інтервал значень енергії від 0.50 до 1.25 еВ) та навіть створена новими станами електронів. Розуміння цих змін є критично важливим для контроля оптичних (включно з прозорістю та забарвленням) та електричних властивостей плівок ZnO в оптоелектронних пристроях.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Janotti A., Van de Walle C. G.* Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor // Rep. Prog. Phys. – 2009. – V. 72. – P. 126501.
2. *Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H.* A comprehensive review of zinc oxide materials and devices // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 98. – P. 041301.
3. *Minami T.* Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes // Semicond. Sci. Technol. – 2005. – V. 20. – P. S35–S44.
4. *Cheng Y.-B., Yang M., You J.* Device Engineering of Perovskite Solar Cells // Small Methods. – 2017. – V. 1. – P. 1500100.
5. *Apergi S., Brocks G., Tao S., Olthof S.* Probing the Reactivity of ZnO with Perovskite Precursors // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2024. – V. 16, N. 12. – P. 14984–14994.
6. *Liu L., Mei Z., Tang A., Azarov A., Kuznetsov A. Yu., Zhang K.* Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO // Phys. Rev. B. – 2016. – V. 93. – P. 235305.
7. *Oba F., Choi M., Togo A., Tanaka I.* Point defects in ZnO: an approach from first principles // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2011. – V. 12, N. 3. – P. 034302.
8. *Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G. L., Cococcioni M., Dabo I. та ін.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – V. 21. – P. 395502.
9. *Dudarev S. L., Botton G. A., Savrasov S. Y., Humphreys C. J., Sutton A. P.* Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 57, N. 3. – P. 1505–1509.
10. Pseudopotential Library // Quantum ESPRESSO [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://pseudopotentials.quantum-espresso.org/legacy_tables/ps-library.
11. *Haffad S., Cicero G., Samah M.* Structural and electronic properties of ZnO nanowires: a theoretical study // Energy Procedia. – 2011. – V. 10. – P. 128–137.
12. *Van de Walle C. G., Neugebauer J.* First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 95. – P. 3851–3879.

13. *Look D. C.* Recent advances in ZnO materials and devices // Mater. Sci. Eng. B. – 2001. – V. 80, N. 1–3. – P. 383–387.

REFERENCES

1. Janotti A., Van de Walle C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.* 2009. **72**(12): 126501.
2. Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H. A comprehensive review of zinc oxide materials and devices. *J. Appl. Phys.* 2005. **98**(4): 041301.
3. Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semicond. Sci. Technol.* 2005. **20**(4): S35.
4. Cheng Y.-B., Yang M., You J. Device Engineering of Perovskite Solar Cells. *Small Methods.* 2017. **1**(1): 1500100.
5. Apergi S., Brocks G., Tao S., Olthof S. Probing the Reactivity of ZnO with Perovskite Precursors. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2024. **16**(12): 14984.
6. Liu L., Mei Z., Tang A., Azarov A., Kuznetsov A. Yu., Zhang K. Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO. *Phys. Rev. B.* 2016. **93**(23): 235305.
7. Oba F., Choi M., Togo A., Tanaka I. Point defects in ZnO: an approach from first principles. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2011. **12**(3): 034302.
8. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G. L., Cococcioni M., Dabo I. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. **21**(39): 395502.
9. Dudarev S. L., Botton G. A., Savrasov S. Y., Humphreys C. J., Sutton A. P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys. Rev. B.* 1998. **57**(3): 1505.
10. Pseudopotential Library. *Quantum ESPRESSO* [Electronic resource]. Available at: https://pseudopotentials.quantum-espresso.org/legacy_tables/ps-library.
11. Haffad S., Cicero G., Samah M. Structural and electronic properties of ZnO nanowires: a theoretical study. *Energy Procedia.* 2011. **10**: 128.
12. Van de Walle C. G., Neugebauer J. First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides. *J. Appl. Phys.* 2004. **95**(8): 3851.
13. Look D. C. Recent advances in ZnO materials and devices. *Mater. Sci. Eng. B* 2001. **80**(1–3): 383.

UDC 548.4:539.2 *DOI: 10.15407/Surface.2025.17.148*

EFFECT OF OXYGEN VACANCIES AND INTERSTITIAL ZINC AND BORON ATOMS ON THE ELECTRONIC STRUCTURE AND PROPERTIES OF ZnO: DFT INVESTIGATION

O. O. Kazakova[1,2], M. O. Varvarin[2,3], I. Ye. Galstian[2,4], M. O. Rud[2], E. G. Len[2,3]

[1]*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine of Ukraine 17 Oleg Mudrak Str., 03164 Kyiv, Ukraine, e-mail: kazakova_olga@ukr.net*
[2]*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of National Academy of Sciences of Ukraine of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Blvd., 03142 Kyiv, Ukraine*
[3]*Kyiv Academic University, 36 Academician Vernadsky Blvd., 03142 Kyiv, Ukraine*
[4]*Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden, IFW Dresden, 20, Helmholtz Str., 01069 Dresden, Germany*

Zinc oxide (ZnO) is a promising material for transparent current collector layers (TCOs) in optoelectronics due to its wide band gap and high transparency. However, its technologically important properties are determined not by the ideal crystal structure but by the presence of point defects, such as oxygen vacancies (V_O) and interstitial atoms, for example, of zinc and boron (Zn_i, B_i), the concentration of which is particularly high near surfaces and grain boundaries. The electronic properties of these defects are fundamentally dependent on their charge state and ability to form complexes. Although individual defects have been well studied, but there is a lack of systematic comparative analysis of how different charge states (V_O(0)) versus V_O(2+)) and complex formation (V_O + Zn_i versus V_O + B_i) influence on the band structure (including impurity levels), electronic density of states, and, consequently, on the effective band gap (E_g), which determines the transparency and conductivity of the material. A systematic study of the influence of V_O with different charge states (0, 2+) and their complexes with interstitial Zn_i, B_i atoms on the band structure and orbital-projected density of states was performed using ab initio calculations within the framework of density functional theory (DFT+U) for wurtzite ZnO. The electronic structure was calculated using the PBE functional considering the Hubbard U-correction (U = 7.5 eV) for the correct description of the 3d states of Zn in the Quantum ESPRESSO software package. Simulations were performed on 2×2×2 supercells (31–32 atoms) with complete relaxation of atomic positions for ideal ZnO and for systems contained the defects. The band structure was calculated along the high-symmetry directions, and the PDOS was calculated on a dense 8×8×6 k-point grid using the tetrahedron method. Ideal ZnO was found to be a direct-gap semiconductor with a characteristically low $E_g \approx 1.1$ eV in (PBE+U) calculations, where the valence band maximum (VBM) is formed by O 2p states, and the conduction band minimum (CBM) — by Zn 4s states. As shown, the defects radically change this picture. A neutral vacancy acts as a shallow donor, creating a filled defect level localized on Zn atoms near the oxygen vacancy. A charged vacancy, V_O(2+), has the opposite effect: its defect level becomes empty and forms the bottom of the conduction band. The electronic structure and band gap of ZnO are not constants, but are dynamically controlled by the presence of defects, their charge states, and interactions. Depending on the defect state, the band gap can be effectively narrowed, broadened, or even formed by other states. These results have practical implications for the engineering of ZnO film properties, demonstrating how the control of the defect structures (especially near surfaces) allows for the manipulation of the transparency and conductivity of the material.

Key words: *zinc oxide, oxygen vacancy, interstitial atoms, electronic structure, DFT calculation.*