تاثیرحالت‌های مختلف ناخالصی هیدروژن بر خواص الکترونی و ساختاری اکسیدروی

بوستان افروز فهیمه[۱]؛ جعفرتفرشی، مجید[۱]؛ محمدی زاده، محمدرضا[۲]؛ فضلی، مصطفی[۳]

[۱]آزمایشگاه پژوهشی رشد بلور، دانشکده فیزیک دانشگاه سمنان، سمنان

[۲]آزمایشگاه پژوهشی ابررسانایی، دانشکده فیزیک دانشگاه تهران، انتهای خیابان کارگر شمالی، تهران

[۳]دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان

چکیده

تاثیر حالت‌های مختلف ناخالصی هیدروژن بین جایگاهی (H_i)، در جایگاه اکسیژن (H_O) و H_O+H_i بر خواص ساختاری و الکترونی اکسیدروی، در غلظت‌های مختلف ۰/۱۲۵، ۰/۰۲۰ و ۰/۶۲۵ nH/nZn با استفاده از نظریه تابعی چگالی (GGA+U) بررسی گردید. محاسبات نشان دادند که H_O پایدارترین حالت بوده و بیشترین تاثیر را در همه‌ی غلظت‌ها در افزایش شکاف نواری دارد. بر اساس آنالیز بیدر(Bader) در حالت آلایش ZnO با H_O، یون H^- در تهی‌جای اکسیژن، V_O^{+2} قرار گرفته و در حالت ترکیب H_O+H_i، یک مولکول H_2 در V_O^{+2} گیرمی‌افتد. بنابراین به نظر می‌رسد ترکیب H_O+H_i مدل مناسبی برای اکسیدروی آلاییده با مولکول H_2 در دماهای بالا باشد. درنهایت می‌توان نتیجه گرفت H_O منبع اصلی رسانندگی نوع n بوده و H_i نقش برجسته‌ای در رسانندگی ندارد. رشد نمونه‌های آلاییده با هیدروژن در اتمسفر بدون اکسیژن، منجر به تهیه نمونه‌های بهتری برای بکارگیری اکسیدهای هادی شفاف خواهد شد.

Effect of different hydrogen dopant states on electronic and structural properties of ZnO

Bustan Afruz, Fahime[1]; Jafar Tafreshi, Majid[1]; Mohammadizadeh, Mohammad Reza[2]; Fazli, Mostafa[3]

[1]*Crystal Growth Research Laboratory, Department of Physics, University of Semnan, Semnan*

[2]*Super Conductivity Research Laboratory (SRL), Department of Physics, University of Tehran, Tehran,*

[3]*Department of Chemistry, University of Semnan, Semnan*

Abstract

The effect of different states including, interstitial and substitutional (for oxygen) position (H_i, H_O) and H_O+H_i complex on structural and electronic properties of hydrogen doped ZnO for 0.020, 0.0625 and 0.125 nH/nZn concentrations has been studied using density functional theory (GGA+U) calculations. Results have been compared with other available experimental data for these defects. Calculations show that H_O is the most stable states and it has the most effect on increase band gap of ZnO in all concentrations. Based on Bader analysis H^- ion locates at V_O^{+2} in H_O state and H_O+H_i state is a H_2 molecule trapped in V_O^{+2}. So, it seems that H_O+H_i complex is an appropriate model for H_2 molecule doped at high temperature. Finally, it can result that H_O is robust source for n-type conductivity while H_i has not prominent role. Growth of H-doped ZnO in oxygen poor atmosphere leads to the production of better samples for transparent conducting oxide (TCO) applications.

PACS No.71, 15

مقدمه

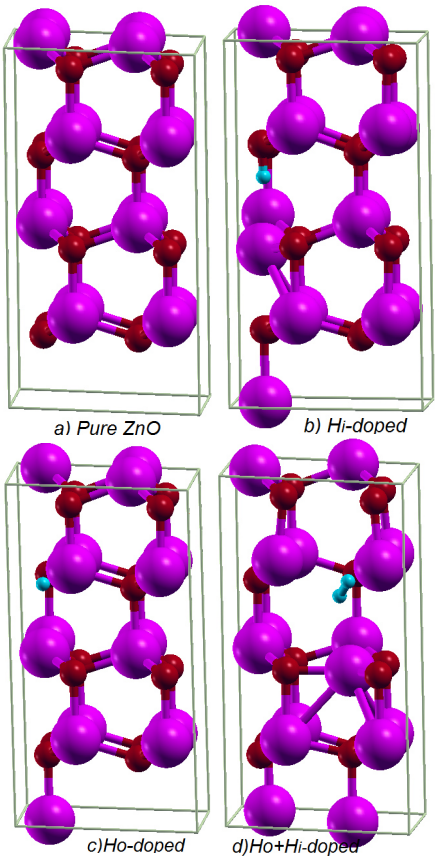
نیمرساناهای بر پایه‌ی اکسیدروی به دلیل شکاف نواری پهن (۳/۳۷eV)، مقاومت الکتریکی پایین و شفافیت نوری تحت نور مرئی قابلیت کاربرد در اکسیدهای هادی شفاف (TCO) را دارند[۱]. مقالات مختلف تجربی مشاهده کرده‌اند که با آلایش هیدروژن در اکسیدروی مقاومت الکتریکی کاهش یافته و شفافیت آن افزایش می‌یابد. آنها گزارش کرده‌اند که با افزایش غلظت هیدروژن، شکاف نواری اکسیدروی بیشتر شده و در غلظت بهینه، حدود$10^{20}cm^{-3}$ کمترین مقاومت (از مرتبه 10^{-4} Ω.cm) و بیشینه-ی تحرک پذیری (۳۹ $cm^2/v\ s$) مشاهده می‌شود[٤-۲]. مقالات

نظری دو نوع هیدروژن بین‌جایگاهی (H_i) و جایگاهی (H_O) را برای آلایش هیدروژن در اکسیدروی پیشنهاد داده و بیان کرده‌اند که هر دوی آنها، تنها در بار ۱+ پایدارند و ممکن است مسئول رسانندگی نوع n در نمونه‌های اکسیدروی آلائیده با هیدروژن باشند[۵ و۶]. مطالعات تجربی وجود هر دو نوع H_O و H_i را بعد از ساخت، با استفاده از طیف‌سنجی رامان و فوتولومینسس تایید کرده‌اند[۷]. با انجام فرایند بازپخت، در دماهای بالاتر از ۲۰۰°C، H_i ناپدید می‌شود اما در دمای بالاتر از ۳۰۰°C دوباره علائم مربوط به H_i ظاهر شده و تا دمای حدود ۷۵۰°C قله‌های مربوط به H_O و H_i پایدارند[۸]. محققان معتقدند که در دمای بالاتر از ۳۰۰°C، H_i به مولکول H_2 تبدیل شده و همه‌ی هیدروژن‌ها در دماهای بالا به صورت H_O و H_2 هستند[۷]. ویدیا و همکارانش[۹] اخیراً ترکیب H_O+H_i را درنظرگرفته‌اند که انرژی تشکیل آن از مولکول H_2 در جایگاهای مختلف کمتر و فرکانس رامان محاسبه شده برای آن به مقدار تجربی نزدیکتر از مولکول H_2 است.

بررسی مقالات نشان می‌دهد که اکثر مقالات نظری به ارائه‌ی مدلهای مختلف آلایش هیدروژن در اکسیدروی و بررسی پایداری آنها پرداخته‌اند و مطالعه جامعی برای بررسی و مقایسه‌ی تاثیر این حالتهای پیشنهادی در خواص ساختاری، الکترونی و نوری اکسیدروی وجود ندارد و مقایسه نتایج آنها با مشاهدات تجربی صورت نگرفته است. ما قبلاً تاثیر آلایش H_i را بر خواص الکترونی و نوری اکسیدروی با تقریب GGA گزارش کرده‌ایم[۱و۱۰]. در این مقاله اثر آلایش هر سه حالت H_i, H_O و H_O+H_i بر خواص ساختاری، الکترونی و نوری اکسیدروی در غلظت‌های مختلف ارائه شده و با توجه به سهم برجسته‌ی H_O در افزایش شکاف نواری، تهیه‌ی نمونه‌های آلاییده با هیدروژن در اتمسفر بدون اکسیژن، برای دستیابی به خواص الکتریکی و نوری بهتر پیشنهاد شده است. همچنین آنالیز بیدر برای بررسی بار هیدروژن در حالت‌های مختلف برای اولین بار در این ترکیب محاسبه شد.

روش محاسباتی

محاسبات با استفاده از بسته نرم افزاری کوانتوم اسپرسو[۱۱] در چارچوب نظریه تابعی چگالی[۱۲] در تقریب گرادیان تعمیم یافته[۱۳] با تصحیحات هابارد (GGA+U)[۱۴] انجام شد. محاسبات همگرایی انرژی قطع موج تخت (E_{cut})، ۹۰Ry و تعداد ۸×۸×۶ نقاط k در منطقه بریلوئن برای سلول واحد همگرا شده است. ثابت شبکه و مکان‌های اتمی تا همگرایی انرژی کل حدود 10^{-4}Ry، نیروی وارد بر هر اتم 10^{-3}Ry/au و فشار ۰/۱ GPa واهلش یافته و بهینه شده است. پارامتر هابارد موثر ۷eV برای حالت‌های O-2p و۱۰eV برای حالت‌های Zn-3d با استفاده از نتایج دیگران [۱۵] درنظر گرفته شد. پارامترهای شبکه بهینه‌ی اکسیدروی خالص a= ۳/۲۶۹Å و c=۵/۲۱۴Å بدست آمد که توافق خوبی با مقادیر تجربی (a= ۳/۲۰۷Å و c=۵/۲۵۰Å) دارد [۵].



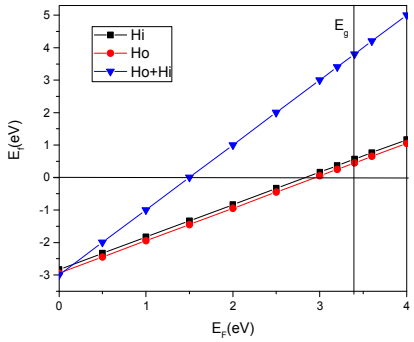
شکل ۱ :ساختار اتمی اکسیدروی خالص و حالات مختلف آلایش در آن (گلوله‌های بنفش، قرمز و آبی به ترتیب اتم‌های روی، اکسیژن و هیدروژن هستند).

محاسبات ساختاری

محاسبات برای آلایش سه حالت H_i, H_O و H_O+H_i در اکسیدروی انجام شد. هیدروژن بین‌جایگاهی در مرکز اتصالی

موازی با محور c و هیدروژن جایگاهی در تهی‌جای اکسیژن، هردو حالت با بار ۱+ قرار داده شدند و در حالت H_O+H_i، اتم H_i در جایگاه غیراتصالی به فاصله‌ی ۰/۸۶Å از H_O در توافق با نتایج دیگران [۹] جای داده شد.

شکل ۱ ساختار اتمی این آلایش‌ها را در ابرسلول ۳۲ اتمی بعد از واهلش نشان می‌دهد. در حالت H_i، اتم هیدروژن به اتم اکسیژن متصل شده در فاصله‌ی ۰/۹۶Å از آن قرارمی‌گیرد در حالی‌که اتم روی از اتم هیدروژن فاصله گرفته و به همسایه‌های خود نزدیک می‌شود که در تطبیق با گزارش دیگران است [۵]. وقتی هیدروژن در جایگاه تهی جای اکسیژن قرار می‌گیرد فاصله‌ی آن با اتم‌های روی مجاور، تنها مقدارکمی تغییر می‌کند و تقارن تقریباً حفظ می‌شود. در آلایش با ترکیب H_O+H_i بعد از واهلش اتم H_i به اتم H_O نزدیک شده و فاصله‌ی H_i–H_O به مقدار ۰/۷۶۴Å می‌رسد. این در حالی است که فاصله H–H در مولکول هیدروژن ۰/۷۴۰Å است و این مقدار نزدیک به گزارش دیگران است[۸].



شکل۲ : انرژی تشکیل حالت‌های مختلف آلایش در ZnO برحسب انرژی فرمی.

انرژی تشکیل هر سه حالت محاسبه شده و بر حسب تابعی از انرژی فرمی در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود آلایش با H_O پایدارترین حالت را دارد. البته انرژی آن مقدارکمی (۰/۱eV) از H_i کمتر است که میتوانند هر دو حالت در تعادل باشند[۶و۹]. ترکیب H_O+H_i در مقادیر بالاتر انرژی فرمی و نزدیک نوار رسانش، انرژی تشکیل بالاتری نسبت به H_i و H_O دارد پس در دماهای بالاتر تشکیل می‌شود که این نتیجه در توافق با نتایج تجربی است[۸]. بار موثر هیدروژن در حالت‌های مختلف آلایش به کمک آنالیز بیدر[۱۶] محاسبه شد. طبق بررسی‌های انجام پذیرفته، محاسبه بار برای آلایش هیدروژن در اکسیدروی تاکنون گزارش نشده است. این آنالیز، بار موثر اتم H_i را صفر می‌دهد. هیدروژن در این حالت الکترون خود را به اکسیژن داده و با آن پیوند برقرار می‌کند و مقدار بار اکسیژن را ۰/۴۶۶ افزایش می‌دهد. در حالت آلایش با H_O، هیدروژن ۱/۴۶۸ الکترون دارد. بهترین تفسیر این است که یون H^- در تهی‌جای اکسیژن V_O^{+2} قرار گرفته است. آنالیز بیدر نشان می‌دهد درحالت ترکیب H_O+H_i هر دو H_O و H_i به ترتیب ۰/۷۳۵ و ۱/۲۴۵ الکترون دارند. می‌توان گفت این ترکیب تقریباً خنثی است و یک مولکول گیر افتاده در تهی‌جای اکسیژن V_O^{+2} است. بنابراین به نظر می‌رسد ترکیب H_O+H_i مدل مناسبی برای مولکول H_2 در دماهای بالا باشد. همچنین محاسبات ما نشان داد افزایش غلظت، تاثیر خاصی بر چگالی الکترونی و بار موثر ندارد.

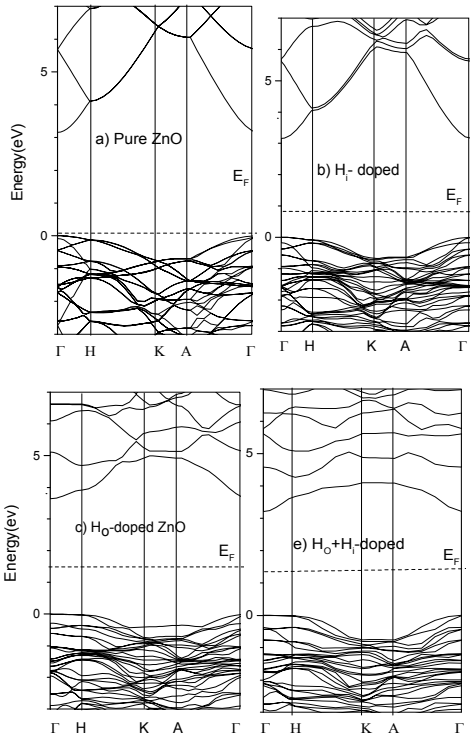
محاسبات الکترونی

برای بررسی اثر هیدروژن در حالت‌های مختلف روی خواص نوری و الکترونی، محاسبات نوار انرژی (شکل ۳) و چگالی حالات الکترونی انجام شد که حالت‌های چگالی الکترونی در توافق کامل با ساختار نواری است. در اکسیدروی خالص شکاف نواری مستقیم ۳/۱۵۳eV در نقطه تقارنی Γ مشاهده می‌شود که این مقدار در توافق خوبی با مقدار تجربی (۳/۳۷eV) و مقدارهای محاسبه شده‌ی دیگران با تصحیحات هابارد، [۱۵]۳/۳۶eV و [۱۷]۳/۶۸eV است. به کارگیری تصحیح هابارد می‌تواند مقدار شکاف نواری اکسیدروی خالص که قبلاً [۱و ۱۰] به دلیل انتخاب تقریب GGA برای انرژی تبادلی–همبستگی، ۰/۶۷۱eV محاسبه شده، را به مقدار زیادی بهبود بخشد.

همانطور که از شکل ۳ دیده می‌شود با آلایش هیدروژن در هر سه حالت هیچ نوارمیانی در وسط شکاف انرژی دیده نمی‌شود و تنها مقدار شکاف به دلیل اثر BMS[۱] افزایش می‌یابد. این نتایج در توافق با گزارشهای تجربی است [۳ و۴]. با آلایش H_i، شکاف نواری مقدار بسیار ناچیز و با آلایش ترکیب H_O+H_i، این مقدار، ۰/۰۵۲eV افزایش می‌یابد این در حالی است که این افزایش در

[۱] Burstein-Moss shift

آلایش با H_O مقدار ۰/۴۸۵eV را دارد. با افزایش غلظت، شیب افزایش شکاف در H_i و H_O+H_i بسیار کم ولی در آلایش با H_O زیاد است بنابراین آلایش با H_O بیشترین تاثیر را در افزایش شکاف نواری خواهد داشت.



شکل۳ : ساختار نواری اکسیدروی خالص و حالات مختلف آلایش در آن.

محققان تجربی گزارش کرده‌اند که افزودن اکسیژن به مخلوط آرگون/هیدروژن در فرآیند رشد لایه‌های نازک ZnO آلاییده با هیدروژن، رسانندگی را کاهش داده و گاف نواری نسبت به حالت بدون اکسیژن کمتر افزایش می‌یابد[٤]. بنابراین در شرایط کمبود اکسیژن که H_O پایدارتر از H_i است، افزایش بیشتری در رسانندگی و شکاف نواری دیده می‌شود. درنتیجه رشد نمونه‌های آلاییده با هیدروژن در اتمسفر بدون اکسیژن، به تهیه نمونه‌های بهتری برای کاربرد در اکسیدهای هادی شفاف منجرخواهد شد.

با توجه به اینکه H_O+H_i در دماهای بالا اتفاق می‌افتد و منجر به تشکیل مولکول H_2 می‌شود که از نظر الکتریکی غیر فعال است، بنابراین افزایش دما منجر به تولید H_O+H_i و در نتیجه کاهش رسانندگی و شکاف نواری می‌شود. به نظر می‌رسد این توجیه بهتر از بیان دیگران است که کاهش رسانندگی در اثر افزایش دما را به دلیل ازبین رفتن H_i می‌دانند [۲]. بنابراین می‌توان نتیجه *گرفت* H_O منبع اصلی رسانندگی نوع n بوده و H_i نقش برجسته‌ای در رسانندگی ندارد.

نتیجه گیری

محاسبات GGA+U برای بررسی اثر حالت‌های مختلف H_i, H_O و H_O+H_i در اکسیدروی بر خواص ساختاری و الکترونی در غلظت‌های مختلف ۰/۱۲۵، ۰/۰۲۰ و ۰/٦۲۵ nH/nZn انجام شد. محاسبات انرژی تشکیل نشان داد حالت H_O بیشترین پایداری را دارد و ترکیب H_O+H_i در توافق با نتایج تجربی در دماهای بالاتر تشکیل می‌شود. آنالیز بیدر نشان داد اتم H_i الکترون خود را به اکسیژن داده و با آن پیوند برقرار می‌کند و در حالت آلایش با H_O یون H^- در تهی‌جای اکسیژن V_O^{+2} قرار می‌گیرد. حالت ترکیب H_O+H_i تقریباً خنثی است و یک مولکول H_2 گیر افتاده در تهی-جای اکسیژن V_O^{+2} است. بنابراین ترکیب H_O+H_i به نظر می‌رسد مدل مناسبی برای مولکول H_2 در دماهای بالا باشد. اگر پیش‌بینی ما محقق شود و افزایش دما موجب کاهش گاف نواری در دماهای بالا شود می‌توان نتیجه گرفت H_O عامل رسانندگی است و H_i نقش چندانی در رسانندگی ندارد. همچنین رشد نمونه‌های آلاییده با هیدروژن در اتمسفر بدون اکسیژن نمونه‌های بهتری برای بکارگیری در رساناهای شفاف اکسیدی TCO نتیجه خواهد داد.

مراجع

[۱] F. Bustanafruz et. al., *Opt Quant Electron* **48** (2016) 297.
[۲] P. F. Cia et. al., *J. Applied Physics* **105** (2009) 083713.
[۳] L.Y. Chen et. al., *Applied Physics Letters*. **85**, No. 23 (2004).
[٤] A. Kronenberger et. al., *Physical Review B*. **86** (2012) 115334.
[٥] C. G. Van de Walle, *Physical Review Letters*. **85**, No. 5 (2000) 1012.
[٦] A. Janotti, and C.G. Van de Walle, *Nature Letter*. **6** (2007) 45.
[۷] E. V. Lavrov, *Physical Review B*. **79** (2009) 165210.
[۸] C. G. Koch et. al., *Physical Review* B **89** (2014) 235203.
[۹] R. Vidya et. al., preprint http://arxiv.org/abs/1309.5217 (2013).
[۱۰] بوستان افروز، فهیمه و دیگران. *دوازدهمین کنفرانس ماده چگال*، دانشگاه صنعتی اصفهان، بهمن۹۳.
[۱۱] P. Giannozzi et. al., J. Phys.: *Condense. Matter*. **21** (2009) 395502.
[۱۲] D. S. Sholl, Density Functional Theory, A John Wiley & Sons, INC, 2009.
[۱۳] J. P. Perdew, et. al. Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
[۱۴] P. M. Sanchez, et.al. Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 146401.
[۱۵] H. C. Wu et. al., *J. Materials*. **5** (2012) 2088.
[۱٦] R. F. W. Bader, Oxford University Press, New York, 1994.
[۱۷] Q. Wang et. al., *Optics Communications*. **297** (2013) 79.