

خواص الکترونیکی ترکیب  $Zn_{1-x}Cu_xO$  با استفاده از محاسبات اصول اولیهقجری بردر<sup>۱</sup>، نرگس<sup>۱</sup>؛ روزبان، فاطمه<sup>۱</sup>؛ حسینی، سید محمد<sup>۱</sup>؛ کمپانی، احمد<sup>۱</sup>؛ ابراهیمی زاده ابریشمی، مجید<sup>۱</sup><sup>۱</sup> گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد

## چکیده

در این پژوهش خواص الکترونیکی از جمله ساختار نواری انرژی، چگالی حالت‌ها و گاف نواری ترکیب‌های  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x=0.0000, 0.0625, 0.1250, 0.1875$ )؛ محاسبه و اثر اتم مس در ساختار نواری و چگالی حالت‌ها بررسی شده است. محاسبات به روش پتانسیل کامل امواج تخت تقویت شده خطی (FP-LAPW) در چارجوب نظریه تابعی چگالی (DFT) با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) انجام شده است. مقدار گاف مستقیم برای اکسید روی خالص  $0.8eV$  به دست آمده، که با افزایش درصد مس این گاف کاهش می‌یابد.

Electronic properties of  $Zn_{1-x}Cu_xO$  by ab-initio calculationGhajari Bardar, Narges<sup>1</sup>; Roozban, Fateme<sup>1</sup>; Hosseini, Seyed Mohammad<sup>1</sup>; Kompany, Ahmad<sup>1</sup>; Ebrahimizadeh Abrishami, Majid<sup>1</sup><sup>1</sup> Department of Physics, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

## Abstract

In this work the electronic properties including band structure energy, density of states and band gap are calculated for  $Zn_{1-x}Cu_xO$ ; ( $x=0.0000, 0.0625, 0.1250, 0.1875$ ) and the effect of Cu atom on band structure and density of states are studied. the calculations were performed in the framework of density functional theory (DFT), using the full potential-linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method with the generalized gradient approximation (GGA). We obtained direct band gap  $0.8eV$  for pure ZnO that with increasing Cu concentration, the band gap decrease.

PACS No. 71.20

صنعت چاپ (فتوکپی)، صنایع رنگرزی و... دارد. برای کاربرد در علم مواد، اکسیدروی دارای ضریب شکست بالا، رسانش حرارتی، ویژگی‌های آنتی باکتریال، محافظ UV و غیره است. به همین علت، به‌عنوان افزودنی در مواد و محصولات متفاوت از جمله پلاستیک‌ها، سرامیک‌ها، شیشه، سیمان، لاستیک، رنگ‌ها، روغن‌ها، چسب‌ها، باتری‌ها، فریت‌ها و... مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲].

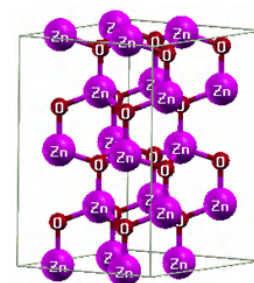
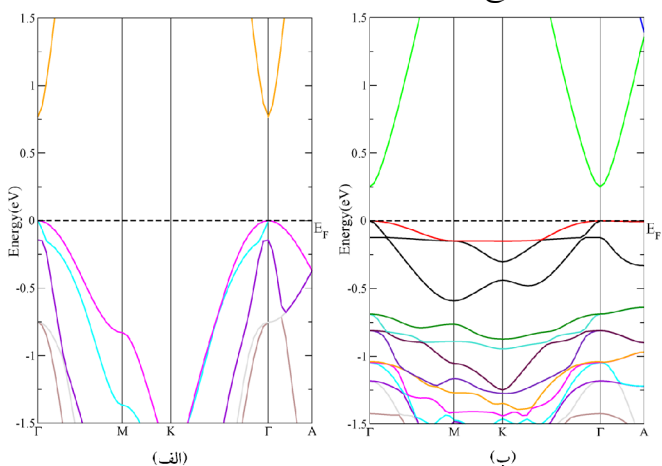
باتوجه به نیازهای کاربردی، ساخت نانو پودر و لایه نازک اکسیدروی نوع p، که گاف نواری آن کاهش پیدا کرده باشد از اهمیت بالایی برخوردار است. بنابراین افزودن ناخالصی مناسب به آن ضروری به‌نظر می‌رسد. مطالعات اخیر نشان می‌دهد عناصر

## مقدمه

اکسیدروی یک نیمرسانای شفاف نوع n با گاف نواری مستقیم نسبتاً بزرگ  $3/3$  الکترون‌ولت در دمای اتاق است. اکسیدروی خواص اپتیکی خوبی دارد و انرژی فعال‌سازی اکسیتون آن زیاد و حدود  $60$  میلی‌ولت می‌باشد. که نشر اکسیتونی موثر حتی در دمای اتاق را مجاز می‌شمارد بنابراین برای وسایل الکترواپتیکی کارآمد و با آستانه کم مفید می‌باشد [۱]. اکسیدروی کاربردهای فراوانی در ساخت قطعاتی مانند گسیلنده‌های نوری فرابنفش، وریستورها، الکترونیک شفاف با توان بالا، مبدل‌های پایزوالکتریک، حسگرهای گازی، پنجره‌های هوشمند، سلول‌های خورشیدی، استفاده در

## ساختار نواری

ساختار نواری ترکیب‌های  $ZnO$ ،  $Zn_{0.9375}Cu_{0.0625}O$ ،  $Zn_{0.8750}Cu_{0.1250}O$ ،  $Zn_{0.8125}Cu_{0.1875}O$ ، در شرایط محیطی و حالت تعادل ترمودینامیکی در چندین راستا با تقارن بالا، در بازه انرژی  $1.5\text{eV}$  تا  $-1.5\text{eV}$  در شکل ۲، نشان داده شده است. مقیاس انرژی برحسب الکترون‌ولت (eV) می‌باشد، مبدا انرژی به‌طور دلخواه در بیشینه نوار ظرفیت انتخاب شده و به‌عبارتی دیگر خطی که از نقطه صفر انرژی رسم شده، سطح فرمی را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۲، دیده می‌شود، گاف انرژی با افزایش درصد مس کاهش می‌یابد و خاصیت رسانندگی افزایش می‌یابد و در ترکیب  $Zn_{0.8125}Cu_{0.1875}O$  گاف انرژی به صفر نزدیک شده است و رفتار فلزی آشکار می‌گردد. این نتایج با نتایج سایرین در توافق خوبی می‌باشند. در شکل ۳، کاهش گاف انرژی با افزایش درصد مس با نتایج نظری سایرین [۷] مقایسه شده است.



شکل ۱: ساختار سوپرسل ZnO

## ساختار

اکسیدروی در شرایط محیطی و حالت تعادل ترمودینامیکی دارای ساختار وورتسایت می‌باشد. این ساختار دارای سلول واحد هگزاگونال با پارامترهای شبکه  $a$  و  $c$  و نسبت  $\frac{c}{a} = 1.66$  بوده و به گروه فضایی  $P6_3mc$  تعلق دارد. زوایای بین بردارهای اصلی  $\alpha, \beta, \gamma$  در این فاز به ترتیب  $90^\circ, 90^\circ, 120^\circ$  درجه می‌باشد. ثابت‌های شبکه در فاز وورتسایت به‌صورت:  $a = b = 3.70443 \text{ \AA}$  و  $c = 5.33581 \text{ \AA}$  اندازه‌گیری شد.

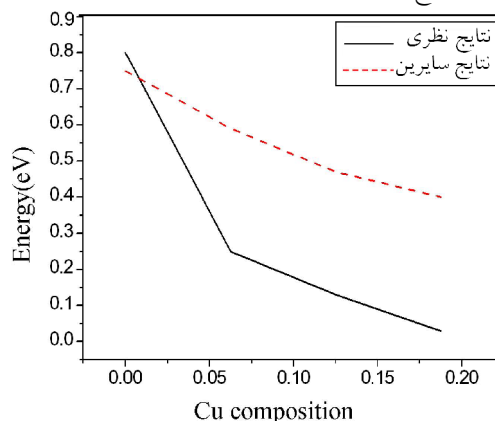
گروه IB نظیر Cu, Ag و Au می‌تواند بهترین انتخاب برای ساخت نوع p اکسیدروی باشد، در میان این سه گزینه Cu به خاطر اینکه اختلاف اندازه شعاع اتمی آن با Zn کم است و این امر موجب کاهش انرژی شکل‌گیری می‌شود انتخاب مناسبی است [۳].

## روش محاسبات

محاسبات این پژوهش با تقریب گرادینان تعمیم یافته (GGA) با روش پتانسیل کامل امواج تخت تقویت شده خطی (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی با استفاده از کد WIEN2k صورت گرفته است [۴،۵،۶]. آرایش الکترونی ظرفیت اتم‌های اکسیژن، روی و مس به ترتیب به‌صورت؛  $3d^{10} 4s^1 3d^{10} 4s^2, 2s^2 2p^4$  می‌باشد. محاسبات صورت گرفته برپایه ابرسلول  $ZnO$   $2 \times 2 \times 2$  است که با توجه به گروه فضایی ترکیب، دارای ۱۶ جایگاه اتمی و ۳۲ اتم می‌باشد. ساختار این ابرسلول در شکل ۱، نشان داده شده است. شعاع کره‌های مافین-تین برای اکسیژن، روی و مس به ترتیب  $1/8a.u$ ،  $1/9a.u$  و  $1/7a.u$  انتخاب شد. مقدار انرژی جدایی حالت‌های ظرفیت از حالت‌های مغزی را  $7 \text{ Ry}$  انتخاب کردیم.

خیلی بیشتر از از هیبریدشدگی بین اوربیتال‌های  $2p$  اتم‌های  $O$  و اوربیتال‌های  $3d$  اتم‌های  $Zn$  می‌باشد و این امر در شکل ۶، برای ترکیب  $Zn_{0.9375}Cu_{0.0625}O$  نشان داده شده‌است که در گاف انرژی تأثیرگذار است. در قسمت‌های بالای نوار ظرفیت، با افزایش درصد مس از  $6/25$  تا  $18/75$ ، نوار ظرفیت به سمت انرژی‌های انتقال می‌یابد که منجر به خاصیت‌های الکترونیکی متفاوت قابل مشاهده‌ای می‌شود، علاوه بر این با افزایش درصد مس به خاطر الکترون‌های اوربیتال  $4s$  اتم مس، نوار هدایت به سمت انرژی‌های کمتر انتقال می‌یابد؛ بنابراین گاف انرژی با افزودن مس به  $ZnO$  کاهش می‌یابد و با  $18/75$  درصد ناخالصی مس، این گاف انرژی به صفر نزدیک می‌شود.

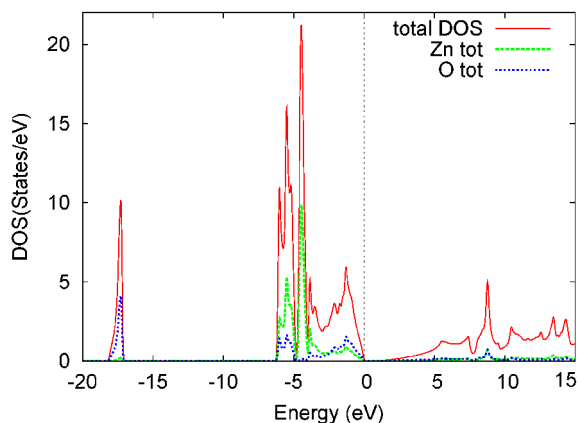
شکل ۲: ساختار نواری ترکیب‌های  $Zn_{1-x}Cu_xO$  (الف)  $x=0/0000$ ، (ب)  $x=0/0625$ ، (ج)  $x=0/1250$  و (د)  $x=0/1875$



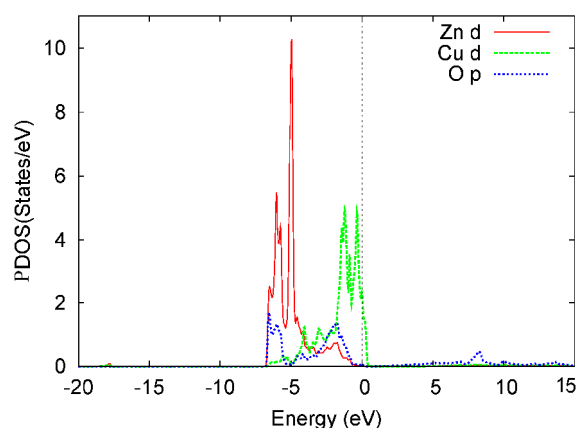
شکل ۳: مقایسه گاف انرژی با افزایش درصد مس این پژوهش با نتایج سایرین

### چگالی حالت‌ها

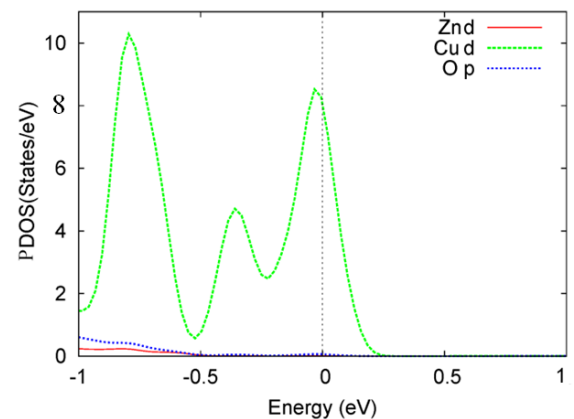
در شکل ۴، نمودار چگالی حالت‌های کلی  $ZnO$ ، اتم‌های روی و اکسیژن نشان داده شده‌است. از مقایسه چگالی حالت‌های کلی و چگالی حالت‌های جزئی در ترکیب، می‌توانیم در مورد حالت‌هایی که در رسانش الکتریکی موثر هستند، بحث نماییم. در نمودار چگالی حالت‌ها مقیاس صفر نشان دهنده مکان تراز فرمی است، که با خط چین عمودی نشان داده شده‌است. در این شکل نوار ظرفیت در ناحیه زیر تراز فرمی با یک گاف  $0/8 eV$  از نوار هدایت بالای تراز فرمی، جدا شده‌است و با مقداری که برای گاف انرژی در ساختار نواری به دست آوردیم در توافق می‌باشد. نوار ظرفیت اوربیتال‌های  $2s$  و  $2p$  اتم  $O$  و اوربیتال  $3d$  اتم  $Zn$  را شامل می‌شود. بازه انرژی  $17/2 eV$  تا  $18/5 eV$  مربوط به سهم اوربیتال‌های  $2s$  اتم  $O$  می‌باشد، که بسیار دورتر از نوار انرژی فرمی قرار دارند، لذا در رسانش الکتریکی سهمی ندارند. محدوده انرژی بین  $6 eV$  تا  $0 eV$  مربوط به سهم اوربیتال‌های  $2p$  اتم  $O$  و  $3d$  اتم  $Zn$  می‌باشد این حالت‌ها که نزدیک انرژی فرمی قرار دارند سهم اصلی در رسانش الکتریکی را دارا می‌باشند. نوار هدایت از اوربیتال‌های  $2p$  اتم  $O$  و  $4s$  اتم  $Zn$  تشکیل شده‌است. در شکل ۵، نمودار چگالی حالت‌های جزئی ترکیب  $Zn_{0.8125}Cu_{0.1875}O$  دیده می‌شود. یک طیف بارز انرژی در بازه انرژی  $0 eV$  تا  $5 eV$  وجود دارد که ناشی از هیبریدشدگی شدید بین اوربیتال‌های  $2p$  اتم‌های  $O$  و اوربیتال‌های  $3d$  اتم‌های  $Cu$  می‌باشد که این هیبریدشدگی



شکل ۴: نمودار چگالی حالت‌های کلی اکسیدروی، اتم‌های روی و اکسیژن



شکل ۵: نمودار چگالی حالت‌های جزئی ترکیب  $Zn_{0.8125}Cu_{0.1875}O$


 شکل ۶: نمودار چگالی حالت های جزئی ترکیب  $Zn_{0.9375}Cu_{0.0625}O$ 

## نتیجه گیری

در این پژوهش ساختار نواری انرژی و چگالی حالت های کلی و جزئی ترکیب های  $Zn_{1-x}Cu_xO$ : (۰/۱۸۷۵، ۰/۱۲۵۰، ۰/۶۲۵۰،  $x=۰/۰۰۰۰$ ) محاسبه و اثر اتم مس در ساختار نواری و چگالی حالت ها بررسی شد. با افزایش درصد مس از ۰ تا ۱۸/۷۵، گاف نواری از مقدار ۰/۸ eV به حدود ۰ eV کاهش یافت و سهم عمده در رسانندگی، ناشی از همپوشانی اوربیتال های ۲p اتم های اکسیژن و اوربیتال های ۳d اتم های مس می باشد.

## مرجع ها

- [1] C. Y. Zhang, "The Influence of Post-growth Annealing on Optical and Electrical Properties of P-type ZnO Films," *Materials Science in Semiconductore Processing*, Vol 10, (2007), pp. 215-221
- [2] T. Shokuhfar, M. R. Vaezi and S. K. Sadmezhad, "Synthesis of Zinc Oxide Nanopowder and Nanolayer via Chemical Processing," *Int. J. Nanomanufacturing*, Vol. 2, (2008), pp. 149-159.
- [3] Z. Long, L. Peng-Fei, Y. Zhong Yuan, L. Yu-Min, W. Dong-Lin, and Y. Han, "First-Principles Study of Electronic and Optical Properties in Wurtzite  $Zn_{1-x}Cu_xO$ ," *Chin. Phys. B*, Vol. 19, (2010), pp. 056104.
- [4] J. P. Perdue, J. A. Chivalry, S. H. Vodka, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Violas, "Atoms, Molecules, Solid, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation," *Phys. Rev. B* 46, (1992), pp.6671-6687.
- [5] M. Peterson, F. Wagner, L. Hunger, M. Schaffer, P. Balham and K. Schwarz, "Improving the Efficiency of FL-LAPW Calculations," *Computer Physics Communications*, 126, (2000), pp.294-309.
- [6] P. Blaha and K. Schwarz, WIEN2k. Vienna University of Thecnology Austria, (2002).
- [7] M. Ferhat, A. Zaoui, and R. Ahuja, "Magnetism and Band Gap Narrowing in Cu-Doped ZnO," *Applied Physics Letters* 94, (2009), pp.142502.