

УДК 538.915, 538.915

doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-3-458-466

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ZnO ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУНКЦИОНАЛОВ

И.И. Врубель^а, Н.Ю. Сенкевич^а, О.Б. Прищепёнок^а,
 Р.Г. Полозков^а, И.А. Шелых^а, П.А. Родный^б

^аУниверситет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

^бСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251, Российская Федерация
 Адрес для переписки: ivanvrubel@ya.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 15.03.19, принята к печати 19.04.19

Язык статьи — русский

Ссылка для цитирования: Врубель И.И., Сенкевич Н.Ю., Прищепёнок О.Б., Полозков Р.Г., Шелых И.А., Родный П.А. Моделирование электронной структуры ZnO из первых принципов с использованием модифицированных функционалов // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2019. Т. 19. № 3. С. 458–466. doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-3-458-466

Аннотация

Предмет исследования. Исследована электронная структура оксида цинка в вюрцитной фазе с помощью методов квантово-механического моделирования в рамках теории функционала плотности, произведенного с помощью различных функционалов обменно-корреляционной энергии. **Методы.** При расчетах использованы приближения в виде базовой аппроксимации с обобщенной градиентной коррекцией, обобщенной градиентной аппроксимации с коррекцией Хаббарда, а также гибридный функционал. **Основные результаты.** В результате выполнения расчетов установлено, что базовое приближение описывает электронную структуру оксида цинка с существенными недостатками, проявляя избыточную гибридизацию кислородной $2p$ и цинковой $3d$ оболочек и существенную недооценку ширины запрещенной зоны. Использование гибридного функционала, включающего прямой расчет обменного взаимодействия, позволило устранить второй недостаток базового приближения, но при значительном увеличении времени и сложности расчетов. Показано, что результаты, имеющие наилучшее совпадение с экспериментом, могут быть получены только при использовании Хаббардовской коррекции применительно ко всем атомам элементарной ячейки. **Практическая значимость.** В работе показано, что при расчете электронной структуры оксида цинка необходимым является использование коррекции Хаббарда с параметризацией внутриузлового отталкивания для всех атомов. Рассмотрены особенности применения всех использованных функционалов с точки зрения степени параметризации моделей и их ресурсоемкости при проведении расчетов.

Ключевые слова

оксид цинка, теория функционала плотности, электронная структура, гибридный функционал, Хаббардовская коррекция

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-52-76002 и государственной поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 08-08).

doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-3-458-466

MODELING OF ZnO ELECTRONIC STRUCTURE FROM FIRST PRINCIPLES BY APPLYING ADVANCED FUNCTIONALS

I.I. Vrubel^a, N.Yu. Senkevich^a, O.B. Prishchepenko^a,
 R.G. Polozkov^a, I.A. Shelykh^a, P.A. Rodnyi^b

^aITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

^bPeter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, 195251, Russian Federation
 Corresponding author: ivanvrubel@ya.ru

Article info

Received 15.03.19, accepted 19.04.19

Article in Russian

For citation: Vrubel I.I., Senkevich N.Yu., Prishchepenko O.B., Polozkov R.G., Shelykh I.A., Rodnyi P.A. Modeling of ZnO electronic structure from first principles by applying advanced functionals. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 458–466 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2019-19-3-458-466

Abstract

Subject of Research. We have studied the electronic structure of wurzite zinc oxide (ZnO) by quantum mechanical modeling using density functional theory (DFT) approach with different exchange-correlation energy functionals. **Methods.** The calculations were performed by means of generalized gradient approximation (GGA), Hubbard corrected generalized gradient approximation (DFT+U method) and hybrid functional PBE0. **Main Results.** The calculations have demonstrated that the basic GGA approach renders ZnO electronic structure with essential disadvantages demonstrating overestimated hybridization of zinc 3d and oxygen 2p shells and significantly underestimated bandgap. The inaccuracy for the latter has been eliminated by using the PBE0 approach, which is highly computationally demanding and increases the complexity of the calculations. We have shown that the best results complying with the experiment are obtained by applying Hubbard correction to all atoms of unit cell. **Practical Relevance.** The study shows the necessity of Hubbard correction usage when calculating zinc oxide electronic structure with the parameter of on-site repulsion “U” applied to both Zn and O atoms. The physical aspects and details of all used approaches and their computational demands are discussed.

Keywords

ZnO, density functional theory, electronic structure, hybrid functional, Hubbard correction

Acknowledgements

This work was financially supported by the RFBR project No. 18-52-76002 and the Government of the Russian Federation (Grant 08-08).

Введение

Оксид цинка (ZnO) вызывает большой интерес у исследователей, поскольку он обладает рядом необычных оптических, люминесцентных и электрических свойств, являясь прямозонным полупроводником со значительной долей ионной связи. При обычных условиях ZnO кристаллизуется в вюрцитовой структуре, при этом ширина запрещенной зоны от $E_g = 3,437$ (1,6 К) до $E_g = 3,37$ эВ (300 К), а энергия связи экситона $E_b = 60$ мэВ [1, 2]. Многие особенности ZnO обусловлены тем, что кислород имеет самую большую среди элементов VI группы энергию ионизации (16,72 эВ), что приводит к максимальному взаимодействию между Zn 3d и O 2p орбиталями и к низкому положению дна зоны проводимости [3].

Оксид цинка нашел применение во многих областях техники: люминофорах, сцинтилляторах, варисторах, газовых сенсорах и др. [2]. Обычно в спектре излучения ZnO регистрируются две полосы излучения: коротковолновая вблизи края поглощения кристалла, т.е. краевая люминесценция (КрЛ), и широкая длинноволновая полоса, максимум которой находится в зеленой области спектра, а время высвечивания — в микросекундном диапазоне. КрЛ с максимумом при 3,35 эВ и временем спада около 0,7 нс имеет экситонную природу, она наиболее важна для быстродействующих устройств (лазеры, сцинтилляторы, люминофоры). Зеленую люминесценцию (ЗЛ) связывают с точечными дефектами в кристалле и прежде всего с вакансиями кислорода [4]. Один из способов увеличения интенсивности КрЛ и подавления ЗЛ — введение примесей галлия и индия [5]. Ga и In замещают Zn в ZnO и образуют мелкие (порядка 30 мэВ) доноры [6]. За КрЛ ответственны электронные переходы между донорами и дырками валентной зоны [6] или между донорами и мелкими акцепторами [7]. Подавление ЗЛ, которая часто нежелательна, происходит в том случае, когда примесь вводится в виде Ga₂O₃ или In₂O₃ в основном за счет замещения ионами кислорода вакансий [4]. Вводимые Ga или In в металлической форме не уменьшают интенсивность ЗЛ [7].

Для понимания механизмов люминесценции и положения энергетических уровней в запрещенной зоне ZnO нужны теоретические исследования [8]. Однако стандартный подход с применением теории функционала плотности (ТФП, Density Functional Theory, DFT) в рамках известных пакетов квантово-механического моделирования встречает ряд трудностей при определении зонных характеристик кристалла [8, 9]. Они могут выражаться как в вычислительной сложности расчета при решении задачи с большим числом состояний, так и в физических особенностях системы, как то наличие сильно коррелированных электронов или необходимости расчета возбужденных состояний [10]. Поэтому при решении подобных задач необходимо применять комплексные методы расчета. В данной работе проводятся сравнительные расчеты электронной структуры оксида цинка в вюрцитовой фазе с использованием трех различных подходов, базирующихся на ТФП. Целью работы является формирование рецепта расчета из первых принципов (ab-initio) энергий и волновых функций локализованных состояний, возникающих при создании дефектов, легировании и других подобных процессах.

Методы расчета и особенности структуры

Расчеты в настоящей работе выполнены в рамках теории функционала плотности [11, 12] и ее модификаций с использованием пакета квантово-механического моделирования Quantum ESPRESSO [13]. Данный пакет предназначен для расчета периодических структур, поэтому для описания одноэлектронных волновых функций здесь используется естественный для такой ситуации базис плоских волн. Значение граничной кинетической энергии плоских волн, использованных в расчете в качестве базиса, достаточной для полного разложения самосогласованного решения, оказалось равным 1500 эВ. Для сходимости результатов был использован метод специальных точек Монкхорста–Пака [14] с несмещенной сеткой плотностью не менее $4 \times 4 \times 4$.

Базовым приближением для расчета обменно-корреляционной энергии в рамках ТФП в настоящей работе является метод обобщенной градиентной аппроксимации (Generalized Gradient Approximation, DFT/GGA).

Этот подход является развитием метода локальной плотности (Local Density Approximation, LDA) и позволяет учитывать при расчете обменно-корреляционного потенциала не только локальное значение электронной плотности, но и ее градиент. В этом случае обменно-корреляционный функционал имеет вид:

$$E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3r f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}),$$

где ρ — спин поляризованная электронная плотность, d^3r — элемент объема, f — подынтегральная функция. В данной работе используется широко известный функционал PBE, сформулированный авторским коллективом Perdew, Burke, Ernzerhof в их оригинальной статье [15].

Тем не менее известно, что DFT/GGA подход плохо подходит для описания сильно локализованных состояний [16, 17]. Для устранения недостатков [18] данной аппроксимации обменно-корреляционной энергии применяется метод Хаббардовской коррекции [19] (метод DFT + U), предназначенный для выполнения расчетов из первых принципов соединений, содержащих элементы с d и f атомными орбиталями. Суть метода заключается в том, что рассматриваемая электронная система расщепляется на две подсистемы [20]. Первая состоит из делокализованных электронов, рассматриваемых с помощью теории функционала плотности с модифицированным потенциалом, а вторая — из локализованных уровней, рассматриваемых с помощью модели Хаббарда. При этом считается, что с точки зрения полной энергии собственные энергии локализованных электронов являются аддитивными величинами, что приводит к необходимости коррекции обменно-корреляционной энергии в виде [9]:

$$E_{xc}^{DFT+U} = E_{xc}^{DFT}[\rho] + E_{Hub}[n_{mm}^{I\sigma}] - E_{dc}[n^{I\sigma}] = E_{xc}^{DFT}[n] + \sum_I \left[\frac{U^I}{2} \sum_{m, \sigma \neq m, \sigma'} n_m^{I\sigma} n_{m'}^{I\sigma'} - \frac{U^I}{2} n^I(n^I - 1) \right],$$

где ρ — электронная плотность; I — порядковый номер атома; E_{Hub} — Хаббардовская поправка энергии; E_{dc} — коррекция аппроксимации обменно-корреляционной энергии за счет наличия локализованных уровней; $n_m^{I\sigma}$ — числа заполнения локализованных уровней атома I с магнитным квантовым числом m (m') и спином σ (σ'); U^I — энергия кулоновского отталкивания электронов, локализованных на атоме типа « I ».

Недостатком этого метода является то, что учет наличия локализованных электронов в соответствующих элементах осуществляется за счет феноменологической информации. Например, в случае с цинком необходимо до начала расчета учитывать, что его Zn 3d оболочка может содержать до десяти электронов, где каждый может считаться локализованным. Аналогично при рассмотрении атома кислорода в модели Хаббарда рассматривается вся $O 2p$ орбиталь, изначально содержащая четыре электрона. Дополнительным недостатком метода является то, что величины коэффициентов являются параметрами, варьирующимися не только от атома к атому, но также и от соединения к соединению, и должны быть подобраны в процессе расчетов эмпирически.

Альтернативой Хаббардовской коррекции теории функционала плотности может выступать использование семейства гибридных функционалов [21]. В этом случае, так же как и в DFT + U методе, используется модифицированная аппроксимация обменно-корреляционной энергии, особенностью которой является частичное смешивание локальной обменной энергии DFT-функционала с нелокальным Фоковским обменным членом. Существует множество способов подобной суперпозиции [22, 23]. В настоящей работе используется один из наиболее популярных гибридных функционалов, состоящий из функционала PBE и приближения Хартри-Фока (HF), — PBE0 [24]. В нем локальная часть обменного функционала из приближения PBE смешивается в пропорции 3:1 с нелокальным Фоковским обменным членом ($E_{exchange}^{HF}$) (25 % Фоковского обмена) в виде:

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{3}{4} E_{exchange}^{PBE} + \frac{1}{4} E_{exchange}^{HF} + E_{correlation}^{PBE}.$$

Существенным преимуществом данного подхода является частичный учет эффекта самодействия за счет наличия Фоковского обмена [25]. Однако за это приходится расплачиваться значительным увеличением времени численного расчета из-за учета нелокального взаимодействия. Дополнительным минусом в случае использования базиса плоских волн является наличие расходимости обменно-корреляционной энергии при рассмотрении взаимодействия между состояниями с близкими значениями квазиимпульса $q \rightarrow 0$, обойти которое можно использованием метода «Gygi–Baldereschi» [26] в пакете Quantum ESPRESSO.

Элементарная ячейка ZnO в вюрцитовой фазе содержит два атома цинка и два атома кислорода, причем при формировании кристаллической структуры при ее трансляции каждый атом цинка размещается в тетраэдре из атомов кислорода, а каждый атом кислорода размещается в тетраэдре из цинков. Структура элементарной ячейки ZnO не идеальна [27], что характеризуется параметром $u = 0,3817$, определяющим положения атомов. Постоянные решетки равны соответственно $a = 0,3250$ нм, $c = 0,5207$ нм [27]. Общий вид макроячейки ZnO представлен на рис. 1.

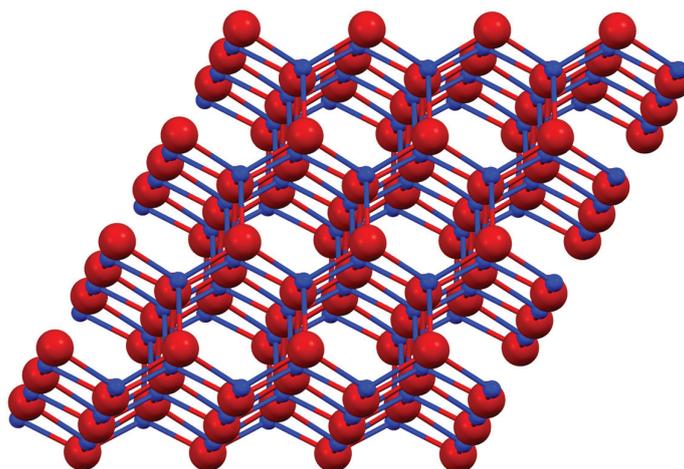


Рис. 1. Общий вид кристаллической решетки ZnO в вюрцитовой фазе. Красным цветом обозначены позиции атомов кислорода, синим цветом — атомов цинка

Так как задачей настоящей работы является сравнительный анализ методов квантово-механического расчета электронной структуры, то для всех случаев использовалась одна и та же равновесная пространственная геометрия элементарной ячейки, полученная из результатов рентгеноструктурного анализа. Позиции атомов равновесной геометрии приведены в таблице.

Таблица. Позиции атомов равновесной геометрии элементарной ячейки ZnO в вюрцитовой фазе

Атом	Координата x, нм	Координата y, нм	Координата z, нм
Zn	0,00000	0,00000	0,00000
O	0,00000	0,00000	0,19876
Zn	0,16251	0,09382	0,26036
O	0,16251	0,09382	0,45911

Результаты

В первую очередь приведены расчеты с использованием обобщенной градиентной аппроксимации обменно-корреляционной энергии. Самосогласованный расчет полной электронной плотности в автоматической сетке $6 \times 6 \times 6$ в зоне Бриллюэна позволил провести последующий несамосогласованный расчет в более плотной сетке $10 \times 10 \times 10$. Используя последний результат и специальный алгоритм интегрирования в зоне Бриллюэна [28], была рассчитана плотность состояний, приведенная на рис. 2.

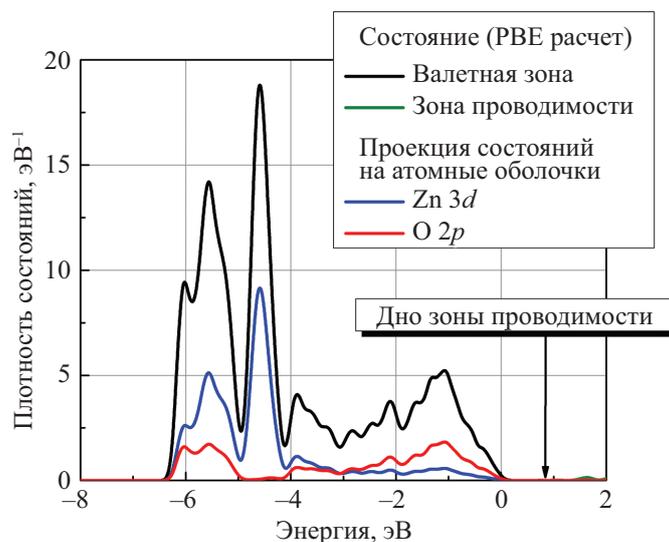


Рис. 2. Полная и спроецированная на атомы плотность состояний элементарной ячейки ZnO, рассчитанная в приближении PBE

Из рис. 2 виден характерный [18, 22, 29, 30] для обобщенной градиентной аппроксимации результат: оценка ширины запрещенной зоны дает величину 0,77 эВ. Кроме того, график плотности занятых состояний и их проекций на атомные орбитали показывает, что энергетически они скомпонованы из атомных O 2*p* и Zn 3*d* состояний. Полученный результат соответствует тому, что сильно коррелированная электронная подсистема в виде занятой Zn 3*d* оболочки разрыхляется, избыточно гибридизуясь с O 2*p* состояниями, что вполне естественно при использовании метода обобщенной градиентной аппроксимации, учитывающей лишь слабую неоднородность электронного газа.

Следующим шагом является рассмотрение влияния Хаббардовской коррекции на электронную структуру ZnO при условии, что поправка применяется исключительно к Zn 3*d* оболочке. Величина энергии кулоновского отталкивания энергии (собственно параметр U модели) была выбрана так [31], чтобы плотность состояний Zn 3*d* оболочки располагалась в интервале от -8 до -6 эВ и была энергетически расщеплена с оболочками кислорода. Рассчитанная в этом случае плотность состояний представлена на рис. 3.

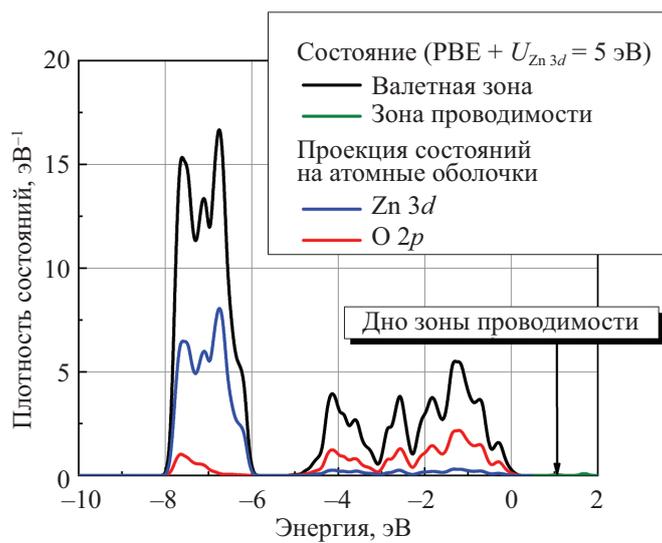


Рис. 3. Полная и спроецированная на атомы плотность состояний элементарной ячейки ZnO, рассчитанная в приближении PBE с использованием Хаббардовской коррекции ($U_{Zn\ 3d} = 5$ эВ) для Zn 3*d* орбитали

Из рис. 3 следует, что применение параметра коррекции исключительно к Zn 3*d* состояниям уменьшает гибридизацию *d* и *p* орбиталей и, как следствие, расщепляет их энергетическое положение. Варьирование величины поправки $U_{Zn\ 3d}$ в интервале от 3 до 7 эВ приводит к практически линейному изменению положения центра Zn 3*d* орбитали, при этом оценка ширины запрещенной зоны меняется незначительно вблизи

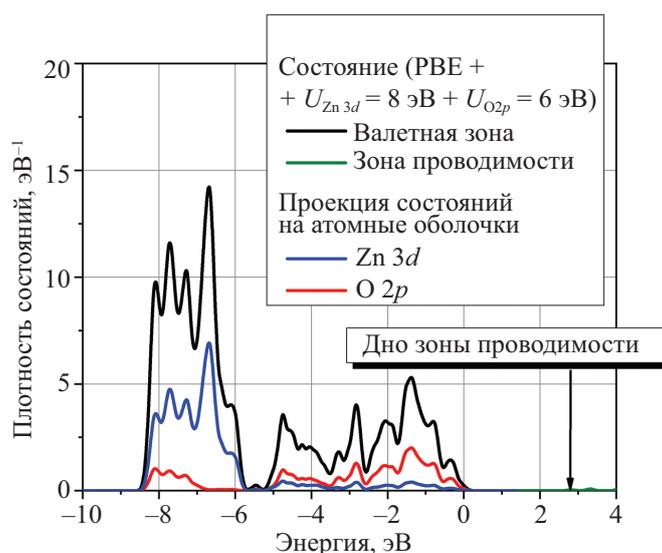


Рис. 4. Полная и спроецированная на атомы плотность состояний элементарной ячейки ZnO, рассчитанная в приближении PBE с использованием Хаббардовской коррекции для Zn 3*d* орбитали ($U_{Zn\ 3d} = 8$ эВ) и O 2*p* орбитали ($U_{O\ 2p} = 6$ эВ)

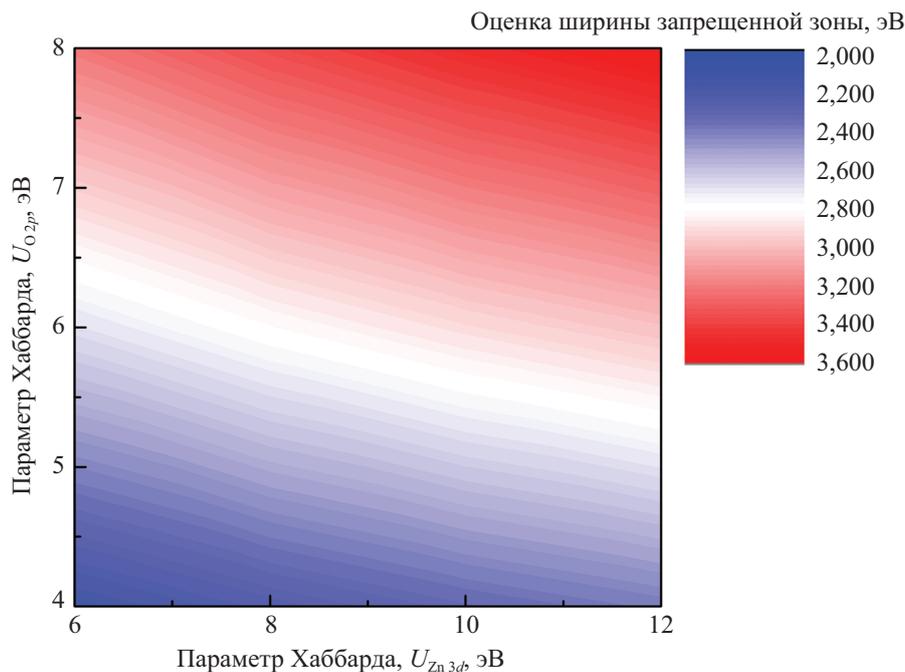


Рис. 5. Оценка ширины запрещенной зоны ячейки ZnO в зависимости от величины Хаббардовской поправки для $U_{Zn\ 3d}$ и $U_{O\ 2p}$

1,1 эВ. Эта величина несколько меньше, чем результаты, показанные в других работах, где E_g варьируется около 1,4 эВ [18, 29, 32], что связано с отсутствием оптимизации равновесной геометрии для каждого нового расчета в нашей работе.

Аналогично были проведены расчеты с использованием Хаббардовской коррекции к O 2p состояниям кислорода (рис. 4). Так же как и в случае с атомом Zn, величина коррекции определялась эмпирически.

Из рис. 4 видно, что учет Хаббардовской коррекции для атома кислорода приводит к увеличению ширины запрещенной зоны. Общий вид влияния параметров $U_{Zn\ 3d}$ и $U_{O\ 2p}$ на оценку ширины запрещенной зоны приведен на рис. 5.

В заключение были проведены расчеты с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала PBE0, результаты которых приведены на рис. 6. Видно, что основным эффектом от использования функционала PBE0 применительно к ZnO заключается в изменении расчетной ширины запрещенной зоны от 0,77 до примерно 3 эВ [30]. Отличия в результатах по плотности состояний, наблюдаемые на рис. 6, вызваны тем, что при расчете двух случаев были использованы разные плотности сеток по отношению к квазиимпульсу. Видно, что уплотнение сетки ведет к существенному изменению оценки ширины запрещенной зоны и вида плотности состояний.

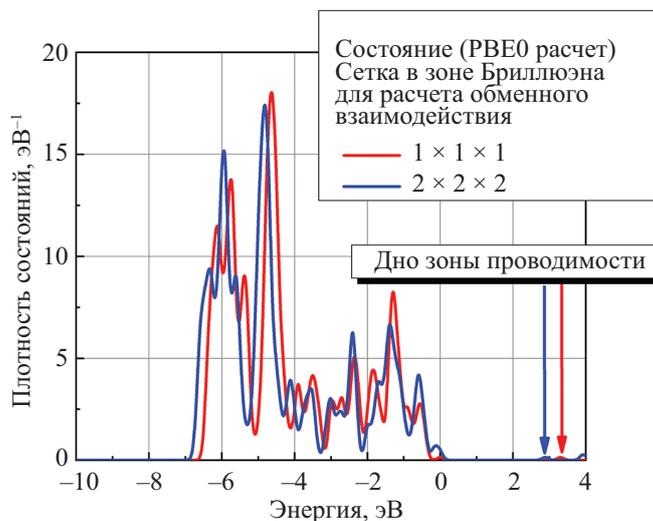


Рис. 6. Полная плотность состояний элементарной ячейки ZnO, рассчитанная с использованием гибридного функционала PBE0 с разной сеткой по импульсу, переданному между взаимодействующими частицами

Заключение

Проведенные расчеты показывают, что для корректного ab-initio описания ZnO требуется комбинированный подход. Это связано с тем, что метод теории функционала плотности, использующий аппроксимацию обменно-корреляционной энергии, сформированную с помощью модели однородного электронного газа, не способен корректно учитывать наличие сильно коррелированной Zn 3d оболочки с высокой электронной плотностью. Результаты, полученные в настоящей работе с «замороженной» пространственной структурой элементарной ячейки, определенной из эксперимента, показывают, что оценка ширины запрещенной зоны при использовании функционала PBE равна 0,77 эВ, притом что в плотности занятых состояний наблюдается избыточная гибридизация Zn 3d и O 2p оболочек.

Использование Хаббардовской коррекции DFT + U для локализованных уровней позволяет устранить неточность, связанную с использованием обобщенной градиентной аппроксимации, и существенно исправляет расчетную плотность состояний. Однако использование Хаббардовской коррекции лишь для Zn 3d оболочки не позволяет получить корректную оценку ширины запрещенной зоны. В этом случае приемлемый результат можно получить либо при использовании Хаббардовской коррекции применительно к состояниям кислорода (ширина запрещенной зоны становится функцией параметра $U_{O\ 2p}$), либо при использовании гибридного функционала (E_g около 3 эВ).

Первый способ является удобным с практической точки зрения, и его использование было обосновано прямым расчетом параметра $U_{O\ 2p}$ для кислорода в состоянии O^{2-} [33]. Однако этот подход требует подбора параметров, к тому же электроны, которые не локализовались на атомах, рассматриваются с использованием обычной обменно-корреляционной аппроксимации со всеми свойственными ей ошибками.

Второй способ — использование гибридного функционала — является более естественным с физической точки зрения, так как частично устраняет самодействие и не требует интенсивного подбора параметров. Однако этот подход является крайнее ресурсоемким с точки зрения времени численного расчета из-за высокой его трудоемкости (особенно при расчете макроячейки), и из-за появления новых степеней свободы в смысле критериев сходимости, таких как, например, плотность численных сеток. Также применение гибридного функционала не устраняет потребность в использовании Хаббардовской коррекции, так как устранение избыточной гибридизации Zn 3d и O 2p оболочек возможно только при использовании DFT + U подхода.

Литература

1. Ellmer K., Klein A. ZnO and its applications / In: *Transparent Conductive Zinc Oxide*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008. P. 1–33. doi: 10.1007/978-3-540-73612-7_1
2. Özgür Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices // *Journal of Applied Physics*. 2005. V. 98. N 4. P. 11. doi: 10.1063/1.1992666
3. Wei S.H., Zunger A. Calculated natural band offsets of all II–VI and III–V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals // *Applied Physics Letters*. 1998. V. 72. N 16. P. 2011–2013. doi: 10.1063/1.121249
4. Родный П.А., Черненко К.А., Веневцев И.Д. Механизмы люминесценции ZnO в видимой области спектра // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 125. № 3. С. 357–363. doi: 10.21883/OS.2018.09.46551.141-18
5. Chernenko K.A. et al. Structural, optical, and luminescent properties of ZnO:Ga and ZnO:In ceramics // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2018. V. 65. N 8. P. 2196–2202. doi: 10.1109/TNS.2018.2810331
6. Ma Y. et al. Single-crystal growth of ZnO:Ga by the traveling-solvent floating-zone method // *Crystal Growth and Design*. 2017. V. 17. N 3. P. 1008–1015. doi: 10.1021/acs.cgd.6b01232
7. Bourret-Courchesne E.D., Derenzo S.E., Weber M.J. Development of ZnO:Ga as an ultra-fast scintillator // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2009. V. 601. N 3. P. 358–363. doi: 10.1016/j.nima.2008.12.206
8. Hu J., Pan B.C. Electronic structures of defects in ZnO: hybrid density functional studies // *The Journal of Chemical Physics*. 2008. V. 129. N 15. P. 154706. doi: 10.1063/1.2993166
9. Himmetoglu B. et al. Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA + U description of correlated systems // *International Journal of Quantum Chemistry*. 2014. V. 114. N 1. P. 14–49. doi: 10.1002/qua.24521
10. Morales-García A., Valero R., Illas F. An empirical, yet practical way to predict the band gap in solids by using density functional band structure calculations // *The Journal of Physical*

References

1. Ellmer K., Klein A. ZnO and its applications. *Transparent Conductive Zinc Oxide*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008, pp. 1–33. doi: 10.1007/978-3-540-73612-7_1
2. Özgür Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 2005, vol. 98, no. 4, pp. 11. doi: 10.1063/1.1992666
3. Wei S.H., Zunger A. Calculated natural band offsets of all II–VI and III–V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals. *Applied Physics Letters*, 1998, vol. 72, no. 16, pp. 2011–2013. doi: 10.1063/1.121249
4. Rodnyi P.A., Chernenko K.A., Venetsev I.D. Mechanisms of ZnO luminescence in the visible spectral region. *Optics and Spectroscopy*, 2018, vol. 125, no. 3, pp. 372–378. doi: 10.1134/s0030400x18090205
5. Chernenko K.A. et al. Structural, optical, and luminescent properties of ZnO:Ga and ZnO:In ceramics. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2018, vol. 65, no. 8, pp. 2196–2202. doi: 10.1109/TNS.2018.2810331
6. Ma Y. et al. Single-crystal growth of ZnO:Ga by the traveling-solvent floating-zone method. *Crystal Growth and Design*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 1008–1015. doi: 10.1021/acs.cgd.6b01232
7. Bourret-Courchesne E.D., Derenzo S.E., Weber M.J. Development of ZnO:Ga as an ultra-fast scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2009, vol. 601, no. 3, pp. 358–363. doi: 10.1016/j.nima.2008.12.206
8. Hu J., Pan B.C. Electronic structures of defects in ZnO: hybrid density functional studies. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, vol. 129, no. 15, pp. 154706. doi: 10.1063/1.2993166
9. Himmetoglu B. et al. Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA + U description of correlated systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2014, vol. 114, no. 1, pp. 14–49. doi: 10.1002/qua.24521
10. Morales-García A., Valero R., Illas F. An empirical, yet practical way to predict the band gap in solids by using density functional band structure calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*,

- Chemistry C. 2017. V. 121. N 34. P. 18862–18866. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b07421
11. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Physical Review*. 1964. V. 136. N 3B. P. B864–B871. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864
 12. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Physical Review*. 1965. V. 140. N 4A. P. A1133–A1138. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133
 13. Giannozzi P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009. V. 21. N 39. P. 395502. doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502
 14. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Physical Review B*. 1976. V. 13. N 12. P. 5188–5192. doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188
 15. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. 1996. V. 77. N 18. P. 3865. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
 16. Paudel T.R., Lambrecht W.R.L. First-principles calculation of the O vacancy in ZnO: A self-consistent gap-corrected approach // *Physical Review B*. 2008. V. 77. N 20. P. 205202. doi: 10.1103/PhysRevB.77.205202
 17. Oba F. et al. Point defects in ZnO: an approach from first principles // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2011. V. 12. N 3. P. 034302. doi: 10.1088/1468-6996/12/3/034302
 18. Goh E.S., Mah J.W., Yoon T.L. Effects of Hubbard term correction on the structural parameters and electronic properties of wurtzite ZnO // *Computational Materials Science*. 2017. V. 138. P. 111–116. doi: 10.1016/j.commatsci.2017.06.032
 19. Liechtenstein A.I., Anisimov V.I., Zaanen J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators // *Physical Review B*. 1995. V. 52. N 8. P. R5467. doi: 10.1103/PhysRevB.52.R5467
 20. Janotti A., van de Walle C.G. Oxygen vacancies in ZnO // *Applied Physics Letters*. 2005. V. 87. N 12. P. 122102. doi: 10.1063/1.2053360
 21. Betzinger M., Friedrich C., Blügel S. Hybrid functionals within the all-electron FLAPW method: implementation and applications of PBE0 // *Physical Review B*. 2010. V. 81. N 19. P. 195117. doi: 10.1103/PhysRevB.81.195117
 22. Bashyal K. et al. Empirical optimization of DFT+U and HSE for the band structure of ZnO // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2018. V. 30. N 6. P. 065501. doi: 10.1088/1361-648X/aaa441
 23. Muscat J., Wander A., Harrison N.M. On the prediction of band gaps from hybrid functional theory // *Chemical Physics Letters*. 2001. V. 342. N 3–4. P. 397–401. doi: 10.1016/S0009-2614(01)00616-9
 24. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // *The Journal of Chemical Physics*. 1999. V. 110. N 13. P. 6158–6170. doi: 10.1063/1.478522
 25. Clark S.J. et al. Self-interaction free local exchange potentials applied to metallic systems // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2017. V. 29. N 37. P. 374002. doi: 10.1088/1361-648X/aa7ba6
 26. Gygi F., Baldereschi A. Self-consistent Hartree-Fock and screened-exchange calculations in solids: Application to silicon // *Physical Review B*. 1986. V. 34. N 6. P. 4405–4408. doi: 10.1103/PhysRevB.34.4405
 27. Kisi E.H., Elcombe M.M. u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*. 1989. V. 45. N 12. P. 1867–1870. doi: 10.1107/S0108270189004269
 28. Blöchl P.E., Jepsen O., Andersen O.K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations // *Physical Review B*. 1994. V. 49. N 23. P. 16223. doi: 10.1103/PhysRevB.49.16223
 29. Oba F. et al. Native defects in oxide semiconductors: a density functional approach // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2010. V. 22. N 38. P. 384211. doi: 10.1088/0953-8984/22/38/384211
 30. Oba F. et al. Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study // *Physical Review B*. 2008. V. 77. N 24. P. 245202. doi: 10.1103/PhysRevB.77.245202
 31. Lim L.Y. et al. Angle-resolved photoemission and quasiparticle calculation of ZnO: The need for d band shift in oxide // *Physical Review B*. 2017. V. 121. N 34. P. 18862–18866. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b07421
 11. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 1964, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864
 12. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 1965, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133
 13. Giannozzi P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, vol. 21, no. 39, pp. 395502. doi: 10.1088/0953-8984/21/39/395502
 14. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 1976, vol. 13, no. 12, pp. 5188–5192. doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188
 15. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, no. 18, pp. 3865. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
 16. Paudel T.R., Lambrecht W.R.L. First-principles calculation of the O vacancy in ZnO: A self-consistent gap-corrected approach. *Physical Review B*, 2008, vol. 77, no. 20, pp. 205202. doi: 10.1103/PhysRevB.77.205202
 17. Oba F. et al. Point defects in ZnO: an approach from first principles. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2011, vol. 12, no. 3, pp. 034302. doi: 10.1088/1468-6996/12/3/034302
 18. Goh E. S., Mah J. W., Yoon T. L. Effects of Hubbard term correction on the structural parameters and electronic properties of wurtzite ZnO. *Computational Materials Science*, 2017, vol. 138, pp. 111–116. doi: 10.1016/j.commatsci.2017.06.032
 19. Liechtenstein A.I., Anisimov V.I., Zaanen J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Physical Review B*, 1995, vol. 52, no. 8, pp. R5467. doi: 10.1103/PhysRevB.52.R5467
 20. Janotti A., van de Walle C.G. Oxygen vacancies in ZnO. *Applied Physics Letters*, 2005, vol. 87, no. 12, pp. 122102. doi: 10.1063/1.2053360
 21. Betzinger M., Friedrich C., Blügel S. Hybrid functionals within the all-electron FLAPW method: implementation and applications of PBE0. *Physical Review B*, 2010, vol. 81, no. 19, pp. 195117. doi: 10.1103/PhysRevB.81.195117
 22. Bashyal K. et al. Empirical optimization of DFT+U and HSE for the band structure of ZnO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2018, vol. 30, no. 6, pp. 065501. doi: 10.1088/1361-648X/aaa441
 23. Muscat J., Wander A., Harrison N.M. On the prediction of band gaps from hybrid functional theory. *Chemical Physics Letters*, 2001, vol. 342, no. 3-4, pp. 397–401. doi: 10.1016/S0009-2614(01)00616-9
 24. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, vol. 110, no. 13, pp. 6158–6170. doi: 10.1063/1.478522
 25. Clark S.J. et al. Self-interaction free local exchange potentials applied to metallic systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2017, vol. 29, no. 37, pp. 374002. doi: 10.1088/1361-648X/aa7ba6
 26. Gygi F., Baldereschi A. Self-consistent Hartree-Fock and screened-exchange calculations in solids: Application to silicon. *Physical Review B*, 1986, vol. 34, no. 6, pp. 4405–4408. doi: 10.1103/PhysRevB.34.4405
 27. Kisi E.H., Elcombe M.M. u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 1989, vol. 45, no. 12, pp. 1867–1870. doi: 10.1107/S0108270189004269
 28. Blöchl P.E., Jepsen O., Andersen O.K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 1994, vol. 49, no. 23, pp. 16223. doi: 10.1103/PhysRevB.49.16223
 29. Oba F. et al. Native defects in oxide semiconductors: a density functional approach. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2010, vol. 22, no. 38, pp. 384211. doi: 10.1088/0953-8984/22/38/384211
 30. Oba F. et al. Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study. *Physical Review B*, 2008, vol. 77, no. 24, pp. 245202. doi: 10.1103/PhysRevB.77.245202
 31. Lim L.Y. et al. Angle-resolved photoemission and quasiparticle calculation of ZnO: The need for d band shift in oxide

- semiconductors // *Physical Review B*. 2012. V. 86. N 23. P. 235113. doi: 10.1103/PhysRevB.86.235113
32. Huang G.Y., Wang C.Y., Wang J.T. Detailed check of the LDA + U and GGA + U corrected method for defect calculations in wurtzite ZnO // *Computer Physics Communications*. 2012. V. 183. N 8. P. 1749–1752. doi: 10.1016/j.cpc.2012.03.017
33. Agapito L.A., Curtarolo S., Nardelli M.B. Reformulation of DFT + U as a pseudohybrid hubbard density functional for accelerated materials discovery // *Physical Review X*. 2015. V. 5. N 1. P. 011006. doi: 10.1103/PhysRevX.5.011006
- semiconductors. *Physical Review B*, 2012, vol. 86, no. 23, pp. 235113. doi: 10.1103/PhysRevB.86.235113
32. Huang G.Y., Wang C.Y., Wang J.T. Detailed check of the LDA + U and GGA + U corrected method for defect calculations in wurtzite ZnO. *Computer Physics Communications*, 2012, vol. 183, no. 8, pp. 1749–1752. doi: 10.1016/j.cpc.2012.03.017
33. Agapito L.A., Curtarolo S., Nardelli M.B. Reformulation of DFT + U as a pseudohybrid hubbard density functional for accelerated materials discovery. *Physical Review X*, 2015, vol. 5, no. 1, pp. 011006. doi: 10.1103/PhysRevX.5.011006

Авторы

Врубель Иван Игоревич — инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 57191042645, ORCID ID: 0000-0002-8175-0748, ivanvrubel@ya.ru

Сенкевич Наталья Юрьевна — аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 57199399331, ORCID ID: 0000-0002-7404-3172, saintpru@gmail.com

Прищепёнок Ольга Борисовна — старший преподаватель, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, ORCID ID: 0000-0002-1030-2489, olga@phd.ifmo.ru

Полозков Роман Григорьевич — кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 6507090779, ORCID ID: 0000-0002-6996-3097, polozkov@corp.ifmo.ru

Шельх Иван Андреевич — доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 7003951067, ORCID ID: 0000-0001-5393-821X, ivshel@mail.ru

Родный Пётр Александрович — доктор физико-математических наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251, Российская Федерация, Scopus ID: 7004181204, ORCID ID: 0000-0001-7213-3855, rodney_pa@spbstu.ru

Authors

Ivan I. Vrubel — engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 57191042645, ORCID ID: 0000-0002-8175-0748, ivanvrubel@ya.ru

Natalia Yu. Senkevich — postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 57199399331, ORCID ID: 0000-0002-7404-3172, saintpru@gmail.com

Olga B. Prishchepenok — Senior lecturer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, ORCID ID: 0000-0002-1030-2489, olga@phd.ifmo.ru

Roman G. Polozkov — PhD, Associate Professor, Leading scientific researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 6507090779, ORCID ID: 0000-0002-6996-3097, polozkov@corp.ifmo.ru

Ivan A. Shelykh — D.Sc., Professor, Chief scientific researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 7003951067, ORCID ID: 0000-0001-5393-821X, ivshel@mail.ru

Piotr A. Rodnyi — D.Sc., Full Professor, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, 195251, Russian Federation, Scopus ID: 7004181204, ORCID ID: 0000-0001-7213-3855, rodney_pa@spbstu.ru