

بررسی آثار نقص‌های بلوری و آرایش نقره روی ویژگی‌های ساختاری و الکترونیکی اکسید روی با استفاده از روش‌های شبیه‌سازی در ابعاد اتمی

سعید معصومی^۱، ابراهیم ندیمی^۲، فرامرز حسین‌بابایی^۳

^۱ کارشناسی ارشد برق الکترونیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، saeed_masoumi86@yahoo.com

^۲ استادیار دانشکده برق، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

^۳ آستاد دانشکده برق، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

چکیده

در این مقاله، از روش شبیه‌سازی در ابعاد اتمی بر پایه محاسبات تابع چگالی الکترونی (DFT) برای بررسی خواص ساختاری و الکترونیکی اکسیدروی با نقص‌های نقطه‌ای به همراه ناخالصی نقره استفاده شده است. ابتدا نقش ناخالصی‌های ذاتی اکسیدروی مثل تهی جای اکسیژن (Vo) و تهی جای روی (Vzn) بعنوان عامل کاهنده یا فزاینده حامل‌های نوع-p بررسی شده است. همچنین، شرایط دستیابی به اکسیدروی نوع-p با ناخالصی نقره، انرژی تشکیل و خواص الکترونیکی نقص‌های مرتبط با این ناخالصی مورد بررسی قرار گرفته است. مشخص شد که نقص‌های ذاتی Vo و Vzn فضای اطراف خود را دچار تنش می‌کنند و بترتیب، نقص‌های نوع-n و نوع-p با ترازهای انرژی ۰/۱۶ eV و ۰/۲۰ eV نسبت به لبه‌ی باند هدایت و ظرفیت ایجاد می‌کنند. ناخالصی Ag در ملاء غنی از اکسیژن جای اتم Zn در ساختار اکسیدروی قرار می‌گیرد و تراز ناخالصی پذیرنده ۰/۱۴ eV بالای پهنی ظرفیت ایجاد می‌کند.

کلیدواژه

اکسیدروی، ناخالصی پذیرنده، DFT، ناخالصی نقره، انرژی تشکیل.

مقدمه

تأثیر بسزایی داشته باشند. تهی جای اکسیژن (Vo)، تهی جای روی (Vzn)، اکسیژن درون شکمی (Oi)، روی درون شکمی (Zni) و روی جای اکسیژن (Zno) از جمله‌ی نقص‌های ذاتی با انرژی یونیزاسیون متفاوت در اکسیدروی می‌باشند. تهی جای اکسیژن و روی درون شکمی نقص‌های یونی غالب شناخته می‌شوند. بین نقص‌های ذاتی در اکسیدروی، Vzn، Oi و Ozn نقش پذیرنده را ایفا می‌کنند و می‌توانند حامل‌های اکثریت را تحت شرایطی بویژه محیط غنی از اکسیژن بوجود آورند که منجر به اکسیدروی نوع-p می‌شود [۱۰-۷]. اکسیدروی با ساختار بلوری ورتزایت بعلا وجود نقص‌های ذاتی Vo و Zni از حالت تعادل استوکیومتری خارج شده و دارای هدایت نوع-n با غلظت الکترون زیاد است. قدم اول در عملی کردن بسیاری از کاربردهای ممکن، ساخت اکسیدروی نوع-n و نوع-p با کیفیت بالا است. اکسیدروی نوع-n حتی بدون آرایش به راحتی ایجاد می‌شود اما ساختن اکسیدروی نوع-p دشوار است. تلاش‌های زیادی برای ساخت اکسیدروی نوع-p با بکارگیری انواع روش‌ها و اتم‌های ناخالصی

اکسیدروی در سال‌های اخیر بعنوان یک ماده مهم در بسیاری از صنایع، مانند الکترونیک نوری، حسگرها، محرک‌ها، تبدیل انرژی، پزشکی و اسپینترونیک^۱ مورد توجه بسیار قرار گرفته است [۱-۵]. اخیراً علاقه به مطالعه‌ی اکسیدروی با موفقیت تجاری افزوده-های الکترونیکی و الکترونیک نوری برپایه نیترا گالیم افزایش یافته است. برخی از ویژگی‌های مهم اکسیدروی مانند پهنی ممنوعه‌ی وسیع و مستقیم در دمای پایین و اتاق به ترتیب ۳/۴۴ eV و ۳/۳۷ eV، انرژی پیوند اکسایتون بزرگ ۰/۶۰ meV، لومینسنس قوی، ضریب نوری غیرخطی بزرگ، هدایت حرارتی زیاد می‌باشند که آن را از نیمه‌هادی‌ها و اکسیدهای فلزی دیگر متمایز می‌سازد [۶]. این ویژگی‌ها ارتباط نزدیکی با مقدار و نوع آرایش ذاتی و غیرذاتی در ساختار بلوری اکسیدروی دارند.

کنترل نقص‌ها و حامل‌های بار مرتبط با آنها، مهمترین نیاز در کاربردهای فراوان اکسیدروی و ویژگی‌های متنوع آن می‌باشد. نقص‌ها می‌توانند روی میزان و نوع آرایش، طول عمر حامل‌ها، بازده لومینسنس و همچنین مستقیماً در سازوکار نفوذ حامل‌ها

^۳ Exciton binding energy

^۴ Ionization

^۱ Spintronics

^۲ Bandgap

صورت گرفته است که در ادامه برخی از این روش ها بررسی می-گردند [۱۱-۱۳].

پذیرندهی اکسیدروی با ناخالصی آنتیموان، 0.15 eV محاسبه شده است [۲۷].

میان ناخالصی های پذیرنده که جایگزین اکسیژن در ساختار اکسیدروی می شوند نیتروژن در ایجاد هدایت نوع-p جایگاه ویژه ای دارد، چون اندازه اتمی و انرژی اوربیتال $2p$ آن به اکسیژن بسیار نزدیک است [۱۱، ۱۷-۱۴]. در اکسیدروی آلاینش شده با نیتروژن، نیتروژن جایگزین اکسیژن (No) سطحی پذیرنده با انرژی پیوند حفره 2.0 meV ایجاد می کند [۱۸، ۱۹]. اگرچه وجود نقص No در اکسیدروی نوع-p با ناخالصی نیتروژن بوسیلهی نتایج عملی و تئوری تایید می شود، اما دلیل اصلی هدایت نوع-p آن با تشکیل این نقص توصیف نمی شود. اخیراً با شبیه سازی اصول اولیه (*ab initio*) نشان داده شده است که ترکیب No-VZn مانند پذیرنده کم عمق با تراز انرژی 0.11 eV رفتار می کند. در واقع No-VZn از حالت دهندهی دوگانه ناپایدار NZn-Vo ایجاد می شود و عملکرد آلاینش نوع-p از جبران سازی پیوسته ی دهنده های ذاتی در امان است [۲۰]. در یک بیان، در بین ناخالصی های پذیرنده در اکسیدروی، فسفر می تواند حامل-های زیاد با ضریب تحرک قابل قبول (مقاومت ویژه پایین) را ایجاد نماید [۲۳-۲۱]. لیکن در بیانی دیگر، جایگزینی فسفر با اکسیژن در شبکه بلوری اکسیدروی، تراز پذیرنده عمیق با انرژی یونیزاسیون زیاد ایجاد می کند که اکسیدروی نوع-p با کیفیت بوسیلهی نقص Po را غیرممکن می سازد [۲۲]. بر اساس شبیه سازی اصول اولیه، ساختار الکترونیکی اکسیدروی با نقص های مختلف مرتبط با ناخالصی فسفر بررسی شده است [۲۱]. بر اساس کارهای تئوری و تجربی صورت گرفته، در بین انواع نقص ها، ترکیب PZn-2VZn بهترین نقص برای ایجاد تراز دهنده کم عمق در اکسیدروی با ناخالصی فسفر در نظر گرفته می شود [۱، ۲۱]. آرسنیک هم مانند فسفر، ناخالصی دهندهی مهمی با عدم تطابق زیاد در اندازه یونی در اکسیدروی می باشد. در اکسیدروی، جایگزینی As با O همانند جایگزینی N و P با O نیست، ترکیب ASZn-2VZn بعنوان نقص پذیرنده در اکسیدروی با ناخالصی آرسنیک معرفی شده است. به عبارت دیگر، آرسنیک ترجیح می دهد که جای روی در ساختار اکسیدروی قرار گرفته، پس از تحریک به دو تپی جای روی بچسبد و ترکیب ASZn-2VZn را تشکیل دهد [۲۴]. همچنین، بر اساس نتایج تجربی، انرژی یونیزاسیون تراز پذیرنده ایجاد شده در اکسیدروی با ناخالصی آرسنیک 0.14 eV است که با انرژی یونیزاسیون نقص ASZn-2VZn ، 0.15 eV بعنوان تراز پذیرندهی در اکسیدروی مطابقت دارد [۲۵، ۲۶]. یکی دیگر از ناخالصی های نوع-p در اکسیدروی، آنتیموان است. مکانیزم هدایت نوع-p در اکسیدروی با ناخالصی آنتیموان، به کمک تشکیل ترکیب پذیرنده SbZn-2VZn بیان می شود. بر اساس نتایج تجربی و تئوری انرژی یونیزاسیون تراز

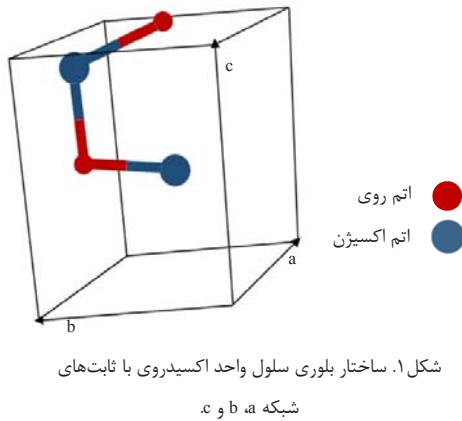
یکی دیگر از ناخالصی های نوع-p در اکسیدروی کربن می باشد. نقص های مرتبط با کربن در اکسیدروی، کربن بجای روی (CZn)، کربن بجای اکسیژن (Co)، کربن درون شکمی (Ci) و نقص مرکب از کربن-اکسیژن بجای روی (CZn-2O_i) در نظر گرفته شده اند. بر اساس نتایج محاسبات اصول اولیه، هدایت نوع-p در اکسیدروی با ناخالصی کربن ناشی از نقص مرکب CZn-2O_i با تراز 0.05 eV می باشد [۲۸].

بر اساس نتایج تئوری، عموماً در نیمه هادی های اکسیدی، جایگزینی ناخالصی ها با کاتیون در مقایسه با آنیون ترازهای پذیرندهی کم عمق تری ایجاد می کند. بنابراین، در بین ناخالصی های پذیرنده در اکسیدروی نوع-p، گروه IA مثل Li ، Na و K تراز پذیرندهی کم عمق تری را بوجود می آورند [۳۳-۲۹]. عناصر گروه- IA ، نقش ناخالصی های دهنده درون شکمی و پذیرنده جایگزینی را در اکسیدروی ایفا می کنند. بازه آلاینش نوع-p با ناخالصی گروه IA ، به دلیل جبران سازی نقص های درون شکمی محدود است. تراز انرژی نسبت به لبه ی باند ظرفیت برای LiZn ، NaZn و KZn به ترتیب 0.09 eV ، 0.17 eV و 0.32 eV می باشد [۱۰].

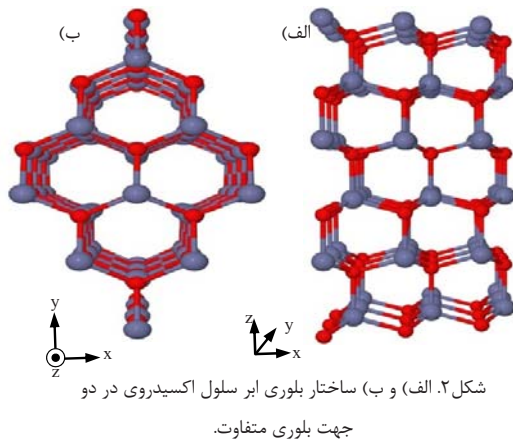
برخلاف گروه- IA ، در بلور اکسیدروی عناصر گروه- IB انرژی تشکیل نقص های درون شکمی زیادی دارند. این امر منجر به کاهش قابل توجهی در جبران سازی حامل های نوع-p می گردد. در نتیجه، عناصر گروه- IB در مقایسه با گروه- IA ناخالصی مناسب تری برای ایجاد اکسیدروی نوع-p می باشند [۳۴، ۳۵]. انرژی یونیزاسیون AgZn و No در اکسیدروی قابل مقایسه با یکدیگر هستند. در اکسیدروی نوع-p با ناخالصی نیتروژن، در شرایط اکسند، نقص دهندهی Vo هدایت نوع-p اکسیدروی را تقلیل می دهد [۸، ۳۴]. در اکسیدروی آلاینش شده با Ag ، Ag جایگزین روی می شود و لایه اکسیدروی نوع-p در شرایط احیایی ایجاد می کند. این شرایط ایجاد نقص های دهنده Vo را کاهش داده و هدایت نوع-p را بهبود می بخشد. علاوه بر این، نقص Ag_i به دلیل انرژی تشکیل زیاد به سختی ایجاد می شود [۸]. در نتیجه، نقره نسبت به نیتروژن و سایر عناصر گروه- V کاندید مناسبتری برای ایجاد اکسیدروی نوع-p است. با توجه به مطالب فوق، موضوع اکسیدروی نوع-p با ناخالصی گروه- IB بویژه نقره نیازمند مطالعات تجربی و تئوری بیشتری است.

در این کار، از روش شبیه سازی اصول اولیه بر پایه محاسبه ی تابع چگالی الکترونی برای سیستم بس ذره ای جهت بررسی خواص ساختاری و الکترونیکی اکسیدروی با نقص های نقطه ای ذاتی و

O-Zn-O زاویه $99/1^\circ$ ، طول پیوند Zn-O $c=2.0/\text{Å}$ و زاویه Zn-O-Zn $107/80^\circ$ را در حالت کمینه‌ی انرژی بدست می‌دهد که تطابق خوبی با مقادیر تجربی دارند [37]. ساختار بلوری سلول واحد اکسیدروی با پارامترهای بهینه در شکل ۱ نشان داده شده است. تمام محاسبات بعدی بر پایه سلول واحد اکسیدروی با پارامترهای بهینه انجام خواهد شد.



با گسترش سلول واحد اکسیدروی در جهت‌های x، y و z دستگاه مختصات، ابر سلول اکسیدروی ایجاد می‌شود. در این کار ابر سلول اکسیدروی با گسترش $3 \times 3 \times 3$ سلول واحد آن در سه جهت دستگاه مختصات کارترین بدست می‌آید که دارای ۱۰۸ اتم روی و اکسیژن است. برای کاهش برهم‌کنش نقص‌ها بر روی هم در شرایط مرزی دوره‌ای در محاسبات از این ابعاد ابر سلول استفاده شده است. شکل ۲ ابر سلول اکسیدروی واهلش شده را در دو جهت بلوری متفاوت نشان می‌دهد. پارامترهای شبکه ابر سلول همان پارامترهای سلول واحد بهینه شده است.



ناشی از ناخالصی Ag استفاده شده است. ابتدا، نقش ناخالصی-های ذاتی اکسیدروی مثل تهی جای اکسیژن V_O و تهی جای روی V_{Zn} بعنوان عامل کاهنده یا فزاینده‌ی حامل‌های نوع-p بررسی می‌شود. سپس، شرایط دستیابی به اکسیدروی نوع-p با ناخالصی نقره، انرژی تشکیل و خواص الکترونیکی نقص‌های مرتبط با این ناخالصی مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

شبه‌سازی

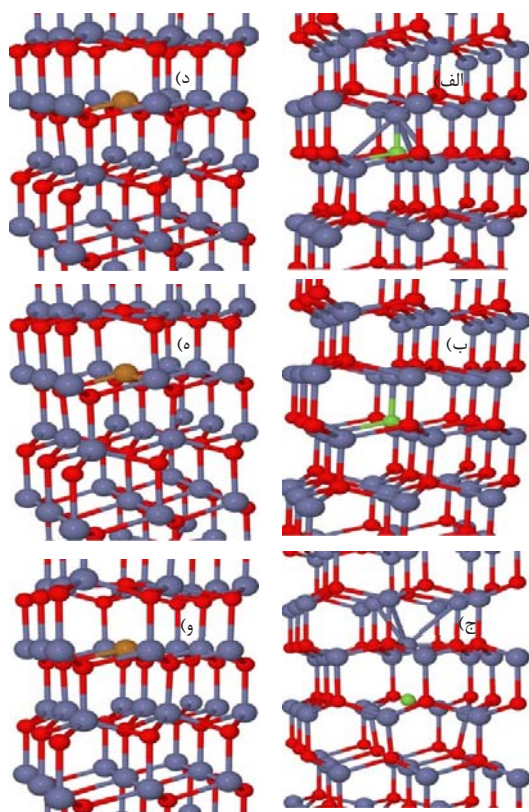
در تحقیق پیش‌رو از شبه‌سازی اصول اولیه، به روش پیاده‌سازی Density Functional Theory (DFT) با تقریب Local Density Approximation (LDA) و بسته‌ی نرم‌افزاری Siesta استفاده شده است [36]. برای در نظر نگرفتن الکترون‌های نزدیک به هسته اتم‌ها از تقریب شبه پتانسیل‌هایی Pseudopotential استفاده می‌شود در نتیجه اوربیتال‌های $3d^{10}4s^2$ را برای اتم Zn، اوربیتال‌های $2s^22p^4$ را برای اتم O و اوربیتال‌های $4d^{10}5s^1$ را برای اتم Ag در نظر گرفته می‌شوند. مختصات اتمی در ساختار ایده‌ال و دارای نقص واهلش شده تا زمانیکه بیشینه‌ی نیروی وارد شده به هر اتم کمتر از $0.04 \text{ eV/\text{Å}}$ گردد. پارامترهای مهم استفاده شده به عنوان ورودی در کد Siesta در جدول ۱ آمده است. علیرغم وجود خطای سیستماتیک در تقریب LDA در محاسبه شکاف باند نیمه‌هادی‌ها، این تقریب بصورت گسترده‌ای برای بررسی نقص‌های شبکه و ناخالصی‌ها مورد استفاده قرار گرفته و نتایج پس از انجام اصلاحاتی از نظر کمی و کیفی قابل اطمینان خواهند بود.

جدول ۱. پارامترهای مهم بکار رفته در فایل ورودی نرم افزار Siesta.

| Structure | Number of atom | k-point | Cutoff energy (Ry) | Basis set |
|-----------|----------------|-----------------------|--------------------|-----------|
| Unit cell | 4 | $6 \times 6 \times 4$ | 150 | DZP |
| Supercell | 108 | $2 \times 2 \times 1$ | 150 | DZP |

نتایج و بحث

سلول واحد اکسیدروی با ثابت‌های شبکه‌ی $a=b=2.2/3 \text{ \AA}$ و $c=5/20 \text{ \AA}$ بعنوان مرجع محاسبات در نظر گرفته شده است [1]. شروع محاسبات با مقادیر بالا برای ساخت سلول واحد اکسیدروی صورت گرفته و سپس برای اطمینان از کمینه بودن انرژی سلول واحد عمل واهلش بصورت کامل انجام شده تا ساختار متناظر با کمینه‌ی انرژی بدست آید. نتایج محاسبات مقادیر $a=b=2.9/3 \text{ \AA}$

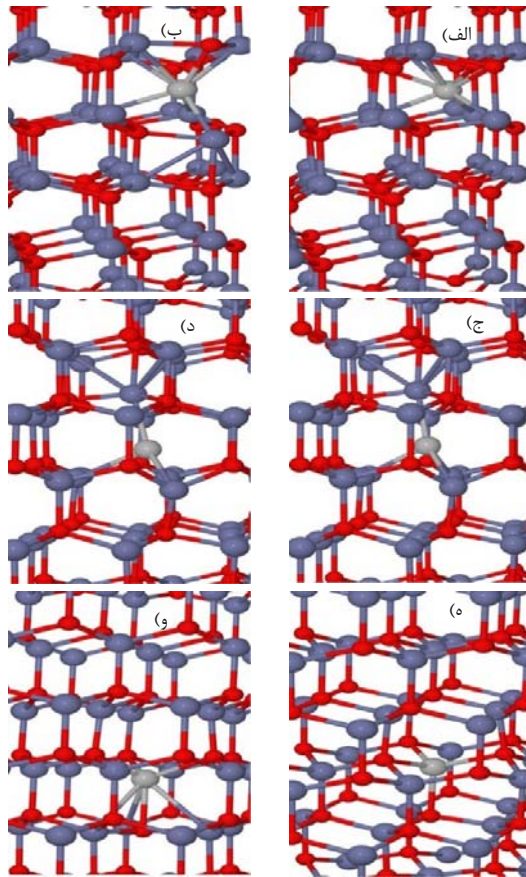


شکل ۳. ساختار بلوری ابر سلول اکسیدروی با نقص های الف) V_{Zn} حالت خنثی، ب) V_{Zn}^{+} ، ج) V_{Zn}^{2+} ، د) V_{Zn}^{-} حالت خنثی، ه) V_{Zn}^{-} و و) V_{Zn}^{2-} ، V_{Zn} و V_{Zn}^{+} با اتم های سبز و قهوه ای نشان داده شدند.

جدول ۲. تاثیر نقص های V_{Zn} و V_O روی طول و زاویه پیوند اولین دومین همسایه نقص در ساختار بلوری ابر سلول اکسیدروی.

| نقص | طول پیوند Zn-O اولین همسایه (Å) | طول پیوند Zn-O دومین همسایه (Å) | زاویه Zn-O-Zn اولین همسایه (°) | زاویه Zn-O-Zn دومین همسایه (°) |
|---------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| V_O | ۲/۰۲۲۵ | ۲/۰۰۹۲ | ۱۱۴/۰۵ | ۱۰۹/۱۰ |
| V_O^{+} | ۱/۹۶۳۰ | ۲/۰۱۶۵ | ۱۰۷/۳۵ | ۱۰۷/۷۵ |
| V_O^{2+} | ۱/۹۲۵۲ | ۲/۰۲۳۲ | ۹۷/۰۰ | ۱۰۵/۳۰ |
| V_{Zn} | ۱/۹۲۹۷ | ۲/۰۰۹۵ | ۱۰۳/۰۵ | ۱۰۸/۹۵ |
| V_{Zn}^{+} | ۱/۹۲۹۲ | ۲/۰۱۶۲ | ۹۹/۸۵ | ۱۰۸/۹۰ |
| V_{Zn}^{2-} | ۱/۹۲۶۰ | ۲/۰۱۶۲ | ۹۹/۳۰ | ۱۰۸/۳۰ |

نقص های ذاتی مهم در اکسیدروی تهی جای اکسیژن V_O و تهی جای روی V_{Zn} می باشد. وجود V_{Zn} و V_O در ساختار اکسیدروی ایده آل، بترتیب حامل های نوع-n و حامل های نوع-p ایجاد می کنند [۱، ۳۸]. اکسیدروی موجود در طبیعت با توجه به نوع سنتز، دارای نسبت استوکیومتری اکسیژن و روی برابر نمی باشد و تعدادی اکسیژن کمتری دارد. در نتیجه اکسیدروی به دلیل وجود نقص V_O یک نیمه هادی نوع-n می باشد. در مطالعه ای ناخالصی های نوع-p در اکسیدروی آگاهی کامل از نقص های ذاتی بویژه V_{Zn} و V_O ضروری می باشد [۱، ۳۸]. به همین دلیل در ادامه نقص های ذاتی V_{Zn} و V_O در حالت های خنثی و باردار مورد بررسی قرار می گیرند. شکل ۳ نقص های V_{Zn} و V_O را در حالت خنثی و باردار نشان می دهد. در جدول ۲ تاثیر نقص های V_O و V_{Zn} روی طول و زاویه پیوندها ساختار بلوری ابر سلول اکسیدروی محاسبه شده است. طول پیوند Zn-O و زاویه پیوند Zn-O-Zn در مجاورت اولین همسایه نقص شدیداً از حالت ایده آل فاصله دارد، اما در مجاورت دومین همسایه نقص به حالت ایده آل نزدیک تر می شوند [۳۷]. این نقص ها بصورت محلی ساختار را دچار تنش می کنند.



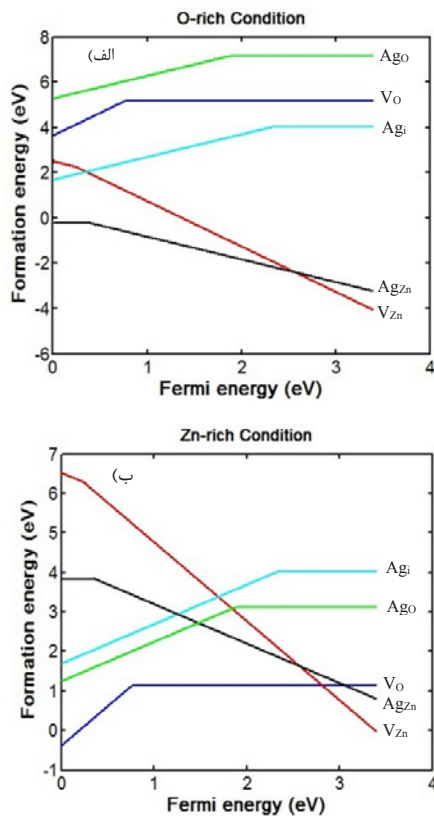
شکل ۴. ساختار بلوری ابر سلول اکسیدروی با نقص‌های ناخالصی نقره (الف) Ag_i در حالت خنثی، (ب) Ag_i^{1+} ، (ج) Ag_o در حالت خنثی، (د) Ag_o^{1+} ، (ه) Ag_{zn} در حالت خنثی و (و) Ag_{zn}^{-} (اتم نقره به رنگ طوسی نشان داده شده است)

جدول ۳. تاثیر نقص‌های Ag_i ، Ag_o و Ag_{zn} روی طول و زاویه پیوند اولین و دومین همسایه نقص در ساختار بلوری ابر سلول اکسیدروی.

| نقص | طول پیوند Zn-O اولین همسایه (Å) | طول پیوند Zn-O دومین همسایه (Å) | زاویه Zn-O-Zn اولین همسایه (°) | زاویه Zn-O-Zn دومین همسایه (°) |
|---------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Ag_i | ۱/۹۷۸۵ | ۱/۹۹۲۵ | ۱۰۵/۶۵ | ۱۰۷/۷۵ |
| Ag_i^{1+} | ۱/۹۷۵۸ | ۲/۰۰۱۲ | ۱۰۴/۶۰ | ۱۰۸/۳۵ |
| Ag_o | ۲/۰۰۶۰ | ۲/۰۲۴۳ | ۸۹/۸۵ | ۱۰۳/۳۰ |
| Ag_o^{1+} | ۲/۰۰۶۰ | ۲/۰۲۱۵ | ۸۹/۹۵ | ۱۰۳/۵۰ |
| Ag_{zn} | ۱/۹۷۰۰ | ۱/۹۹۶۳ | ۱۰۷/۹۰ | ۱۰۹/۶۰ |
| Ag_{zn}^{-} | ۱/۹۵۲۸ | ۲/۰۱۳۵ | ۱۰۷/۹۵ | ۱۰۹/۶۰ |

باتوجه به مطالب بیان شده، نقره بعنوان یکی از ناخالصی‌های پذیرنده‌ی مهم گروه-IB در اکسیدروی تلقی می‌شود [۸، ۳۴، ۳۵]. سه حالت برای اشغال اتم نقره در ساختار اکسیدروی می‌توان در نظر گرفت. اول اینکه ناخالصی نقره اضافه شده جای اتم روی در ساختار بنشیند؛ دوم اینکه ناخالصی نقره اضافه شده جای اتم اکسیژن را اشغال کند؛ و سوم اینکه ناخالصی نقره بعنوان اتم درون شکمی در ساختار ظاهر شود. به ترتیب این سه نوع نقص بصورت Ag_o ، Ag_i و Ag_{zn} نام گذاری می‌شود. شعاع یونی Ag^{1+} ، Zn^{1+} و O^{2-} بترتیب ۰.۷۴ Å، ۰.۲۶ Å و ۰.۲۴ Å می‌باشد [۱]. با توجه شعاع یونی بزرگ اتم نقره و اختلاف زیاد آن با اتم روی، با قرار گرفتن آن در شبکه‌ی بلوری و تشکیل نقص، ساختار را دچار تنش خواهد کرد. در ادامه تاثیر سه نوع نقص مربوط به ناخالصی نقره روی ساختار بلوری اکسیدروی بررسی می‌شود. شکل ۴ ساختار ابر سلول اکسیدروی با نقص‌های Ag_i ، Ag_o و Ag_{zn} در حالت خنثی و باردار را نشان می‌دهد. در جدول ۳ تاثیر نقص‌های Ag_i ، Ag_o و Ag_{zn} روی پارامترهای ساختاری اکسیدروی مثل طول و زاویه پیوندها محاسبه شده است. طول پیوند Zn-O و زاویه پیوند Zn-O-Zn در مجاورت اولین همسایه نقص شدیداً از حات ایده‌ال فاصله دارد، اما در مجاورت دومین همسایه نقص به حالت ایده‌ال نزدیک می‌شود [۳۷]. این نقص‌ها بصورت محلی ساختار اطراف خود را دچار تنش می‌کنند.

برای ساخت اکسیدروی نوع-p مناسب می باشد. در شرایط Zn-rich انرژی تشکیل نقص های Ag_i ، Ag_o و Ag_{Zn} به ترتیب کمترین تا بیشترین انرژی را دارند. در شرایط Zn-rich نقصی که حامل های نوع-p ایجاد کند وجود ندارد. با توجه به نمودار انرژی تشکیل نقص ها، شرایط Zn-rich نقص V_o کمترین انرژی و حامل های نوع-n ایجاد می کند. همچنین شرایط O-rich نقص های V_{Zn} و Ag_{Zn} کمترین انرژی تشکیل را دارند و این شرایط برای ایجاد ZnO نوع-p مستعد است.



شکل ۵. انرژی تشکیل نقص های Ag_i ، Ag_o ، V_{Zn} ، V_o و Ag_{Zn} در ساختار بلوری ابر سلول اکسیدروی بر حسب انرژی فرمی را نشان داده شده است.

در ادامه تراز انرژی ایجاد شده توسط نقص های ذاتی V_o و V_{Zn} در پهنه ای ممنوعه ای اکسیدروی بررسی می شود. تراز انرژی نقص های ذاتی V_o و V_{Zn} در پهنه ای ممنوعه ای اکسیدروی محاسبه شده اند. نقص V_o تراز انرژی در 0.16 eV زیر پهنه ای هدایت ایجاد می کند که نقش تراز دهنده را ایفا می کند. نقص V_{Zn} تراز انرژی در 0.20 eV در بالای پهنه ای ظرفیت ایجاد می کند که نقش تراز پذیرنده را ایفا می کند. با توجه به این نتایج،

انرژی لازم برای ایجاد یک نقص در ساختار ماده را انرژی تشکیل آن نقص می نامند. انرژی تشکیل هر کدام از نقص ها از رابطه زیر محاسبه می شود [۳۸]:

$$E_{Formation} = E_{Total}^{Defect} - [E_{Total}^{Perfect} \pm \sum_i \mu_i] + q(E_v + E_f) \quad (1)$$

که $E_{Total}^{Perfect}$ و E_{Total}^{Defect} به ترتیب انرژی کل شبکه با نقص و بدون نقص، μ_i پتانسیل شیمیایی اتم اضافه شده یا اتم برداشته شده، q بار شبکه، E_f تراز فرمی، E_v انرژی لبه ی پهنه ای ظرفیت است. بهر میزان انرژی تشکیل یک نقص کمتر باشد احتمال ایجاد آن بیشتر است. پتانسیل های شیمیایی به شرایط رشد تجربی بستگی دارد که می تواند Zn-rich، O-rich یا بین این دو محدوده باشد [۳۸].

پتانسیل های شیمیایی اتم ها با توجه به اینکه در فاز فلزی یا گازی باشند در دو شرط Zn-rich و O-rich محاسبه می شود [۱]. در نتیجه انرژی تشکیل نقص های ذاتی V_o و V_{Zn} در دو شرایط Zn-rich و O-rich محاسبه و در شکل ۵ نشان داده شده است. در شرایط O-rich انرژی تشکیل V_o زیاد و احتمال ایجاد آن از لحاظ ترمودینامیکی پایین است. از طرف دیگر، در شرایط Zn-rich انرژی تشکیل V_o کم و احتمال ایجاد آن از لحاظ ترمودینامیکی بالا است. از آنجاییکه نقص V_o در ساختار اکسیدروی حامل های نوع-n ایجاد می کند، کم بودن این نوع نقص به ایجاد اکسیدروی نوع-p کمک می کند. در شرایط O-rich انرژی تشکیل V_{Zn} کم و احتمال ایجاد آن از لحاظ ترمودینامیکی بالا است. از طرف دیگر، در شرایط Zn-rich انرژی تشکیل V_{Zn} زیاد و احتمال ایجاد آن از لحاظ ترمودینامیکی کم است. V_{Zn} عامل ایجاد حفره در ساختار اکسیدروی است و در شرایط O-rich بیشترین احتمال وقوع را دارد. با توجه به انرژی تشکیل زیاد و کم نقص های V_o و V_{Zn} در شرایط O-rich، این شرایط رشد برای دستیابی به اکسیدروی نوع-p مناسب می باشد.

شکل ۵ انرژی تشکیل نقص های Ag_i ، Ag_o ، Ag_{Zn} را در شرایط Zn-rich و O-rich نشان می دهد. در شرایط O-rich انرژی تشکیل نقص های Ag_i ، Ag_o و Ag_{Zn} به ترتیب کمترین تا بیشترین انرژی را دارند. از آنجاییکه نقص Ag_{Zn} حامل های نوع-p در اکسیدروی ایجاد می کند، در نتیجه شرایط رشد O-rich

مراجع

- [1] J. C. Fan, K. Srekanth, Z. Xie, S. Chang, and K. V. Rao, "p-Type ZnO materials: theory, growth, properties and devices," *Progress in Materials Science*, vol. 58, pp. 874-985, 2013.
- [2] V. Cauda, D. Pugliese, N. Garino, A. Sacco, S. Bianco, F. Bella, *et al.*, "Multi-functional energy conversion and storage electrodes using flower-like Zinc oxide nanostructures," *Energy*, vol. 65, pp. 639-646, 2014.
- [3] D. Gautam, M. Engenhorst, C. Schilling, G. Schierning, R. Schmechel, and M. Winterer, "Thermoelectric properties of pulsed current sintered nanocrystalline Al-doped ZnO by chemical vapour synthesis," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 189-197, 2015.
- [4] J. Guo, J. Zhang, M. Zhu, D. Ju, H. Xu, and B. Cao, "High-performance gas sensor based on ZnO nanowires functionalized by Au nanoparticles," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 199, pp. 339-345, 2014.
- [5] S. Sinha, M. Singh, and R. Singh, "ZnO based diluted magnetic semiconductors for spintronic device applications: a review," *Int. J. Emerg. Res. Manag. Technol*, vol. 4, pp. 16-20, 2015.
- [6] A. Janotti and C. G. Van de Walle, "Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor," *Reports on progress in physics*, vol. 72, p. 126501, 2009.
- [7] F. Tuomisto, V. Ranki, K. Saarinen, and D. C. Look, "Evidence of the Zn vacancy acting as the dominant acceptor in n-type ZnO," *Physical Review Letters*, vol. 91, p. 205502, 2003.
- [8] Y. Yan and S. H. Wei, "Doping asymmetry in wide-bandgap semiconductors: Origins and solutions," *physica status solidi (b)*, vol. 245, pp. 641-652, 2008.
- [9] S. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, "Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO," *Physical Review B*, vol. 63, p. 075205, 2001.
- [10] C. Park, S. Zhang, and S.-H. Wei, "Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The

یکی از منابع ایجاد اکسیدروی نوع-n تهی جای اکسیژن است که تراز دهنده‌ی نزدیک لبه‌ی باند هدایت ایجاد می‌کند. تهی جای اکسیژن عامل کاهشدهنده‌ی حامل‌های نوع-p است، در شرایط O-rich این نقص به حداقل می‌رسد و برای ایجاد اکسیدروی نوع-p مناسب است.

تراز انرژی نقص‌های Ag_i و Ag_{Zn} در پهنه‌ی ممنوعه‌ی اکسیدروی محاسبه شده‌اند. نقص Ag_i تراز انرژی در 0.156 eV زیر پهنه‌ی هدایت ایجاد می‌کند که نقش تراز دهنده را ایفا می‌کند. نقص Ag_{Zn} تراز انرژی در 0.14 eV در بالای پهنه‌ی ظرفیت ایجاد می‌کند که نقش تراز پذیرنده را ایفا می‌کند. در شرایط O-rich نقص دارای کمینه‌ی انرژی تشکیل و تراز دهنده‌ای در بالای پهنه‌ی ظرفیت ایجاد می‌کند. نقص V_{Zn} نیز در شرایط O-rich دارای انرژی تشکیل کم است. این نقص حامل‌های نوع-p ایجاد می‌کند و کاملاً با نقص Ag_{Zn} همسو می‌باشد. اکسیدروی رشد داده شده خالص دارای هدایت نوع-n است. اکسیدروی آلاش شده با نقره در شرایط رشد O-rich تحت فشار اکسیژن می‌تواند هدایت نوع-p از خود نشان دهد.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، ویژگی‌های ساختاری و الکترونیکی اکسیدروی ناخالصی‌های ذاتی به همراه ناخالصی Ag را به روش DFT مورد بررسی قرار داده‌ایم. نتیجه‌ی محاسبات نشان داد که نقص‌های ذاتی V_{Zn} و V_O بعنوان مهمترین نقص‌های ذاتی، فضای اطراف خود را دچار تنش کرده و بترتیب نقص‌هایی از نوع-n و نوع-p با ترازهای انرژی 0.16 eV و 0.20 eV ایجاد می‌کنند. برای ناخالصی Ag در ساختار اکسیدروی سه حالت Ag_i ، Ag_O و Ag_{Zn} در نظر گرفته شد. ناخالصی نقره، به دلیل شعاع یونی بزرگ، ساختار اطراف نقص را دچار تنش می‌کند. محاسبه‌ی انرژی تشکیل نقص‌ها مشخص می‌کند که نقص Ag_{Zn} در ملاء اکسیژن، دارای کمترین انرژی تشکیل است، در حالیکه نقص V_O به دلیل انرژی تشکیل بالا خود احتمال رخ داد بسیار پایینی دارد. تراز انرژی نقص‌های Ag_i و Ag_{Zn} به ترتیب 0.156 eV زیر نوار هدایت و 0.14 eV بالای نوار ظرفیت محاسبه شد و بر این اساس نتیجه گرفتیم که تشکیل تراز پذیرنده‌ی Ag_{Zn} در پهنه ممنوعه‌ی اکسیدروی می‌تواند منجر به آلاش اکسیدروی بصورت p شود.

- [21] W.-J. Lee, J. Kang, and K. Chang, "Defect properties and p-type doping efficiency in phosphorus-doped ZnO," *Physical Review B*, vol. 73, p. 024117, 2006.
- [22] M.-S. Oh, D.-K. Hwang, Y.-S. Choi, J.-W. Kang, S.-J. Park, C.-S. Hwang, *et al.*, "Microstructural properties of phosphorus-doped p-type ZnO grown by radio-frequency magnetron sputtering," *Applied physics letters*, vol. 93, p. 111905, 2008.
- [23] P. Li, S.-H. Deng, and J. Huang, "First-principles studies on the dominant acceptor and the activation mechanism of phosphorus-doped ZnO," *Applied Physics Letters*, vol. 99, p. 111902, 2011.
- [24] S. Limpijumng, S. Zhang, S.-H. Wei, and C. Park, "Doping by large-size-mismatched impurities: the microscopic origin of arsenic-or antimony-doped p-type zinc oxide," *Physical review letters*, vol. 92, p. 155504, 2004.
- [25] J. Fan, C. Zhu, S. Fung, Y. Zhong, K. Wong, Z. Xie, *et al.*, "Arsenic doped p-type zinc oxide films grown by radio frequency magnetron sputtering," *Journal of applied physics*, vol. 106, p. 073709, 2009.
- [26] H. S. Kang, G. H. Kim, D. L. Kim, H. W. Chang, B. D. Ahn, and S. Y. Lee, "Investigation on the p-type formation mechanism of arsenic doped p-type ZnO thin film," *Applied physics letters*, vol. 89, p. 181103, 2006.
- [27] U. Wahl, E. Rita, J. Correia, A. Marques, E. Alves, J. Soares, *et al.*, "Direct evidence for As as a Zn-site impurity in ZnO," *Physical review letters*, vol. 95, p. 215503, 2005.
- [28] S. Tan, X. Sun, Z. Yu, P. Wu, G. Lo, and D. Kwong, "p-type conduction in unintentional carbon-doped ZnO thin films," *Applied physics letters*, vol. 91, p. 072101, 2007.
- [29] E.-C. Lee and K. Chang, "Possible p-type doping with group-I elements in ZnO," *Physical Review B*, vol. 70, p. 115210, 2004.
- [30] M. Wardle, J. Goss, and P. Briddon, "Theory of Li in ZnO: A limitation for Li-based p-type doping," *Physical Review B*, vol. 71, p. 155205, 2005.
- [31] X. Tang, X. Cheng, D. Wagner, H. Lü, and Q. Zhang, "The origin of p-type conduction impurity perspective," *Physical Review B*, vol. 66, p. 073202, 2002.
- [11] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of applied physics*, vol. 98, p. 11, 2005.
- [12] H. Morkoç, *Handbook of nitride semiconductors and devices, Materials Properties, Physics and Growth* vol. 1: John Wiley & Sons, 2009.
- [13] C. Jagadish and S. J. Pearton, *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*: Elsevier, 2011.
- [14] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, *et al.*, "Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO," *Nature materials*, vol. 4, pp. 42-46, 2005.
- [15] Y. Yan, S. Zhang, and S. Pantelides, "Control of doping by impurity chemical potentials: predictions for p-type ZnO," *Physical Review Letters*, vol. 86, p. 5723, 2001.
- [16] P. Li, S. Deng, G. Liu, and K. Hou, "Comprehensive investigations on the feasibility of nitrogen as a p-type dopant in ZnO," *Chemical Physics Letters*, vol. 543, pp. 92-95, 2012.
- [17] N. P. Herring, L. S. Panchakarla, and M. S. El-Shall, "P-type nitrogen-doped ZnO nanostructures with controlled shape and doping level by facile microwave synthesis," *Langmuir*, vol. 30, pp. 2230-2240, 2014.
- [18] M. McCluskey and S. Jokela, "Defects in zno," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, p. 10, 2009.
- [19] L. Wang and N. Giles, "Determination of the ionization energy of nitrogen acceptors in zinc oxide using photoluminescence spectroscopy," *Applied physics letters*, vol. 84, pp. 3049-3051, 2004.
- [20] L. Liu, J. Xu, D. Wang, M. Jiang, S. Wang, B. Li, *et al.*, "p-Type conductivity in n-doped ZnO: the role of the N Zn- V O complex," *Physical Review Letters*, vol. 108, p. 215501, 2012.

- [37] H. Sowa and H. Ahsbahs, "High-pressure X-ray investigation of zincite ZnO single crystals using diamond anvils with an improved shape," *Journal of applied crystallography*, vol. 39, pp. 169-175, 2006.
- [38] A. Janotti and C. G. Van de Walle, "New insights into the role of native point defects in ZnO," *Journal of Crystal Growth*, vol. 287, pp. 58-65, 2006.
- [39] H. Sowa and H. Ahsbahs, "High-pressure X-ray investigation of zincite ZnO single crystals using diamond anvils with an improved shape," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, p. 013711, 2011.
- [32] Y. Zeng, Z. Ye, W. Xu, D. Li, J. Lu, L. Zhu, *et al.*, "Dopant source choice for formation of p-type ZnO: Li acceptor," *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 062107, 2006.
- [33] E.-C. Lee and K. Chang, "P-type doping with group-I elements and hydrogenation effect in ZnO," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 376, pp. 707-710, 2006.
- [34] Y. Yan, M. Al-Jassim, and S.-H. Wei, "Doping of ZnO by group-IB elements," *Applied physics letters*, vol. 89, p. 181912, 2006.
- [35] O. Volnianska, P. Boguslawski, J. Kaczkowski, P. Jakubas, A. Jezierski, and E. Kaminska, "Theory of doping properties of Ag acceptors in ZnO," *Physical Review B*, vol. 80, p. 245212, 2009.
- [36] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, *et al.*, "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 2745, 2002.

