

تاثیر بار بر خواص ساختاری اکسیدروی آلاییده به هیدروژن

فهیمة بوستان افروز^۱، مصطفی فضلی^{۲*}، محمدرضا محمدی زاده^۳، مجید جعفر تفرشی^۱

^۱آزمایشگاه پژوهشی رشد بلور، دانشکده فیزیک، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

^۲دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

^۳آزمایشگاه پژوهشی ابرسانایی، دانشکده فیزیک، دانشگاه تهران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۹/۱۵

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۴/۱۸

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۴/۲۲

چکیده

تاثیر بار بر اکسیدروی دارای ساختار ورتزایت و آلاییده به هیدروژن بین جایگاهی با نظریه تابعی چگالی بررسی شد. محاسبات با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو و با تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) انجام پذیرفت. محاسبات انرژی تشکیل، نشان داد H^+ حالت پایدارتری را در مقایسه با H^0 و H^- در این ساختار دارد. محاسبات چگالی بار الکترونی و آنالیز بیدر (Bader) نشان داد که در هر سه حالت آرایش با H^+ و H^0 و H^- هیدروژن به دلیل داشتن الکترونگاتیوی بیشتر در مقایسه با روی، به اکسیژن متصل شده، بار الکتریکی آن اتم را افزایش داده و اتم روی را از خودش دور می‌کند. هیدروژن به دلیل قرار گرفتن در فضای چگالی باری حجم سلول را تحت تاثیر قرار می‌دهد که در حالت H^+ پارامترهای شبکه و حجم ابرسلول کاهش یافته و در حالت‌های H^+ و H^0 این کمیت‌ها افزایش می‌یابند.

کلمات کلیدی: اکسیدروی، بار هیدروژن، آنالیز بیدر، چگالی بار الکترونی.

۱- مقدمه

اکسیدروی یک نیمرسانای نوع n با گاف نواری مستقیم و دارای انرژی فعالسازی اکسایتون حدود ۶۰ میلی ولت است که نشر اکسایتونی موثر در دمای اتاق را مجاز می‌کند، بنابراین برای کاربرد در ساخت وسایل الکترواپتیکی بسیار مفید است [۱]. اکسیدروی دارای سه پلی مورف شناخته شده ورتزایت، زینک بلند و نمک طعام بوده که ساختار ورتزایت آن از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر است. هیدروژن در همه روش‌های متداول برای رشد اکسیدروی نظیر انتقال فاز بخار، هیدروترمال و نشست بخار شیمیایی (CVD) به علت بخار آب موجود در محیط بطور ناخواسته به عنوان ناخالصی در ضمن فرایند رشد وارد ساختار می‌شود. البته می‌توان این ناخالصی را به طور عمدی نیز وارد ساختار اکسیدروی کرد [۲ و ۳].

در مقالات مختلف تجربی دیده شده است که با آرایش هیدروژن در اکسیدروی، رسانندگی و شفافیت آن افزایش یافته و آن را قابل کاربرد در اکسیدهای هادی شفاف (TCO) می کند [۱۰-۴]. با فهم بهتر نقص های ذاتی و آرایش ها توسط ناخالصی، می توان کنترل دقیق تری بر روی خواص الکتریکی و اپتیکی نیمرساناها برای کاربردهای تجربی داشت که در این میان نظریه تابعی چگالی یکی از موثرترین روش ها برای دستیابی به این مهم است [۴].

مقالات نظری دو نوع هیدروژن بین جایگاهی (H_i) و جایگاهی (H_o) را برای آرایش هیدروژن در اکسیدروی پیشنهاد داده و بیان کرده اند که هر دوی آنها ممکن است عامل رسانندگی نوع n در نمونه های اکسیدروی آلاییده با هیدروژن باشند [۳ و ۲]. مقالات تجربی نیز، وجود هر دو نوع هیدروژن را در اکسیدروی با استفاده از طیف های نورافشانی و رامان تایید کرده اند که H_i تا دمای $200^\circ C$ و H_o تا دمای حدود $800^\circ C$ پایدار است. آنها دریافته اند که H_i می تواند بطور مستقیم بعد از رشد از فاز بخار، ظاهر شده و در رسانندگی نقش برجسته ای داشته باشد بنابراین H_i برای کاربرد در دماهای پایین مناسب است [۱۳-۱۱].

محاسبات انجام شده بر اساس نظریه تابعی چگالی نشان می دهد که هیدروژن بین جایگاهی در اکسیدروی بایستی در جایگاه مرکز اتصالی^۱ و نه غیر اتصالی^۲ قرار گیرد که مطالعات تجربی پراکندگی رامان، جذب فروسرخ و نور افشانی فوتونی این موضوع را تایید کرده اند [۱۵-۱۳]. کنگ و همکاران [۱۴] بیان کرده اند که آرایش اکسیدروی با هر سه نوع بار (H^- و H^0 ، H^+) در جایگاه های مختلف منجر به کاهش شکاف نواری می شود و در هر سه حالت، جایگاه مرکز اتصالی در حالت موازی محور c ($BC\parallel$) از نظر انرژی از جایگاه مرکز اتصالی عمود بر محور c ($BC\perp$) پایدارتر است. ما اخیراً اثر آرایش با H^+ را بر خواص اپتیکی و الکترونی اکسیدروی گزارش نموده ایم که پایداری هیدروژن در جایگاه $BC\parallel$ در توافق با نتایج کنگ و همکاران، و افزایش شکاف نواری نیز در توافق با گزارشهای تجربی مشاهده شد [۱۶]. بررسی مقالات نشان می دهد مطالعه ی تاثیر نوع بار هیدروژن بر خواص ساختاری اکسیدروی تاکنون گزارش نشده است. بنابراین ما در این کار تاثیر بار هیدروژن بین جایگاهی را بر خواص ساختاری اکسیدروی بررسی کرده ایم. همچنین محاسبات آنالیز بیدر و چگالی الکترونی برای هر سه حالت آرایش H^+ ، H^0 و H^- انجام پذیرفته و نتایج مقایسه شده اند.

۲- محاسبات

محاسبات به کمک بسته نرم افزاری کوانتوم اسپرسو [۱۷] انجام شد. این کد در چارچوب نظریه تابعی چگالی و مبتنی بر روش محاسباتی شبه پتانسیل است. محاسبات ارائه شده با تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) برای انرژی تبادل-همبستگی و با

¹ Bond-Center

² Anti-Bonding

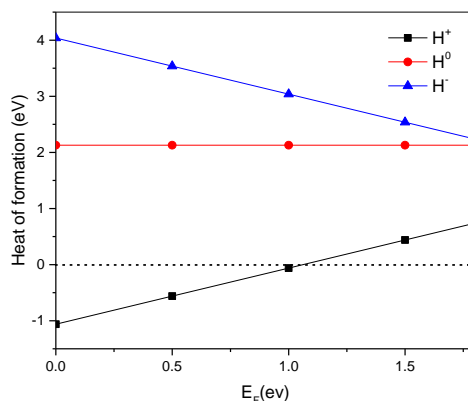
استفاده از شبه پتانسیل‌های بارپایسته‌ی Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) انجام شده است. در این شبه پتانسیلها برای ZnO الکترونهای لایه ظرفیت روی $3d^{10}/4s^2$ و اکسیژن $2s^2/2p^4$ انتخاب شده است. محاسبات همگرایی انرژی قطع موج تخت (Ecut)، 100 Ry و نقاط k در منطقه بریلوئن برای سلول واحد $8 \times 8 \times 6$ و برای ابرسلول 32 اتمی، $4 \times 4 \times 3$ با دقت 10^{-4} Ry 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 0.1 GPa واهلش یافته و بهینه شده است. پارامترهای شبکه بهینه شده برای اکسیدروی خالص $a = 3.8 \text{ \AA}$ و $c = 5.334 \text{ \AA}$ به دست آمد که با مقادیر تجربی ($a = 3.75 \text{ \AA}$ و $c = 5.207 \text{ \AA}$) توافق نسبتاً خوبی دارند [۲]. فاز پایدار اکسیدروی (ورتزایت) دارای ساختار شش گوشه متعلق به گروه $C6v$ یا $p63mc$ است. محاسبات برای ابرسلول 32 اتمی ($2 \times 2 \times 2$) شامل 16 اتم Zn و 16 اتم O انجام شد. یک هیدروژن به ابرسلول 32 اتمی اکسیدروی اضافه شد تا غلظت هیدروژن حدود 10^{21} cm^{-3} شود و با مشاهدات تجربی که غلظت هیدروژن را در بازه $10^{21} - 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ مشاهده کرده‌اند تطبیق داشته باشد [۱۴].

۳- نتایج و بحث

ما هیدروژن را با سه بار مختلف (H^+ ، H^0 و H^-) در جایگاه $BC_{||}$ در ابرسلول اکسیدروی قرار داده و پس از واهلش، انرژی تشکیل آنها محاسبه و به صورت تابعی از E_F در شکل ۱، رسم نموده‌ایم. انرژی تشکیل، ΔH_f با استفاده از معادله (۱) قابل محاسبه است.

$$\Delta H_f(H^q) = E(\text{Zn}_{16}\text{O}_{16}\text{H}) - E(\text{Zn}_{16}\text{O}_{16}) + \mu(H) + qE_F \quad (1)$$

که در آن $E(\text{Zn}_{16}\text{O}_{16}\text{H})$ و $E(\text{Zn}_{16}\text{O}_{16})$ انرژی‌های کل برای ابرسلول‌های خالص و آلانیده به ترتیب هستند، $\mu(H)$ پتانسیل شیمیایی اتم هیدروژن بوده که نصف انرژی تشکیل H_2 در نظر گرفته شده، E_F سطح فرمی و q بار هیدروژن است [۱۴].



شکل ۱- انرژی تشکیل آلیاژ هیدروژن‌های بین جایگاهی H^+ ، H^0 و H^- در اکسیدروی به صورت تابعی از E_F

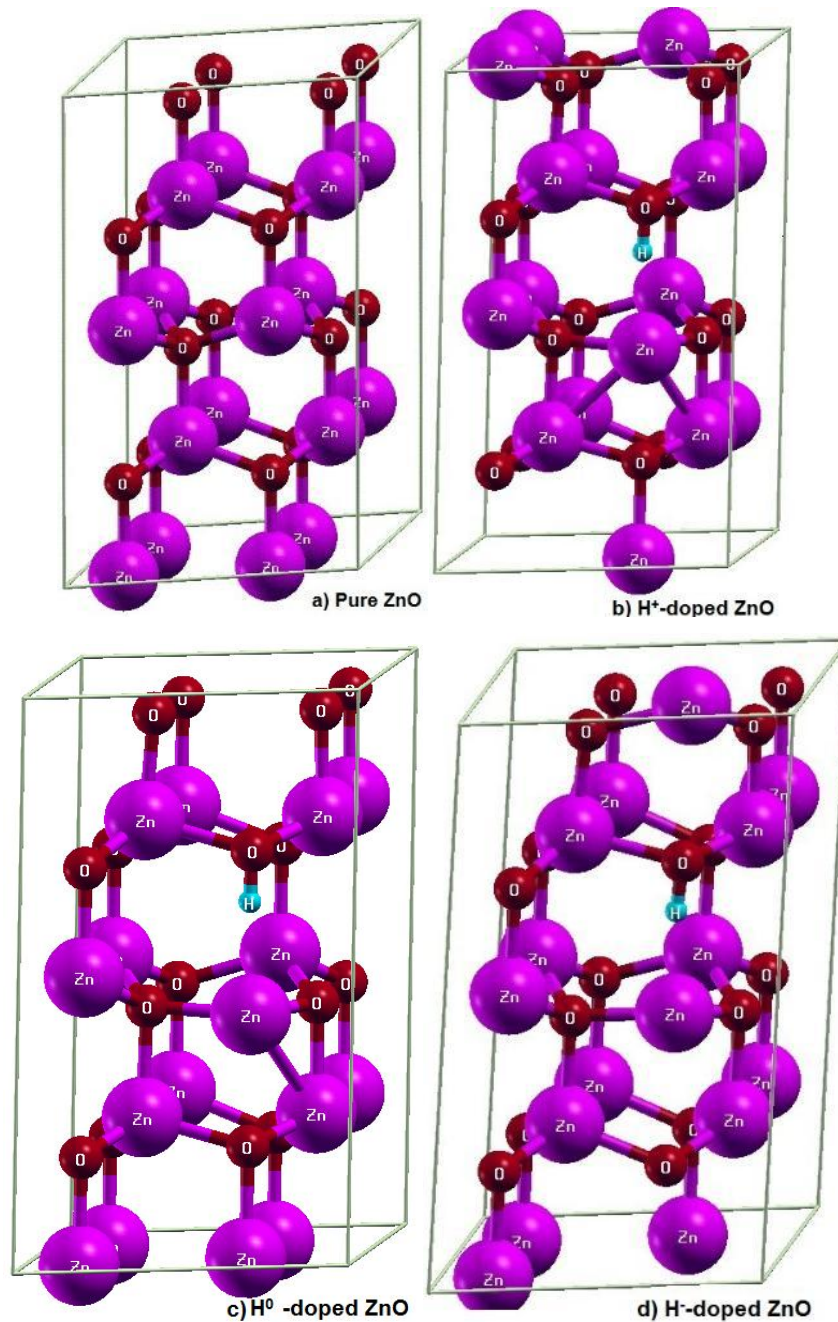
در شکل ۱ دیده می‌شود که نوع بار اتم هیدروژن، تاثیر زیادی بر مقادیر ΔH_f می‌گذارد. آرایش هیدروژن در اکسیدروی با بار مثبت (حالت H^+) نسبت به بار منفی و صفر انرژی تشکیل کمتری دارد بنابراین در توافق با محاسبات قبلی [۲ و ۱۴] حالت پایدارتری است. حالت H^+ با ΔH_f منفی خود در بازه‌ی مطلوبی از E_F ، در محدوده‌ی گاف نواری محاسبه شده توسط تقریب GGA قرار دارد، در حالی که تشکیل هیدروژن در حالت‌های H^0 و H^- به دلیل ΔH_f مثبت، احتمال کمتری دارد و مستلزم صرف انرژی است. همچنین با آرایش هیدروژن انرژی فرمی به مقادیر بالاتر انرژی رفته و به نوار رسانش نزدیکتر می‌شود که این افزایش در حالت H^0 بیشترین مقدار را دارد (جدول ۱).

جدول ۱. خواص ساختاری اکسیدروی خالص و آلاینده شده با H^+ ، H^0 و H^- بین جایگاهی

	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	Fermi Energy (eV)	Total Energy (eV)	O-H (\AA)	H-Zn (\AA)
ZnO (Pure)	۳/۳۰۸	۵/۳۳۴	۴۰۵/۴۹۶	۷/۳۸۹	-۲۲۸۴/۵۶۳	-	-
H^+ -doped	۳/۲۸۴	۵/۲۹۵	۳۹۵/۲۰۶	۷/۷۹۷	-۲۲۸۶/۳۲۵	۰/۹۶۸	۲/۰۳۱
H^0 -doped	۳/۳۳۲	۵/۴۰۸	۴۱۵/۸۱۴	۹/۱۷۸	-۲۲۸۵/۵۷۳	۰/۹۷۰	۲/۱۱۸
H^- -doped	۳/۳۸۴	۵/۵۴۸	۴۴۰/۱۹۵	۸/۵۱۸	-۲۲۸۴/۹۱۵	۰/۹۸۳	۱/۹۸۶

شکل ۲ ساختار حالت‌های مختلف آرایش هیدروژن در اکسیدروی را پس از واهلش نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۲ دیده می‌شود در هر سه حالت، هیدروژن در نزدیکی اکسیژن قرار گرفته، اتم روی از آن دور شده و طول پیوند Zn-O در امتداد محور Z در حدود ۵۰٪ افزایش می‌یابد (جدول ۱). هیدروژن در فضای خالی ابرسلول قرار نگرفته بلکه در فضای چگالی باری واقع می‌شود. بنابراین طول پارامتر شبکه‌ی c و در نهایت حجم سلول را تحت تاثیر قرار می‌دهد. محاسبات ما نشان می‌دهد که در همه‌ی حالت‌ها، طول پیوند Zn-O (در راستای محور c) افزایش می‌یابد اما پارامتر c شبکه و حجم تنها در حالت‌های H^0 و H^- افزایش می‌یابند که این افزایش برای حالت H^- بیشتر است (جدول ۱). H^+ شعاع یونی کوچکتری دارد و به دلیل نداشتن بار، ایجاد انبساط باری نمی‌کند بنابراین پارامتر c شبکه و حجم ابرسلول در حالت H^+ کاهش می‌یابد (جدول ۱).

در بعضی از مقالات تجربی گزارش شده است که با افزودن هیدروژن به لایه‌های نازک اکسیدروی، پارامتر شبکه‌ی c و حجم ابرسلول اندکی افزایش می‌یابد درحالی‌که برخی دیگر کاهش این مقادیر را گزارش کرده‌اند [۴، ۷، ۱۸]. از آنجایی که تعیین نوع بار نهایی آرایش یافته در لایه‌ها به روش تجربی کار آسانی نیست می‌توان گفت آرایش با H^0 و H^- افزایش پارامتر شبکه‌ی c و حجم ابرسلول، و آرایش با H^+ کاهش این مقادیر را به دنبال خواهد داشت.



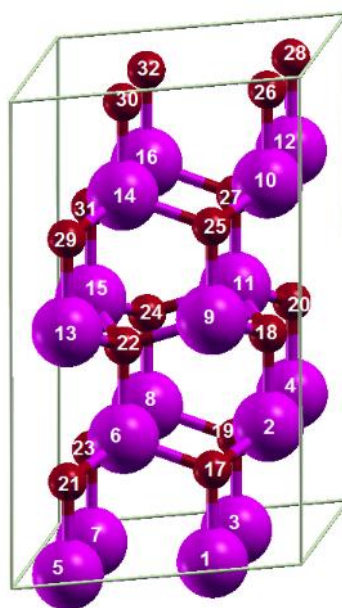
شکل ۲- ساختار ابرسلول ۲×۲×۲ اکسیدروی خالص و آلییده با H⁺، H⁰ و H⁻ بین جایگاهی

برای بررسی بیشتر، فاصله بین اتم‌ها در هر سه حالت اکسیدروی آلییده و خالص بعد از واهلش محاسبه و با توجه به شماره‌ی اتم‌ها (شکل ۳) در جدول ۲ آورده شده است. هیدروژن در بین دو اتم Zn₉ و O₂₅ قرار داده شد که بعد از واهلش، در هر سه حالت، اتم اکسیژن هیدروژن را جذب کرده و اندکی از جای خودش به طرف هیدروژن جابجا می‌شود و طول پیوند آن با اتم‌های اکسیژن ۱۰ و ۱۴ افزایش می‌یابد (جدول ۲). اتم روی از هیدروژن دور شده و به اتم‌های اکسیژن همسایه اش نزدیکتر شده (کاهش فاصله ی R₉₋₁₈ و R₉₋₂₂) و زاویه‌ی پیوند با آنها را افزایش می‌دهد (شکل ۱). به دلیل نیروی دافعه بین اتم Zn₉ و اتم های روی مجاور هم صفحه ایش (Zn₆ و Zn₂) فاصله های عمودی R₆₋₂₂ و R₂₋₁₈ افزایش می‌یابند. همانطور که در جدول ۲

مشاهده می شود همه فاصله های عمودی در حالت H^+ ، به غیر از R_{2-18} و R_{6-22} کاهش یافته اما این فاصله ها در حالت های H^0 و H^- افزایش می یابند و افزایش در فاصله های R_{2-18} و R_{6-22} در حالت های H^0 و H^- بیشتر است. به همین دلیل در حالت H^+ با وجود نیروی دافعه و افزایش طول پیوند بین Zn و O ، پارامتر شبکه ی c و حجم ابرسلول کاهش یافته است اما در حالت های H^0 و H^- این پارامترها افزایش می یابند.

جدول ۲. فاصله بین اتم ها بعد از واهلش

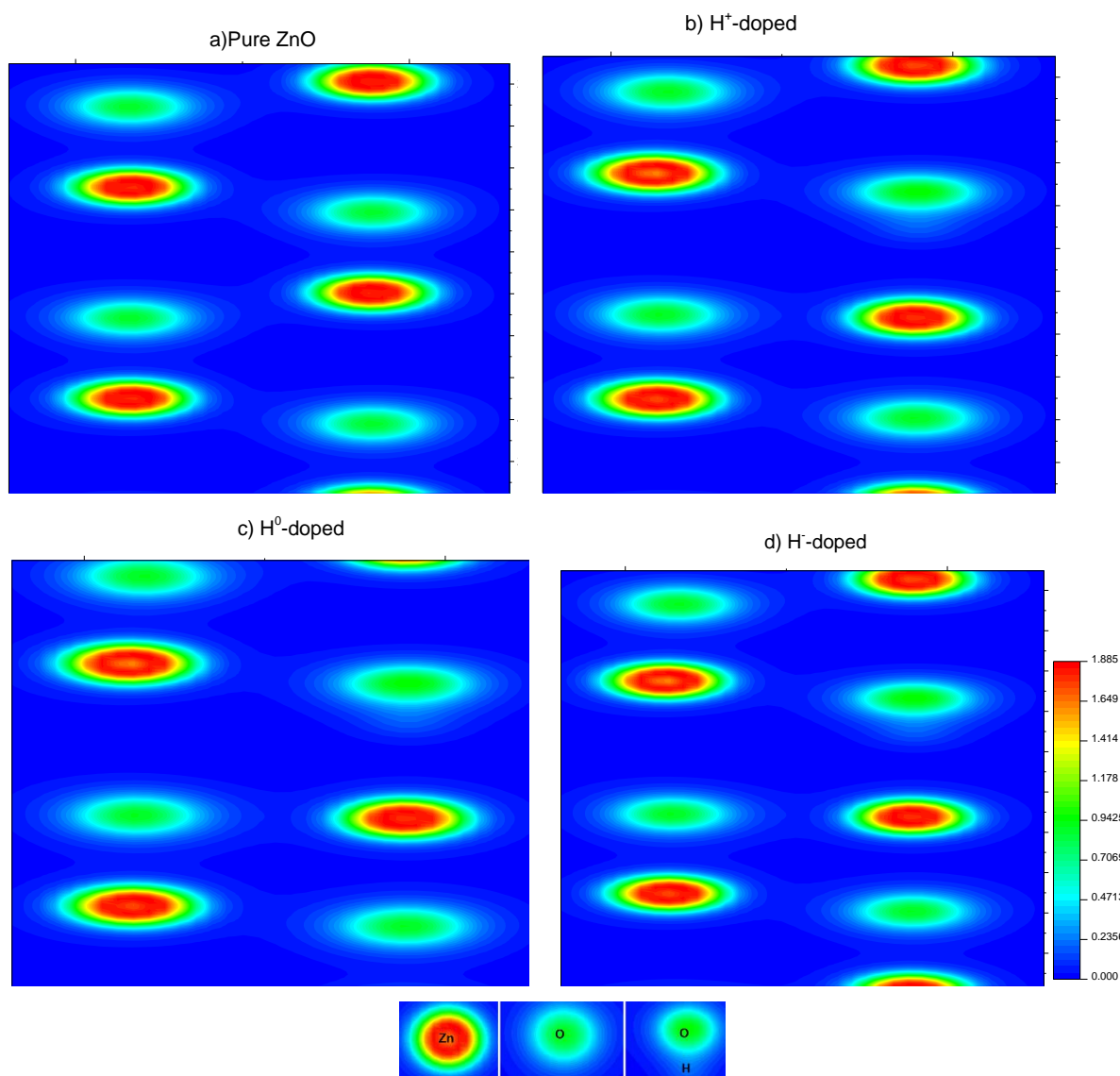
ترکیب	Pure	H^+	H^0	H^-
R_{10-26}	۲/۰۲۳۹	۱/۹۸۳۰	۲/۰۰۸۷	۲/۰۳۶۸
R_{12-28}	۲/۰۲۳۹	۱/۹۸۳۰	۲/۰۰۸۷	۲/۰۳۶۸
R_{16-32}	۲/۰۲۳۹	۱/۹۹۱۱	۲/۰۲۴۹	۲/۰۶۶۸
R_{14-30}	۲/۰۲۳۹	۱/۹۷۷۶	۲/۰۰۵۷	۲/۰۲۷۷
R_{14-25}	۲/۰۱۵۸	۲/۰۵۶۷	۲/۰۹۵۷	۲/۱۲۷۲
R_{10-25}	۲/۰۱۵۸	۲/۰۵۳۷	۲/۰۹۳۳	۲/۱۲۳۸
R_{9-25}	۲/۰۲۳۹	۲/۹۹۸۴	۳/۰۸۸۲	۲/۹۶۹۳
R_{29-13}	۲/۰۲۳۹	۲/۰۰۳۴	۲/۰۴۰۳	۲/۰۸۲۴
R_{27-11}	۲/۰۲۳۹	۲/۰۰۲۸	۲/۰۴۰۱	۲/۰۸۱۶
R_{31-15}	۲/۰۲۳۹	۲/۰۰۳۴	۲/۰۴۰۳	۲/۰۸۲۴
R_{15-22}	۲/۰۱۵۸	۲/۰۰۸۲	۲/۰۳۴۵	۲/۰۶۷۶
R_{15-24}	۲/۰۱۵۸	۱/۹۸۹۹	۲/۰۲۲۵	۲/۰۵۴۶
R_{11-24}	۲/۰۱۵۸	۱/۹۸۸۵	۲/۰۲۳۵	۲/۰۵۲۹
R_{9-22}	۲/۰۱۵۸	۱/۹۳۷۸	۱/۹۶۲۶	۲/۰۰۰۴
R_{9-18}	۲/۰۱۵۸	۱/۹۳۳۵	۱/۹۶۲۶	۱/۹۹۵۴
R_{11-8}	۲/۰۱۵۸	۱/۹۹۹۷	۲/۰۳۳۴	۲/۰۶۶۷
R_{2-18}	۲/۰۲۳۹	۲/۰۵۶۱	۲/۰۸۲۳	۲/۱۰۴۵
R_{6-22}	۲/۰۲۳۹	۲/۰۶۰۴	۲/۰۸۴۵	۲/۱۰۲۸
R_{2-17}	۲/۰۱۵۸	۲/۰۲۷۸	۲/۰۵۵۰	۲/۰۷۶۰
R_{6-17}	۲/۰۱۵۸	۲/۰۲۵۸	۲/۰۵۶۰	۲/۰۷۷۹



شکل ۳- ابرسلول خالص با شماره گذاری اتم ها (گلوله های قرمز اتم

اکسیژن و گلوله های بنفش اتم روی

محاسبات چگالی بار الکترونی هر سه حالت آلیایده با هیدروژن و حالت خالص برای صفحه ی (11 $\bar{2}$ 0) انجام شده که تصاویر آن در شکل ۴، رسم شده اند. تصاویر نشان می دهند که در هر سه حالت، هیدروژن با قرارگرفتن در نزدیکی مرکز بار منفی (اکسیژن) از بار مثبت (روی) دور شده و پیوند $Zn-O$ را ضعیف تر می کند. الکترونگاتیوی هیدروژن (۲/۱) بیشتر از روی (۱/۶۵) بوده و به همین دلیل هیدروژن جذب الکترونیهای اکسیژن شده و روی را دفع می کند. در همه حالت ها چگالی ابر الکترونی در اطراف اتم های اکسیژن و هیدروژن مشاهده می شود اما در فاصله ی بین اتم های روی و هیدروژن چگالی ابر الکترونی ناچیز است. چگالی بار الکترونی اکسیژن به دلیل اتصال به هیدروژن زیاد شده، اتم روی به اکسیژن همردیفش در امتداد محور c نزدیک شده و چگالی بار الکترونی آن اندکی افزایش می یابد.

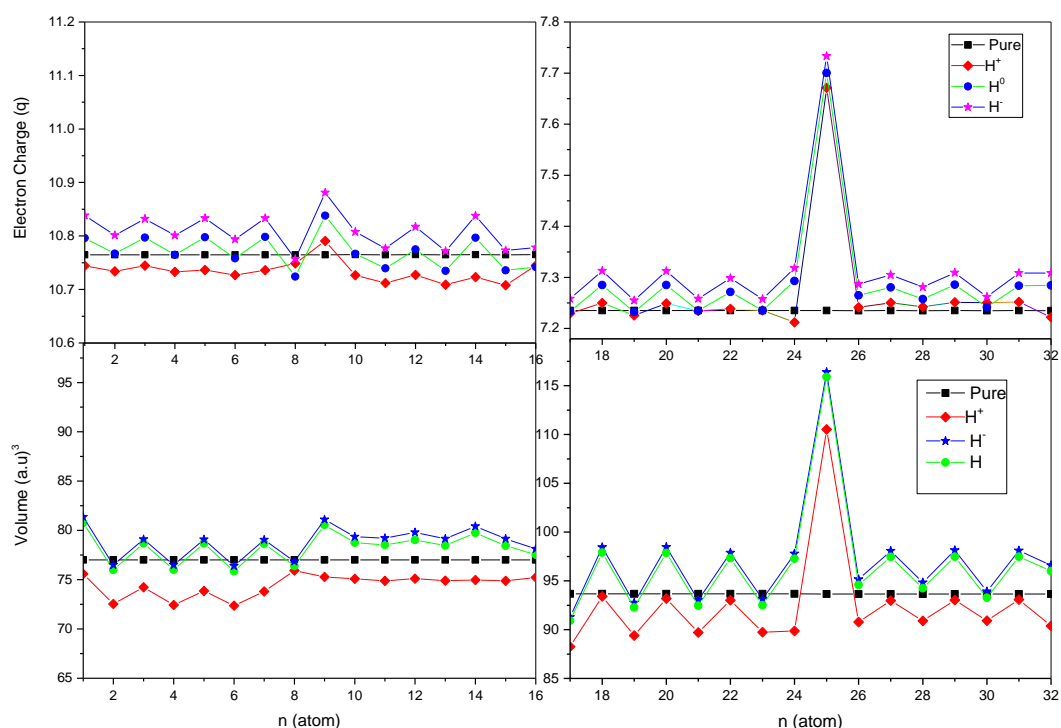


شکل ۴- تصاویر دو بعدی چگالی بار الکترونی در صفحه ی $(11\bar{2}0)$

شکل ۵ تاثیر بار هیدروژن بر ساختار اکسیدروی را در حالت‌های مختلف آرایش H^+ ، H^0 و H^- بین جایگاهی با توجه به اتم‌های شماره‌گذاری شده در شکل ۳ نشان می‌دهد. محاسبات آنالیز بیدر نشان می‌دهد برای ZnO خالص، هر اتم روی $10/765$ الکترون و هر اتم اکسیژن $7/235$ الکترون دارد که این مقادیر در توافق با نتایج دیگران است [۱۹]. با توجه به اینکه اتم های روی و اکسیژن به ترتیب ۱۲ و ۶ الکترون ظرفیت دارند بنابراین هر اتم Zn، $1/235$ الکترون به اکسیژن می‌دهد که می‌توان آن را به عنوان مرکز بار مثبت و هر اتم O را به دلیل کسب $1/235$ الکترون به عنوان مرکز بار منفی در نظر گرفت (بار همه ی اتم های روی و اکسیژن $\pm 1/235e$).

آنالیز بیدر در هر سه حالت بار هیدروژن را صفر می‌دهد یعنی صرفنظر از بار کل ابرسلول، هیدروژن الکترون خود را به اکسیژن مجاورش داده، با آن پیوند برقرار کرده و در نهایت، بار الکتریکی اکسیژن متصل به هیدروژن در مقایسه با حالت خالص حدود

0/5e افزایش یافته که این موضوع در شکل ۵ کاملاً مشخص است. هنگامی که اکسیدروی با H^+ آرایش می‌یابد بار اتم‌های روی کاهش یافته (کمبود الکترون بین آنها توزیع می‌شود) و تنها بار Zn_9 اندکی افزایش می‌یابد. تغییر بار برای اکسیژن‌ها مقدار کمی است و تنها بار اکسیژن متصل به هیدروژن (O_{25}) مقدار چشمگیری افزایش می‌یابد. با آرایش H^0 بار اتم‌های روی مجاور Zn_9 (اتم‌های Zn_{15} , Zn_{13} , Zn_{11} و Zn_8) کاهش یافته و بار دیگر اتم‌ها (مانند Zn_9) افزایش یافته یا ثابت می‌ماند. در این حالت افزایش بار اکسیژن‌ها از حالت H^+ بیشتر است. با آرایش H^- الکترون اضافی علاوه بر میان اتم‌های اکسیژن در بین همه‌ی اتم‌های روی نیز توزیع می‌شود. در نهایت می‌توان گفت که در همه‌ی حالت‌های آرایش، هیدروژن به اکسیژن مجاورش نزدیک شده و صرفنظر از نوع بار می‌تواند به راحتی در بین اتم‌های ساختار قرار گرفته و بار اضافی ناشی از حضور آن بین دیگر اتم‌ها توزیع شود.



شکل ۵- تأثیر بار هیدروژن بر ساختار اکسیدروی در حالت‌های مختلف آرایش بین جایگاهی H^+ و H^0 , H^- و H

آنالیز بیدر برای ZnO خالص، در توافق با نتایج دیگران [۱۹]، حجم هر اتم روی را $۷۷/۰۰۷ (a.u.)^3$ و حجم هر اتم اکسیژن را $۹۳/۶۶۳ (a.u.)^3$ محاسبه می‌کند. در آرایش اکسیدروی با H^+ ، حجم همه اتم‌ها به‌ویژه اتم‌های Zn_2 , Zn_4 و Zn_6 کاهش می‌یابد و تنها حجم اکسیژن متصل به هیدروژن (O_{25}) افزایش یافته که به دلیل اضافه شدن حجم هیدروژن به آن است و در نهایت حجم کل ابرسلول کاهش می‌یابد. این در حالی است که در حالت‌های H^0 و H^- حجم اکثر اتم‌ها و در نتیجه حجم کل ابرسلول افزایش می‌یابد. بنابراین آنالیز بیدر هم نتایج قبلی را در مورد تأثیر نوع بار هیدروژن، بر حجم ابرسلولها تایید می‌کند.

۵- نتیجه گیری

آلایش اکسیدروی با اتم هیدروژن در حالت های H^+ ، H^0 و H^- با نظریه تابعی چگالی بررسی شد. نتایج نشان دادند که نوع بار اتم هیدروژن بر مقادیر ΔH_f تاثیر می گذارد. حالت H^+ با داشتن ΔH_f منفی در بازه ی مطلوبی از E_F پایدارترین حالت بوده، درحالی که تشکیل هیدروژن در حالات H^0 و H^- به دلیل داشتن ΔH_f مثبت، احتمالاً با صرف انرژی همراه خواهد بود. محاسبات نشان می دهد آلایش با H^0 و H^- افزایش پارامتر شبکه ی c و حجم ابرسلول، و آلایش با H^+ کاهش این مقادیر را به دنبال خواهد داشت. آنالیز بیدر هم این نتایج را در مورد تاثیر نوع بار هیدروژن، بر حجم ابرسلولها تایید می کند. چگالی بار الکترونی و آنالیز بیدر نشان داد صرف نظر از بار کل ابرسلول، هیدروژن الکترون خود را به اکسیژن مجاورش داده، با آن پیوند برقرار کرده و در نهایت بار الکتریکی اکسیژن متصل به هیدروژن نسبت به حالت غیر آلییده $0.5e$ افزایش می یابد و اتم روی به همسایه هایش نزدیک شده و چگالی بار الکترونی آن اندکی افزایش می یابد.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت های معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه سمنان و دانشگاه تهران صمیمانه تشکر می نمایند.

۶- مراجع

- [1] P. Gori, M. Rakel, C. Cobet, *Phys. Rev. B*, **81** (2010) 125207.
- [2] C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, No. 5 (2000) 1012.
- [3] A. Janotti, C. G. Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.*, **72** (2009)1.
- [4] A. Kronenberger, A. Polity, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, *Phys. Rev. B*, **86** (2012) 115334.
- [5] Y.H. Kim, S. Zh. Karazhanov, W.M. Kim, *Phys. Status Solidi B*, **248**, No. 7 (2011) 1702.
- [6] L. Chen, W. Chen, J. Wang, F. Chau-Nan Hong, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, No. 23 (2004) 5628.
- [7] P. F. Cia, J. B. You, X. W. Zhang, J. J. Dong, X. L. Yang, Z. G. Yin, and N. F. Chen, *J. Appl. Phys.*, **105** (2009) 083713.
- [8] I. Takahashi and Y. Hayashi, *Jap. J. of Appl. Phys.* **54** (2015) 01AD07.
- [9] D. Gaspar, L. Pereira, K. Gehrke, B. Galler, E. Fortunato, and R. Martins, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **163** (2017) 255.
- [10] B. Macco, H. C.M. Knoop, M. A. Verheijen, W. Beyer, M. Creatore, and W. M. M. Kessels, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Accepted 17 May 2017.
- [11] S. G. Koch, E. V. Lavrov, and J. Weber, *Phys. Rev. B* **89** (2014) 235203.
- [12] S. Zh. Karazhanov and A. G. Ulyashin, *Phys. Rev. B*, **78** (2008) 085213.
- [13] F. Herklotz, E. V. Lavrov, J. Weber, *Physica B*, **404** (2009) 4349.
- [14] F.T. Kong, H.J. Tao, H.R. Gong, *J. of Hydr. Ener.*, **38** (2013)5974.

- [15] X. Li, S. Limpijumnong, W. Q. Tian, H. B. Sun, S. B. Zhang, *Phys. Rev. B.*, **78** (2008) 113203.
- [16] F. Bustanafroz, M. Fazli, M. Mohamadizade, M. J. Tafreshi, *Opt Quant Electron*, **48** (2016) 297.
- [17] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys, Cond. Mat.*, **21** (2009) 395502.
- [18] Y. R. Park, J. Kim, and Y.S. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, **255** (2009) 9010.
- [19] X. Ma, Y. Wu, Y. Lv, and Y. Zhu, *J. Phys. Chem. C*, **117** (2013) 26029.