



ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი

სამაგისტრო პროგრამა ფუნდამენტური ფიზიკა

მოდული კონდენსირებული გარემოს ფიზიკა

# ელექტრული გამტარობის მართვის თეორიული შესწავლა თუთიის გალატში, $ZnGa_2O_4$

ავტორი:

ცოტნე გამსახურდაშვილი

ხელმძღვანელი:

ასოც. პროფ. თამარ ჭელიძე

თბილისი 2021



# შინაარსი

ანოტაცია	2
1 შესავალი	3
1.1 აქტუალობა	3
1.2 თუთიის გალატის ( $ZnGa_2O_4$ ) სტრუქტურა	3
2 დეფექტების თერმოდინამიკა	5
2.1 დეფექტების ტიპები კრისტალში	5
2.2 კროგერისა და ვინკის აღნიშვნები (Kröger-Vink)	5
2.3 დეფექტების წონასწორობა	6
2.4 დეფექტების წონასწორობა	7
3 დეფექტების თერმოდინამიკული წონასწორობა	10
3.1 ვაკანსიების დეფექტები	10
3.2 ანტისტრუქტურული დეფექტები	11
3.3 ელექტრონების კონცენტრაციის განტოლება	12
3.4 შედეგები	13
4 კონცენტრაციები კვანტურ ფენებში	15
4.1 პოშლ-ტელერის პოტენციალი (Pöschl-Teller)	15
4.2 კულონის პოტენციალი	16
4.3 შედეგები	18
5 დასკვნა	20
A დანართი	21
A.1 დეფექტების იონიზაციის ენერგიები	21
A.2 ცხრილები	22
A.3 შროდინგერის განტოლება პოშლ-ტელერის პოტენციალისთვის	24
A.4 შროდინგერის განტოლება კულონის 2D პოტენციალისთვის	26
ლიტერატურა	30

## ანოტაცია

სამაგისტრო ნაშრომში განხილულია სპინელის სტრუქტურის ( $AB_2O_4$ ) ნახევარგამტარი ნივთიერება  $ZnGa_2O_4$  (თუთიის გალატი). თუთიის გალატს საკმაოდ ფართო, დაახლოებით 5eV-ის, აკრძალული ზონა გააჩნია და მაღალი ქიმიური სტაბილურობისა და გამორჩეული ოპტიკური თვისებების გამო ძალიან პერსპექტიული მასალაა ოპტოელექტრონიკაში, მაღალი სიმძლავრის დანადგარებში და სხვ. ჩვენ თეორიულად შევისწავლეთ ელექტრული და ხვრელური გამტარობის მართვის შესაძლებლობები და დავადგინეთ ელ. გამტარობაზე პასუხისმეგებელი დეფექტი სხვადასხვა ზონებში.

ელექტრული გამტარობის მართვის შესაძლებლობების შესასწავლად გამოვიყენეთ კროგერის კვაზი-ქიმიური რეაქციების მეთოდი, რომელიც საშუალებას გვაძლევს განვსაზღვროთ მუხტის მატარებლებისა და გამტარობაზე პასუხისმეგებელი დეფექტების კონცენტრაციები, როგორც გარემომცველი ატმოსფეროს ტემპერატურისა და წნევის ფუნქცია, რაც საშუალებას გვაძლევს ვიპოვოთ ამ თერმოდინამიკური სიდიდეების ოპტიმალური პარამეტრები.

ამ მეთოდის თანახმად მუხტის მატარებლების და დეფექტების გაჩენის, მათი ურთიერთქმედების რეაქციები წარმოდგინდება ქიმიური რეაქციების სახით და მოქმედ მასათა კანონის საშუალებით ხდება წონასწორული კონცენტრაციების განსაზღვრა. წარმოდგენილ ნაშრომში შესწავლილია როგორც თუთიის გალატის მოცულობითი ნიმუშები, ასევე კვანტური ფენები.

## Abstract

In the presented work we investigate the possibilities of controlling conductivity type in spinel zinc gallate,  $ZnGa_2O_4$ .  $ZnGa_2O_4$  is the ternary ultra-wide bandgap oxide semi conductor with the largest bandgap ( 5eV), making this material very promising for implementations in deep UV optoelectronics and ultra-high power electronics.

In order to investigate the possibilities of controlling conductivity, which is the concentration of charge carriers, we performed the thermodynamic analyses of concentration equilibrium of charge carriers and point defects. The thermodynamic equilibrium in the  $ZnGa_2O_4$  (crystal) -  $O_2$  (gas) system was modeled by the Kroger method of quasi-chemical equations. In this method, the creation of dominant defects and charge carriers are written as chemical reactions. The corresponding mass action laws, together with the electro-neutrality condition and impurity mass balance equation, give a system of equations for the concentrations of the main charged species (acceptor and donor defects, electrons and holes), as well as concentrations of vacant sites and anti-site defects, existing in the crystal.

Alongside bulk crystal case, we also investigated thin films case, in which quantum effects are important. We corrected the activation energies in the defect concentration equations and performed the same calculations.

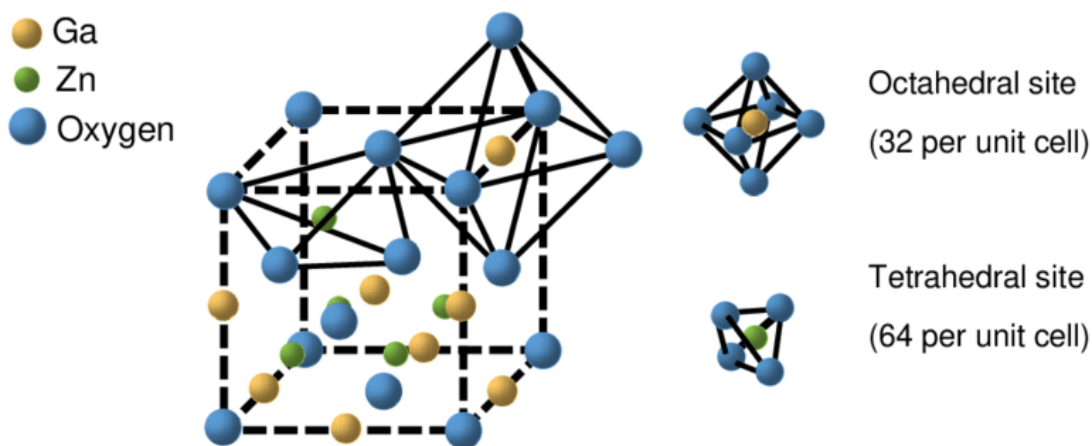
# 1 შესავალი

## 1.1 აქტუალობა

ფართოზონიანი ნახევარგამტარი ოქსიდები დიდ ინტერესს იწვევს [1, 2] მათი ქიმიური სტაბილურობით, ელექტრული გამტარობის მართვის შესაძლებლობებით და დიდი მონოკრისტალის გაზრდის შესაძლებლობებით დაბალ ფასად. ერთ-ერთი ასეთი ოქსიდი არის  $Ga_2O_3$  (4.6-4.9 eV აკრძალული ზონით). გალიუმის ოქსიდი შესწავლილი იქნა სხვადასხვა ოქსიდებთან, ერთ-ერთი ოქრისიდია  $ZnO$  ( $Ga_2O_3 : ZnO$ ) Zhao et al. [3], ეს ორი ოქსიდი ქმნის სპინელის სტრუქტურის კრისტალს თუთიის გალატს  $ZnGa_2O_4$  და აქვს გალიუმის ოქსიდზე ოდნავ დიდი, 5eV, აკრძალული ზონა. ამ ნივთიერების ტექნოლოგიური გამოყენება შეიძლება ფოტონიკაში: ფოტოდეტექტორებში, ფოტოტრანზისტორებში, გაზის სენსორებში და სხვა. ამ შესაძლებლობისთვის საჭიროა გამოვიკვლიოთ მისი ელექტრული გამტარობის მართვის შესაძლებლობები.

## 1.2 თუთიის გალატის ( $ZnGa_2O_4$ ) სტრუქტურა

თუთიის გალატი ( $ZnGa_2O_4$ ) არის ორი ოქსიდის  $ZnO$ -ის და  $Ga_2O_3$ -ის ნაერთი, რომელიც კრისტალირდება კუბურ სპინელის სტრუქტურაში ( $Fd_{3m}$ ,  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma$ ), რომლის ზოგადი ქიმიური ფორმულა არის  $AB_2O_4$ , სადაც  $A$  ელემენტი არის II ჯგუფის მეტალი და  $B$  ელემენტი არის III ჯგუფის მეტალი.  $Ga^{3+}$  იონები იკავებენ მესრის ოქტაჰედრულ უბნებს ( $O_h$ ), ხოლო  $Zn^{2+}$  იონები - ტეტრაჰედრულ უბნებს ( $T_d$ ), როგორც ეს სურათ 1-ზეა ნაჩვენები.



სურ. 1:  $ZnGa_2O_4$ -ის კრისტალური სტრუქტურა Wang et al. [4]

$ZnGaO$ -ს აქვს დაახლოებით 5eV ენერჯის ზომის აკრძალული ზონა Omata et al. [5].

ნორმალურ მდგომარეობაში სისტემა წარმოადგენს მჭიდროდ შეკრულ ოქტეტს და არის

ინსულატორი Paudel et al. [6]. კათიონების განაწილება  $T_d$  და  $O_h$  უბნებში დამოკიდებულია რამდენიმე ფაქტორზე, მინარევებზე [7, 8] და მომზადების მეთოდებზე [9, 10]. კათიონების მოუწესრიგებელმა განაწილებამ შეიძლება გამოიწვიოს დამატებითი დამატებითი თვით-დოპირების გზების გაჩენა Shi et al. [11]. სპინელებში ხშირია ანტისტრუქტურული დეფექტებისგან გამოწვეული ინვერტული კათიონური განაწილება, რაც ზრდის გამტარობას Zakutayev et al. [12].

## 2 დეფექტების თერმოდინამიკა

### 2.1 დეფექტების ტიპები კრისტალში

დეფექტების არსებობა შესაძლებელია ყველა მესერში ნებისმიერ ტემპერატურაზე და ისინი გავლენას ახდენენ ქიმიურ და ფიზიკურ თვისებებზე. დეფექტები შეიძლება იყოს წერტილოვანი, წრფივი ან უფრო მაღალი განზომილების. ამ ნაშრომის ფარგლებში განვიხილავთ მხოლოდ წერტილოვან დეფექტებს.

მესერში გამოყოფენ 6 ძირითად წერტილოვან დეფექტს:

1. ფონონები
2. ექსიტონები
3. ელექტრონები და ხვრელები
4. ვაკანსიები და კვანძთაშორისი ატომები
5. მინარეული ატომები მესრის კვანძებში ან კვანძთაშორის ადგილებში
6. ანტისტრუქტურული დეფექტები W. Shockley and Seitz [13]

### 2.2 კროგერისა და ვინკის აღნიშვნები (Kröger-Vink)

კროგერმა და ვინკმა (F.A.Kröger, H.J.Vink) კონვენციურად ჩამოაყალიბეს მესერში წერტილოვანი დეფექტების აღწერის აღნიშვნები.

აღნიშვნის ზოგადი ფორმულა არის:

$$M_S^C \quad (2.2.1)$$

- M აღნიშნავს დეფექტის ტიპს, რაც შეიძლება იყოს:
  - ატომის ქიმიური სიმბოლო
  - ან V, ვაკანსია
- S აღნიშნავს დეფექტის მდებარეობას
  - ატომის ქიმიური სიმბოლო, თუ ატომის მესრის კვანძს იკავებს
  - ან i, თუ კვანძთაშორის ადგილს იკავებს
- C აღნიშნავს ელექტურ მუხტს - /, •, ×, შესაბამისად, უარყოფითი, დადებითი ან ნეიტრალური ელექტური მუხტისთვის

ეფექტური მუხტი განიმარტება, როგორც საიტზე არსებულ მუხტს გამოკლებული ის მუხტი, რომელიც ექნებოდა ამ საიტს იდეალური კრისტალის შემთხვევაში.

ელექტრონსა და ელექტრონის ხვრელს აქვთ თავიანთი აღნიშვნები, შესაბამისად -  $e$  და  $h$  Kröger and Vink [14].

### 2.3 დეფექტების წონასწორობა

დეფექტების წარმოქმნის რეაქციების ურთიერთქმედების ჩაწერის შემდეგ საჭიროა წონასწორობის პირობების ფორმულირება დეფექტების კონცენტრაციებისთვის და კომპონენტების პარციალური წნევებისთვის. დეფექტების წონასწორობა აღიწერება მოქმედ მასათა კანონით.

ჩაკეტილ სისტემაში ქიმიური რეაქციის გიბსის თავისუფალი ენერჯის ცვლილება  $\Delta G$  არის:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.3.1)$$

სადაც  $\Delta H$  არის ენტალპიის ცვლილება,  $\Delta S$  - ენტროპიის ცვლილება და  $T$  - აბსოლუტური ტემპერატურა.

მესრიში ერთი დეფექტის შექმნისას იზრდება სისტემის შინაგანი ენერჯია და დეფექტის წარმოქმნის ენტალპია არის დადებითი. ამასთანავე, სისტემის კონფიგურაციული ენტროპიაც იზრდება და დეფექტების კონცენტრაციების წონასწორობა მიიღწევა როდესაც სისტემის გიბსის ენერჯია არის მინიმუმი. თერმოდინამიკულად ეს ნიშნავს რომ  $0^\circ K$  ტემპერატურის ზემოთ დეფექტები ყოველთვის იარსებებს.

კრისტალში ყველა ტიპის დეფექტის შექმნა შესაძლებელია, თუმცა მათი წარმოქმნის თავისუფალი ენერჯიები განსხვავებულია და ზოგიერთი დეფექტი იქნება დომინანტური. დეფექტების კონცენტრაციები დამოკიდებულია ტემპერატურაზე და სხვა ცვლადებზე, შესაბამისად დეფექტების წონასწორობა დიდი წარმოქმნის ენტალპიით, რომელიც არ იყო მნიშვნელოვანი დაბალ ტემპერატურებზე, მნიშვნელოვანი გახდეს მაღალ ტემპერატურებზე.

დეფექტების წარმოქმნა განიხილება სტატისტიკური თერმოდინამიკით. თუ გვაქვს  $n_v$  მოლის ვაკანსიები მესერში, მთლიანი ენტალპიის ცვლილება იქნება  $n_v\Delta H$ , რაც არის საჭირო ენერჯია ახალი საიტების შესაქმნელად.

გვაქვს 2 ტიპის ეტროპია: ვიბრაციული ენტროპია და კონფიგურაციული ენტროპია. პირველი აღწერს ახალი საიტების გარშემო არსებული ვიბრაციების გამო შექმნილ ენტროპიის ცვლილებას  $\Delta S_{vib}$ , სრული ვიბრაციული ენტროპიის ცვლილება პროპორციულია ვაკანსიების რაოდენობის, ანუ არის  $n_v\Delta S$ .

მეორე, კონფიგურაციული ენტროპიის ცვლილება  $\Delta S_{conf}$ , აღწერს ახალი საიტების განაწილებას მთლიან მესერში.



$n_v$  რაოდენობის ახალი მესრის კვანძის წარმოქმნის მთლიანი გიბსის ენერჯის ცვლილება იქნება:

$$\Delta G = n_v (\Delta H - T\Delta S_{vib}) - T\Delta S_{conf} \quad (2.3.2)$$

მთლიანი კონფიგურაციული ენტროპიის ცვლილება შეიძლება დაითვალოს თერმოდინამიკული ალბათობით  $W$ :

$$\Delta S_{conf} = k_B \ln W \quad (2.3.3)$$

თერმოდინამიკული ალბათობა  $W$  აღწერს  $n_v$  ვაკანსიების განაწილებას მთლიან მესრის კვანძების რაოდენობაში  $N + n_v$ , ანუ:

$$W = \frac{(N + n_v)!}{N!n_v!} \quad (2.3.4)$$

$N$  და  $n_v$  დიდი რიცხვებია და ფორმულის გასამარტივებლად შეგვიძლია გამოვიყენოთ სტირლინგის მიახლოება (Stirling's approximation) ( $\ln n! = n \ln n - n$  როცა  $x \gg 1$ ), მივიღებთ:

$$\Delta S_{conf} = k_B \left( N \ln \frac{N + n_v}{N} + n_v \ln \frac{N + n_v}{n_v} \right) \quad (2.3.5)$$

წონასწორულ მდგომარეობაში  $\Delta G$ -ის წარმოებული  $n_v$ -ით ნულის ტოლი უნდა იყოს, შესაბამისად:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n_v} = \Delta H - T\Delta S_{vib} + k_B T \ln \frac{n_v}{N + n_v} = 0 \quad (2.3.6)$$

აქედან მივიღებთ:

$$K_v = \frac{n_v}{N + n_v} = \exp \left\{ \frac{\Delta S_{vib}}{k_B} \right\} \exp \left\{ \frac{-\Delta H}{k_B T} \right\} \quad (2.3.7)$$

სადაც  $K_v$  არის წონასწორობის მუდმივა ვაკანსიების ფორმაციის რეაქციაში.

$\Delta S_{vib}$  და  $\Delta H$  აღწერს ვიბრაციული ენტროპიის და ენტალპიის ცვლილებას ერთ ვაკანსიაზე, ერთი მოლი ვაკანსიისთვის  $k_B$  ბოლცმანის მუდმივა უნდა ჩავანაცვლოთ  $R = N_A k_B$ -ით, სადაც  $N_A$  არის ავოგადროს რიცხვი.

სხვა ტიპის დეფექტებისთვისაც წონასწორობის მუდმივა გამოიყვანება იგივენაირად. Aven and Prener [15] ელექტრონსა და ელექტრონის ხვრელს აქვთ თავიანთი აღნიშვნები, შესაბამისად -  $e$  და  $h$  Kröger and Vink [14].

## 2.4 დეფექტების წონასწორობა

დეფექტების წარმოქმნის რეაქციების ურთიერთქმედების ჩაწერის შემდეგ საჭიროა წონასწორობის პირობების ფორმულირება დეფექტების კონცენტრაციებისთვის და კომპონენტების პარციალური წნევებისთვის. დეფექტების წონასწორობა აღიწერება მოქმედ მასათა კანონით.

ჩაკეტილ სისტემაში ქიმიური რექციის გიბსის თავისუფალი ენერჯის ცვლილება  $\Delta G$  არის:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.4.1)$$

სადაც  $\Delta H$  არის ენტალპიის ცვლილება,  $\Delta S$  - ენტროპიის ცვლილება და  $T$  - აბსოლუტური ტემპერატურა.

მესრის ელემენტში ერთი დეფექტის შექმნისას იზრდება სისტემის შინაგანი ენერჯია და დეფექტის წარმოქმნის ენტალპია არის დადებითი. ამასთანავე, სისტემის კონფიგურაციული ენტროპიაც იზრდება და დეფექტების კონცენტრაციების წონასწორობა მიიღწევა როდესაც სისტემის გიბსის ენერჯია არის მინიმუმი. თერმოდინამიკულად ეს ნიშნავს რომ  $0^\circ K$  ტემპერატურის ზემოთ დეფექტები ყოველთვის იარსებებს.

კრისტალში ყველა ტიპის დეფექტის შექმნა შესაძლებელია, თუმცა მათი წარმოქმნის თავისუფალი ენერჯიები განსხვავებულია და ზოგიერთი დეფექტი იქნება დომინანტური. დეფექტების კონცენტრაციები დამოკიდებულია ტემპერატურაზე და სხვა ცვლადებზე, შესაბამისად დეფექტების წონასწორობა დიდი წარმოქმნის ენტალპიით, რომელიც არ იყო მნიშვნელოვანი დაბალ ტემპერატურებზე, მნიშვნელოვანი გახდეს მაღალ ტემპერატურებზე.

დეფექტების წარმოქმნა განიხილება სტატისტიკური თერმოდინამიკით. თუ გვაქვს  $n_v$  მოლის ვაკანსიები მესერში, მთლიანი ენტალპიის ცვლილება იქნება  $n_v\Delta H$ , რაც არის საჭირო ენერჯია ახალი საიტების შესაქმნელად. გვაქვს 2 ტიპის ეტროპია: ვიბრაციული ენტროპია და კონფიგურაციული ენტროპია.

პირველი აღწერს ახალი საიტების გარშემო არსებული ვიბრაციების გამო შექმნილ ენტროპიის ცვლილებას  $\Delta S_{vib}$ , სრული ვიბრაციული ენტროპიის ცვლილება პროპორციულია ვაკანსიების რაოდენობის, ანუ არის  $n_v\Delta S$ .

მეორე, კონფიგურაციული ენტროპიის ცვლილება  $\Delta S_{conf}$ , აღწერს ახალი საიტების განაწილებას მთლიან მესერში.

$n_v$  რაოდენობის ახალი მესრის კვანძის წარმოქმნის მთლიანი გიბსის ენერჯის ცვლილება იქნება:

$$\Delta G = n_v (\Delta H - T\Delta S_{vib}) - T\Delta S_{conf} \quad (2.4.2)$$

მთლიანი კონფიგურაციული ენტროპიის ცვლილება შეიძლება დაითვალოს თერმოდინამიკული ალბათობით  $W$ :

$$\Delta S_{conf} = k_B \ln W \quad (2.4.3)$$

თერმოდინამიკული ალბათობა  $W$  აღწერს  $n_v$  ვაკანსიების განაწილებას მთლიან მესრის კვანძების რაოდენობაში  $N + n_v$ , ანუ:

$$W = \frac{(N + n_v)!}{N!n_v!} \quad (2.4.4)$$

$N$  და  $n_v$  დიდი რიცხვებია და ფორმულის გასამარტივებლად შეგვიძლია გამოვიყენოთ სტირლინგის მიახლოება (Stirling's approximation) ( $\ln n! = n \ln n - n$  როცა  $x \gg 1$ ), მივიღებთ:

$$\Delta S_{conf} = k_B \left( N \ln \frac{N + n_v}{N} + n_v \ln \frac{N + n_v}{n_v} \right) \quad (2.4.5)$$

წონასწორულ მდგომარეობაში  $\Delta G$ -ის წარმოებული  $n_v$ -ით ნულის ტოლი უნდა იყოს, შესაბამისად:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n_v} = \Delta H - T \Delta S_{vib} + k_B T \ln \frac{n_v}{N + n_v} = 0 \quad (2.4.6)$$

აქედან მივიღებთ:

$$K_v = \frac{n_v}{N + n_v} = \exp \left\{ \frac{\Delta S_{vib}}{k_B} \right\} \exp \left\{ \frac{-\Delta H}{k_B T} \right\} \quad (2.4.7)$$

სადაც  $K_v$  არის წონასწორობის მუდმივა ვაკანსიების წარმოქმნის რეაქციაში.

$\Delta S_{vib}$  და  $\Delta H$  აღწერს ვიბრაციული ენტროპიის და ენტალპიის ცვლილებას ერთ ვაკანსიაზე, ერთი მოლი ვაკანისთვის  $k_B$  ბოლცმანის მუდმივა უნდა ჩავანაცვლოთ  $R = N_A k_B$ -ით, სადაც  $N_A$  არის ავოგადროს რიცხვი.

სხვა ტიპის დეფექტებისთვისაც წონასწორობის მუდმივა გამოიყვანება იგივენაირად. Aven and Prener [15]

### 3 დეფექტების თერმოდინამიკული წონასწორობა

გიბსის ფაზური წესის თანახმად სისტემის თავისუფლების ხარისხი  $F$  არის:

$$F = C - P + 2 \quad (3.0.1)$$

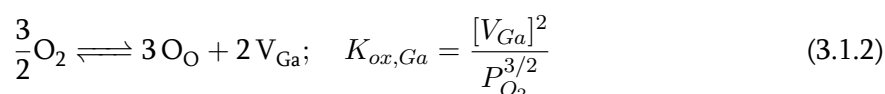
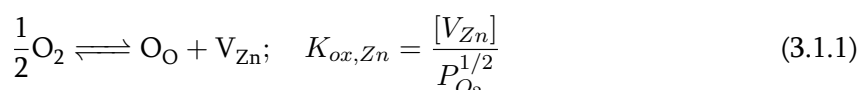
სადაც,  $C$  არის კომპონენტების რაოდენობა, ხოლო  $P$  ფაზების რაოდენობა.

თუთიის გალატისთვის ( $ZnGa_2O_4$ ) გვაქვს 3 კომპონენტი და განვიხილავთ 2 ფაზას, შესაბამისად გვექნება  $F = 3$  თავისუფლების ხარისხი.

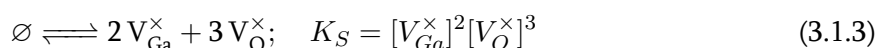
სისტემის აღსაწერად საკმარისია, ჟანგბადის პარციალური წნევა  $P_{O_2}$ , გალიუმისა და თუთიის პარციალური წნევების ფარდობა  $x = \frac{P_{Ga}}{P_{Zn}}$  და ტემპერატურა  $T$ .

#### 3.1 ვაკანსიების დეფექტები

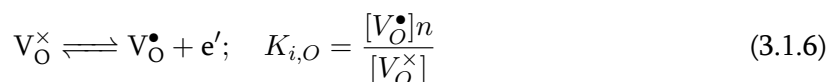
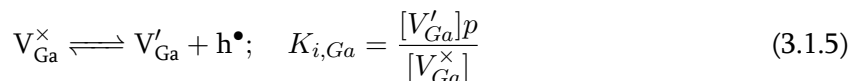
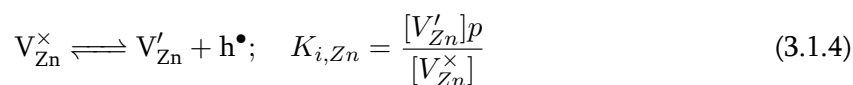
ოქსიდაცია  $ZnO$  და  $Ga_2O_3$ -სთვის:



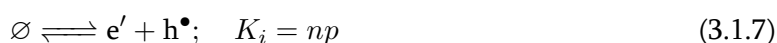
შოტკის დეფექტების წყვილი:



ვაკანსიების იონიზაციები:

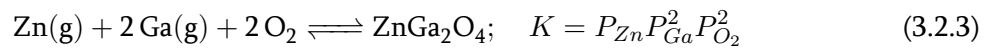
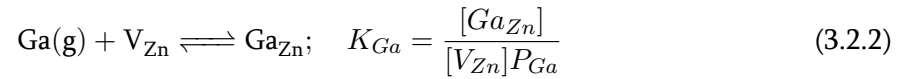
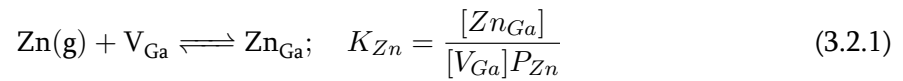


თერმული იონიზაციის პირობა:



### 3.2 ანტიტრუქტურული დეფექტები

თუთიის და გალიუმი კონდენსირების რეაქციები:



ამ განტოლებებით მივიღებთ:

$$P_{\text{Zn}} = \left( \frac{K}{x^2 p_{\text{O}_2}^2} \right)^{1/3} \quad (3.2.4)$$

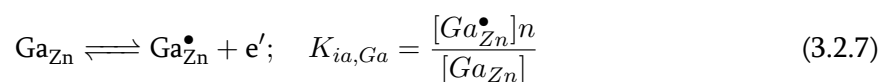
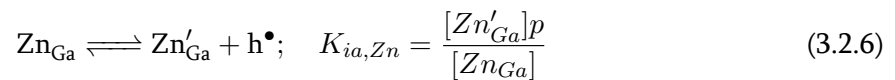
და

$$P_{\text{Ga}} = \left( Kx \frac{1}{p_{\text{O}_2}^2} \right)^{1/3} \quad (3.2.5)$$

სადაც

$$x = \frac{P_{\text{Ga}}}{P_{\text{Zn}}}.$$

ანტიტრუქტურული დეფექტების იონიზაციები:



### 3.3 ელექტრონების კონცენტრაციის განტოლება

ელექტრონეიტრალობის პირობა:

$$n + [V'_{Zn}] + [V'_{Ga}] + [Zn'_{Ga}] = p + [V\dot{O}] + [Ga\dot{Zn}] \quad (3.3.1)$$

მნიშვნელობების ჩასმით მივიღებთ:

$$n + K_{i,Zn}[V'_{Zn}] \frac{n}{K_i} + K_{i,Ga}[V'_{Ga}] \frac{n}{K_i} + K_{ia,Zn}[Zn'_{Ga}] \frac{n}{K_i} = \frac{K_i}{n} + K_{i,O}[V\dot{O}] \frac{1}{n} + K_{ia,Ga}[Ga\dot{Zn}] \frac{1}{n} \quad (3.3.2)$$

რაც არის კვადრატული განტოლება:

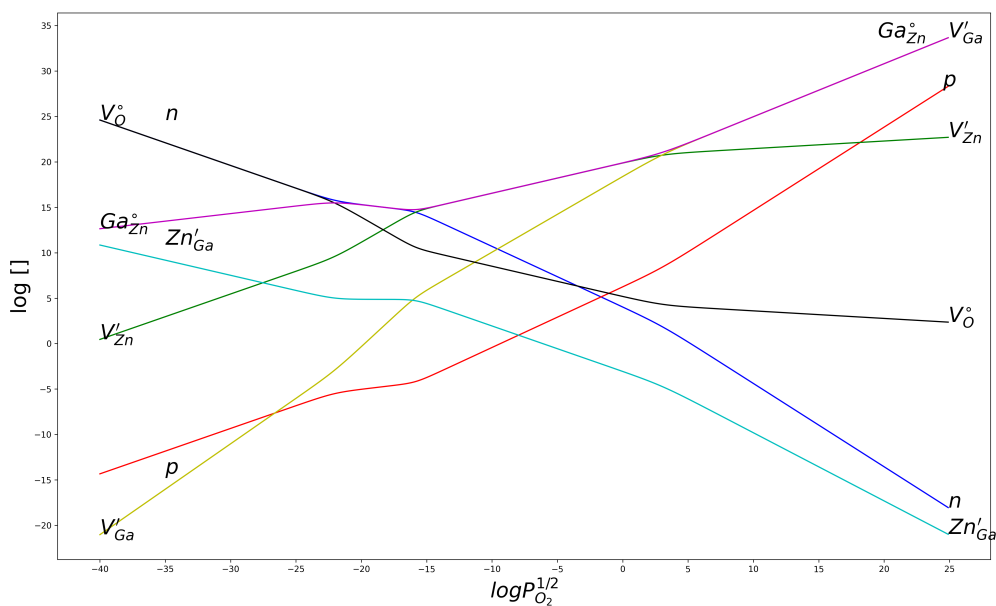
$$n^2 = \frac{K_i + K_{i,O}[V\dot{O}] + K_{ia,Ga}[Ga\dot{Zn}]}{1 + K_{i,Zn}[V'_{Zn}]/K_i + K_{i,Ga}[V'_{Ga}]/K_i + K_{ia,Zn}[Zn'_{Ga}]/K_i} \quad (3.3.3)$$

### 3.4 შედეგები

ელექტრონების კონცენტრაციის ცოდნით შესაძლებელია განისაზღვროს ხვრელებისა და ყველა სხვა დანარჩენი დეფექტების კონცენტრაციები. წონასწორული მდგომარეობის შესაბამისი მუდმივები აღებული ექსპერიმენტული შედეგებიდან და მოცემულია დანართში.

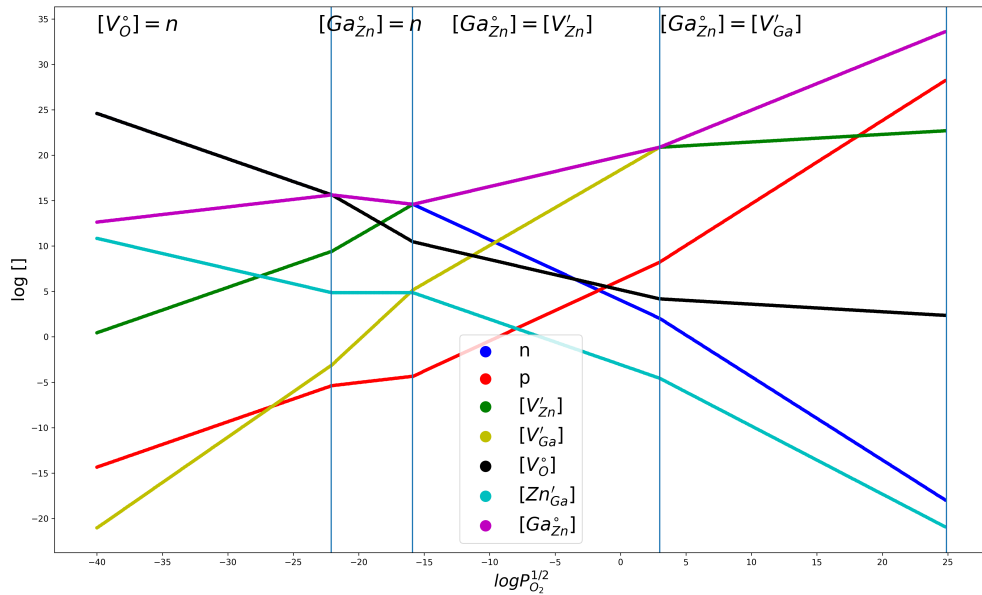
ტემპერატურის მნიშვნელობა ავიღეთ  $T = 775^{\circ}C$  და გალიუმისა და თუთიის პარციალური წნევების ფარდობა  $x = 1.2$ . დანარჩენი მუდმივები იხილეთ დანართში ცხრილის სახით.

დეფექტების კონცენტრაციების დამოკიდებულებას ჟანგბადის პარციალურ წნევაზე აქვს შემდეგი სახე:



სურ. 2: დეფექტების კონცენტრაციების დამოკიდებულება ჟანგბადის პარციალურ წნევაზე, ლოგარითმული სკალა

გრაფიკი უკეთ გასაანალიზებლად გამოვიყენეთ ბრაუერის აპროქსიმაცია (Brouwer approximation) და გრაფიკი დავყავით წნევის უბნებად სადაც უკეთესად ჩანს დეფექტების კომპენსაციების უბნები.



სურ. 3: დეფექტების კონცენტრაციების დამოკიდებულება ჟანგბადის პარციალურ წნევაზე, ლოგარითული სკალა, ბრაუერის აპროქსიმაცია

გრაფიკიდან ჩანს რომ ნივთიერება არის ბიპოლარული. ჟანგბადის ძალიან დაბალ წნევაზე არის n-ტიპის ნახევარგამტარი, ხოლო შემდეგ ის ხდება p-ტიპის ნახევარგამტარი.



## 4 კონცენტრაციები კვანტურ ფენებში

როდესაც განვიხილავთ ნანო-ზომის თხელ ფენებს საჭიროა გავითვალისწინოთ კვანტური ეფექტებიც. კვანტური ფენების აღსაწერად ვიყენებთ კულონის და პოშლ-ტელერის პოტენციალებს (Pöschl–Teller). შესაბამისი განტოლებები ჩაწერილი იქნება ცილინდრულ კოორდინატებში  $(\rho, \phi, z)$ .

### 4.1 პოშლ-ტელერის პოტენციალი (Pöschl–Teller)

პოტენციურ ენერგიას აქვს შემდეგი სახე:

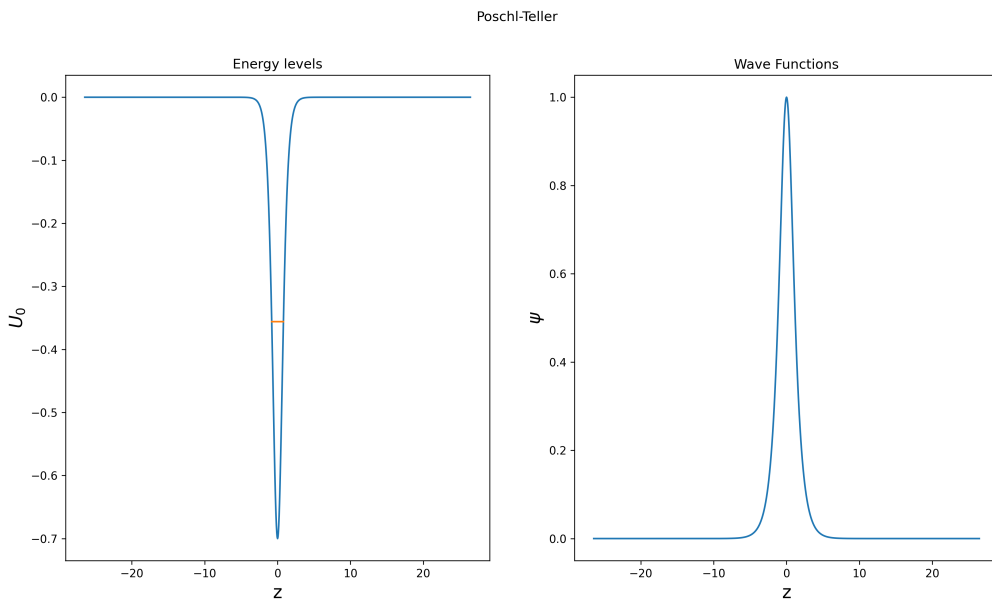
$$U_z = -\frac{U_0}{\cosh^2(\alpha z)} \quad (4.1.1)$$

ამ პოტენციური ენერგიის შესაბამისი შროდინგერის განტოლებას აკმაყოფილებს ტალღური ფუნქცია:

$$\psi_z = (1 - \xi^2)^{\frac{\epsilon}{2}} F[\epsilon - s, \epsilon + s + 1, \epsilon + 1, \frac{1}{2}(1 - \xi)] \quad (4.1.2)$$

სადაც  $\xi = \tanh(\alpha z)$ ,  $\epsilon = \frac{\sqrt{-2\mu E}}{\hbar\alpha}$ ,  $s = \frac{1}{2}(-1 + \sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\hbar^2\alpha^2}})$ ,  $F$  არის ჰიპერგეომეტრიული ფუნქცია.  $\mu$  - ეფექტური მასა. ენერგიის დონეები არის:

$$E_n = -\frac{\hbar^2\alpha^2}{8\mu} \left[ -(1 + 2n) + \sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\hbar^2\alpha^2}} \right]^2 \quad (4.1.3)$$



სურ. 4: პოშლ-ტელერის ენერგიის დონეები და ტალღური ფუნქცია

## 4.2 კულონის პოტენციალი

კულონის პოტენციალს აქვს სახე:

$$U_c = -\frac{e^2}{\epsilon_1} \left[ \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + (z - z_0)^2}} + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + (z + z_0)^2}} \right] \quad (4.2.1)$$

A.V. Chaplik [16] სადაც  $\epsilon_1$  და  $\epsilon_2$  არის  $ZnO$  და  $Ga_2O_3$  ოქსიდების დიელექტრიკული შეღწევა-დობები შესაბამისად.  $\rho$  და  $z$  არის ცილინდრული კოორდინატების ცვლადები.  $(0, 0, z_0)$  დონორის კოორდინატები.  $U_c$  პოტენციური ენერჯიის შესაბამისი შროდინგერის განტოლების ამოსახსნელად, პირველ რიგში ვხსნით შროდინგერის განტოლებას პოტენციური ენერჯიის პირველ მიახლოებაში და შემდეგ ვითვლით შესწორებას შემფოთების თეორიით.

კულონის პოტენციური ენერჯიის პირველი მიახლოება არის:

$$U_{c0} = -\frac{\tilde{e}^2}{\rho} \quad (4.2.2)$$

სადაც  $\tilde{e}^2 = \frac{2e^2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}$ .

პოტენციური ენერჯიის დარჩენილი ნაწილი იქნება:

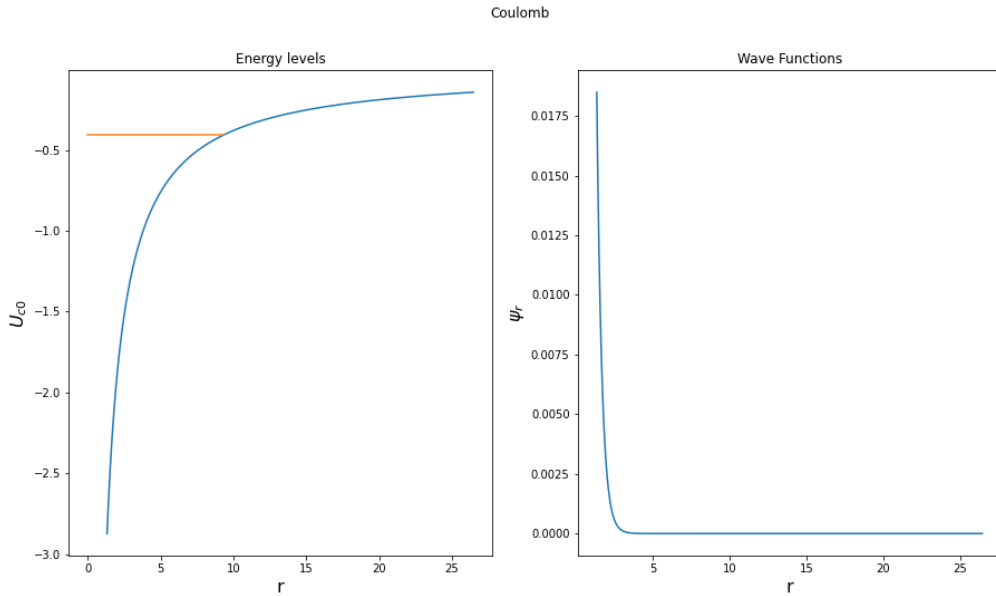
$$V = e^2 \left[ \frac{2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1 \sqrt{\rho^2 + (z - z_0)^2}} - \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1(\epsilon_1 + \epsilon_2)} \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + (z + z_0)^2}} \right] \quad (4.2.3)$$

$U_{c0}$  პოტენციური ენერჯიის შესაბამისი შროდინგერის განტოლებას აკმაყოფილებს ტალღური ფუნქცია:

$$\psi_{\rho, \phi 0} = e^{im\phi} \frac{1}{\sqrt{\rho}} e^{k_n \rho} \rho^{|m| + \frac{1}{2}} \sum_{k=0}^n a_k \rho^k \quad (4.2.4)$$

სადაც  $k_n = \sqrt{-\frac{2\mu E}{\hbar^2}}$  და  $a_{k+1} = a_k \frac{2 \left[ k_n(k + |m| + \frac{1}{2}) - \frac{\mu \tilde{e}^2}{\hbar^2} \right]}{(k+1)(k+2(|m| + \frac{1}{2}))}$  და ენერჯიის დონეები:

$$E_{cn} = -\frac{\mu \tilde{e}^4}{2\hbar^2(n + |m| + \frac{1}{2})^2} \quad (4.2.5)$$



სურ. 5: კულონის პოტენციური ენერჯის შესაბამისი ენერჯის დონეები და ტალღური ფუნქცია

კულონის პოტენციური ენერჯის პირველი შესწორება შეშფოთების თეორიით არის:

$$E' = \langle \psi_{\rho, \phi_0} \psi_z | V | \psi_{\rho, \phi_0} \psi_z \rangle = \int_0^{\rho_0} \int_0^{2\pi} \int_{z_1}^{z_2} |\psi_{\rho, \phi_0} \psi_z|^2 V \rho d\rho d\phi dz \quad (4.2.6)$$

აქ ტალღური ფუნქციები ნორმირებულია 1-ზე:

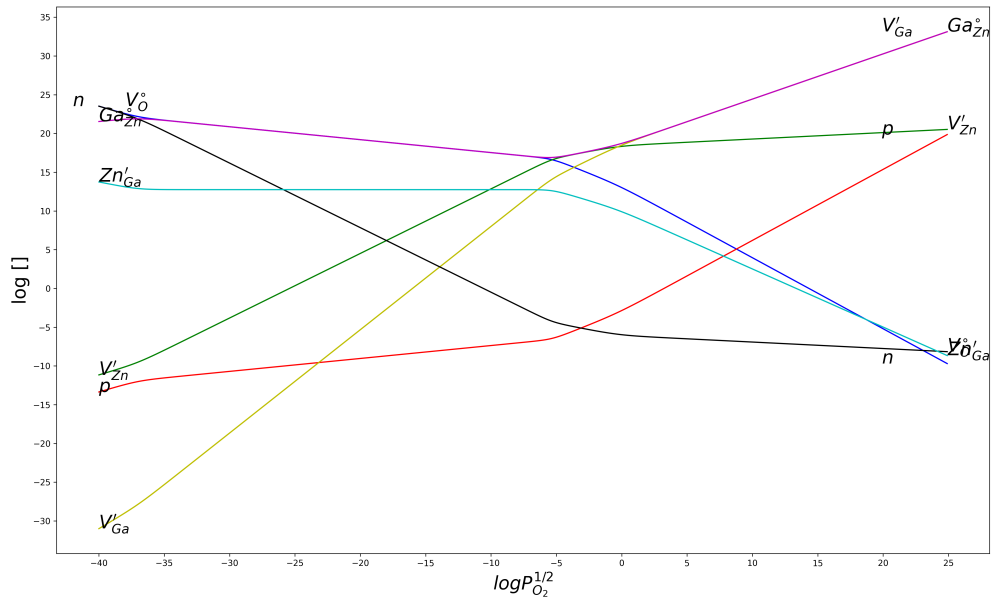
$$\int |\psi_{\rho, \phi_0} \psi_z|^2 \rho d\rho d\phi dz = 1 \quad (4.2.7)$$

ხოლო ჯამური ენერჯია იქნება:

$$E_{tot} = E + E_c + E' \quad (4.2.8)$$

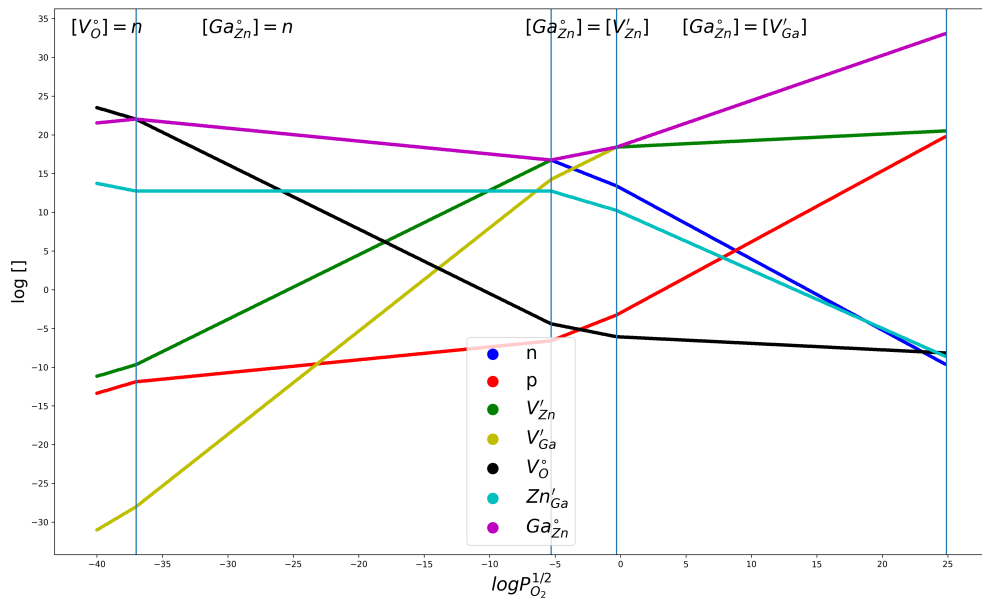
### 4.3 შედეგები

ენერჯის შესწორება დავითვალეთ რიცხვითად და შესწორებული იონიზაციის ენერჯიები შევიტანეთ ზემოთ გამოყვანილ თერმოდინამიკულ განტოლებებში. კვანტური ფენებისთვის კონცენტრაციებს აქვთ შემდეგი სახე:



სურ. 6: თერმოდინამიკული განტოლებების ზუსტი ამონახსნის გრაფიკები ნანოსტრუქტურისთვის

და ბრაუერის მიახლოებით:



სურ. 7: თერმოდინამიკული განტოლებების გრაფიკები ბრაუერის მიახლოებით ნანოსტრუქტურისთვის

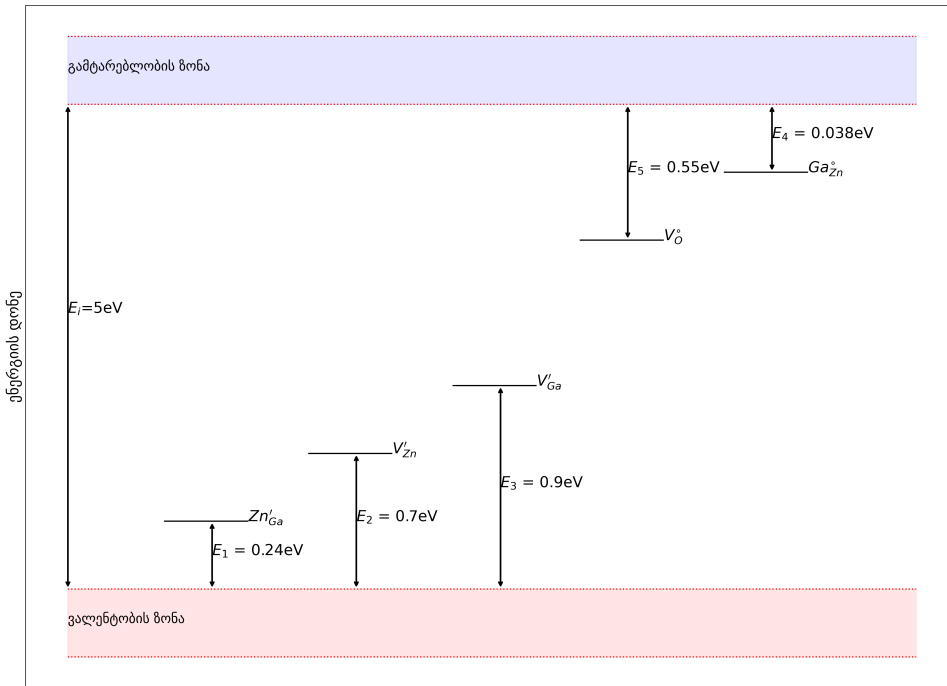
კვანტურ ფენებში კომპენსაციის ზონა უფრო ფართოა და დეფექტების კონცენტრაციები შედარებით დაბალი, თუმცა ნანო ზომების გაზრდასთან ერთად ის უახლოვდება მოცულობითი კრისტალის კონცენტრაციას.

## 5 დასკვნა

- კროგერის კვაზი-ქიმიური რეაქციების მეთოდით ჩავწერეთ თერმოდინამიკული წონასწორობის განტოლებები მოცულობითი თუთიის გალატისთვის და ავაგეთ დეფექტების კონცენტრაციების გრაფიკი, საიდანაც ჩანდა რომ ნივთიერება არის n-ტიპის ნახევარგამტარი სხვადასხვა ჟანგბადის წნევებზე და ვნახეთ შესაბამისი კომპენსაციის ზონები.
- მეორე ეტაპზე განვიხილეთ თუთიის გალატის კვანტური ფენები, აღვწერეთ კულონისა და პოშლ-ტელერის პოტენციალით. რიცხვითად დავითვალეთ შესაბამისი აქტივაციის ენერგიები და ავაგეთ დეფექტების კონცენტრაციის გრაფიკები, საიდანაც ჩანდა რომ კონცენტრაციები შედარებით ნაკლებია კვანტური ფენების შემთხვევაში და კომპენსაციის არე შედარებით ფართოა.

# A დანართი

## A.1 დეფექტების იონიზაციის ენერგიები



სურ. 8: დეფექტების იონიზაციის ენერგიები

## A.2 ცხრილები

ცხრ. 1: ვაკანსიები და თერმული იონიზაციის მუდმივები

რეაქცია	მუდმივა	$K_0$	$\Delta H$ [eV]	მნიშვნელობა
$\frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons O_O + V_{Zn}$	$K_{ox,Zn}$	3.06	2.0	$4.2431e - 12$
$\frac{3}{2}O_2 \rightleftharpoons 3O_O + 2V_{Ga}$	$K_{ox,Ga}$	$10^2$	4.5	$2.0865e - 25$
$\emptyset \rightleftharpoons 2V_{Ga}^\times + 3V_O^\times$	$K_S$	$10^2$	18.4	$8.055e - 108$
$\emptyset \rightleftharpoons e' + h^\bullet$	$K_i$	$N_c N_v$	4.8	$1.5608e - 32$
$V_{Zn}^\times \rightleftharpoons V'_{Zn} + h^\bullet$	$K_{i,Zn}$	$5.25 \cdot 10^{-1}$	0.7	$7.0744e - 06$
$V_{Ga}^\times \rightleftharpoons V'_{Ga} + h^\bullet$	$K_{i,Ga}$	$2N_v$	0.9	$7.7923e - 07$
$V_O^\times \rightleftharpoons V^\bullet_O + e'$	$K_{i,O}$	$2N_c$	0.55	$5.834e - 06$

Chikoidze et al. [17]



ცხრ. 2: ანტისტრუქტურის მუდმივები

რეაქცია	მუდმივა	$K_0$	$\Delta H$ [eV]	მნიშვნელობა
$Zn(g) + V_{Ga} \rightleftharpoons Zn_{Ga}$	$K_{Zn}$	$1e - 10$	-2	1012.95
$Ga(g) + V_{Zn} \rightleftharpoons Ga_{Zn}$	$K_{Ga}$	$1e - 10$	-5	$3.2657e + 22$
$Zn_{Ga} \rightleftharpoons Zn'_{Ga} + h^\bullet$	$K_{ia,Zn}$	$N_v$	0.24	0.0032
$Ga_{Zn} \rightleftharpoons Ga^\bullet_{Zn} + e'$	$K_{ia,Ga}$	$N_c$	0.038	0.0032

### A.3 შროდინგერის განტოლება პოზლ-ტელერის პოტენციალისთვის

პოზლ-ტელერის პოტენციური ენერგია Landau and Lifshitz [18]:

$$U = -\frac{U_0}{\cosh^2(\alpha x)} \quad (\text{A.3.1})$$

და შესაბამისი შროდინგერის განტოლება ჩაიწერება:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E + \frac{U_0}{\cosh^2(\alpha x)} \right) \psi(x) = 0 \quad (\text{A.3.2})$$

გავაკეთოთ ცვლადის გარდაქმნა:

$$\xi = \tanh \alpha x \quad (\text{A.3.3})$$

გავითვალისწინოთ ტრიგონომეტრიული ტოლობა:

$$\frac{1}{\cosh^2 \alpha x} = 1 - \tanh^2 \alpha x = 1 - \xi^2 \quad (\text{A.3.4})$$

შროდინგერის განტოლება ახალი ცვლადით გადაიწერება:

$$-2\xi \frac{d\psi(\xi)}{d\xi} + (1 - \xi^2) \frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + \left[ \frac{2\mu E}{\alpha^2 \hbar^2 (1 - \xi^2)} + \frac{2\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2} \right] \psi(\xi) = 0 \quad (\text{A.3.5})$$

შემოვიტანოთ აღნიშვნები:

$$s(s+1) = \frac{2\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2},$$

სადაც

$$s = 1/2 \left( -1 + \sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\alpha^2 \hbar^2}} \right).$$

და

$$\epsilon = \frac{\sqrt{-2\mu E}}{\alpha \hbar}.$$

და გადავწეროთ შროდინგერის განტოლება შემდეგნაირად:

$$\frac{d}{d\xi} (1 - \xi^2) \frac{d\psi(\xi)}{d\xi} + \left[ s(s+1) - \frac{\epsilon^2}{1 - \xi^2} \right] \psi(\xi) = 0 \quad (\text{A.3.6})$$

განტოლებას ამონახსნი როდესაც  $\xi \rightarrow 1$  აქვს ეილერის ფუნქციათა კლასში  $\psi = (1 - \xi^2)^r$ , სადაც  $r = \epsilon/2$ . მთლიან არეზე ამონახსნი შეგვიძლია შემდეგი ფუნქციის სახით:

$$\psi(\xi) = (1 - \xi^2)^{\epsilon/2} w(\xi) \quad (\text{A.3.7})$$

$u = 1/2(1 - \xi)$  ცვლადის გარდაქმნით განტოლება შეგვიძლია დავიყვანოთ ჰიპერგეომეტრიულ განტოლებაზე:

$$u(1-u)w'' + (\epsilon + 1)(1-2u)w' - (\epsilon - s)(\epsilon + s + 1)w = 0 \quad (\text{A.3.8})$$

რომლის ამონახსნიც არის:

$$\psi(\xi) = (1 - \xi^2)^{\epsilon/2} F[\epsilon - s, \epsilon + s + 1, \epsilon + 1, 1/2(1 - \xi)] \quad (\text{A.3.9})$$

სადაც  $F(\alpha, \beta, \gamma, z)$  არის ჰიპერგეომეტრიული ფუნქცია რომელიც განსაზღვრულია  $|z| < 1$  არეში მკრივით:

$$F(\alpha, \beta, \gamma, z) = 1 + \frac{\alpha\beta}{\gamma} \frac{z}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{\gamma(\gamma+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots \quad (\text{A.3.10})$$

ენერჯის დონეები განისაზღვრება სხვაობით  $\epsilon - s = n$  ან:

$$E_n = -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{8\mu} \left[ -(1 + 2n) + \sqrt{1 + \frac{8\mu U_0}{\hbar^2 \alpha^2}} \right]^2 \quad (\text{A.3.11})$$

#### A.4 შროდინგერის განტოლება კულონის 2D პოტენციალისთვის

კულონის პოტენციალური ენერგია პირველ მიახლოებაში არის:

$$U_{c0} = -\frac{e^2}{\rho} \quad (\text{A.4.1})$$

და მისი შესაბამისი შროდინგერის განტოლება:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - e^2/\rho\right)\psi(\rho, \phi) = E\psi(\rho, \phi) \quad (\text{A.4.2})$$

სადაც  $\Delta$  არის ლაპლასიანი პოლარულ კოორდინატებში:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (\text{A.4.3})$$

და  $\psi$  ტალღური ფუნქცია არის:

$$\psi(\rho, \phi) = \exp(im\phi)U(\rho) \quad (\text{A.4.4})$$

შესაბამისად შროდინგერის განტოლება პოლარულ კოორდინატებში გვექნება:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{d^2U}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{dU}{d\rho} - \frac{m^2}{\rho^2} U \right) - \frac{e^2}{\rho} U = EU \quad (\text{A.4.5})$$

გამარტივებისთვის განვიხილოთ შემდეგი ფუნქცია:

$$f = \sqrt{\rho}U \quad (\text{A.4.6})$$

შროდინგერის განტოლება მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$\frac{d^2f}{d\rho^2} + \left[ \frac{2\mu e^2}{\hbar^2 \rho} - k_n^2 - \frac{m^2 - 1/4}{\rho} \right] f = 0 \quad (\text{A.4.7})$$

სადაც  $k_n = -\frac{2\mu E_n}{\hbar^2}$ .

განვიხილოთ ზღვრული შემთხვევები. როდესაც  $t \rightarrow \infty$  განტოლება დავა შემდეგ სახეზე:

$$\rho^2 \frac{d^2f}{d\rho^2} - k_n^2 f = 0 \quad (\text{A.4.8})$$

ამ განტოლების ამონახსნია:

$$f_\infty = \rho^{-k_n \rho} \quad (\text{A.4.9})$$

როდესაც  $t \rightarrow 0$  განტოლება დავა შემდეგ სახეზე:

$$\rho^2 \frac{d^2 f}{d\rho^2} - (m^2 - 1/4) = 0 \quad (\text{A.4.10})$$

ამ განტოლების ამონახსნია:

$$f_0 = \rho^{|m|+1/2} \quad (\text{A.4.11})$$

ამ ზღვრული ფუნქციების გათვალისწინებით, მთლიანი ტალღური ფუნქცია უნდა ვეძებოთ შემდეგი სახით:

$$f = \exp(-K_n \rho) \rho^{|m|+1/2} v(\rho) \quad (\text{A.4.12})$$

ჩავსვათ შროდინგერის A.4.7 განტოლებაში:

$$\rho \frac{d^2 v}{d\rho^2} + 2[|m| + 1/2 - k_n \rho] \frac{dv}{d\rho} + \left[ \frac{\mu e^2}{\hbar^2} - (|m| + 1/2) k_n \right] v = 0 \quad (\text{A.4.13})$$

$v$  ფუნქცია ვეძებთ მწკრივის სახით:

$$v = \sum_{k=k_0}^{\infty} a_k \rho^k \quad (\text{A.4.14})$$

განტოლების ამოხსნით ვიპოვით მწკრივის კოეფიციენტებს რეკურენტული სახით:

$$a_{k+1} = a_k \frac{2[k_n(k + |m| + 1/2) - \frac{\mu e^2}{\hbar^2}]}{(k+1)(k + 2(|m| + 1/2))}. \quad (\text{A.4.15})$$

და მივიღებთ ენერგიის დონეებს:

$$E_{cn} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2(n + |m| + \frac{1}{2})^2}. \quad (\text{A.4.16})$$

## ლიტერატურა

- [1] S. J. Pearton, Jiancheng Yang, Patrick H. Cary, F. Ren, Jihyun Kim, Marko J. Tadjer, and Michael A. Mastro. A review of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  materials, processing, and devices. *Applied Physics Reviews*, 5(1):011301, 2018. doi: 10.1063/1.5006941. URL <https://doi.org/10.1063/1.5006941>.
- [2] J. Y. Tsao, S. Chowdhury, M. A. Hollis, D. Jena, N. M. Johnson, K. A. Jones, R. J. Kaplar, S. Rajan, C. G. Van de Walle, E. Bellotti, C. L. Chua, R. Collazo, M. E. Coltrin, and Cooper. Ultrawide-bandgap semiconductors: Research opportunities and challenges. *Advanced Electronic Materials*, 4(1):1600501. doi: <https://doi.org/10.1002/aelm.201600501>. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aelm.201600501>.
- [3] Junliang Zhao, Xiao Wei Sun, and Swee Tiam Tan. Bandgap-engineered Ga-rich  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  thin films for UV transparent electronics. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 56(12):2995–2999, 2009. doi: 10.1109/TED.2009.2033010.
- [4] Wei-Kai Wang, Yi-Jie Xu, Shih-Yung Huang, Kuo-Feng Liu, and Pi-Chuen Tsai. Structural characteristics and photoluminescence properties of sputter-deposition  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  thin films on sapphire and Si(100) substrates. *Coatings*, 9(8), 2019. ISSN 2079-6412. doi: 10.3390/coatings9080469. URL <https://www.mdpi.com/2079-6412/9/8/469>.
- [5] Takahisa Omata, Naoyuki Ueda, Kazushige Ueda, and Hiroshi Kawazoe. New ultraviolet-transparent electroconductive oxide,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  spinel. *Applied Physics Letters*, 64(9):1077–1078, 1994. doi: 10.1063/1.110937. URL <https://doi.org/10.1063/1.110937>.
- [6] Tula R. Paudel, Andriy Zakutayev, Stephan Lany, Mayeul d’Avezac, and Alex Zunger. Doping rules and doping prototypes in  $\text{AB}_2\text{O}_4$  spinel oxides. *Advanced Functional Materials*, 21(23):4493–4501, 2011. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201101469>. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201101469>.
- [7] Xiaochi Lu, Wenjie Bian, Yaoyao Li, Haikui Zhu, Zhenxiao Fu, and Qitu Zhang. Cation distributions and microwave dielectric properties of Cu-substituted  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  spinel ceramics. *Ceramics International*, 43(16):13839–13844, 2017. ISSN 0272-8842. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.104>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217315316>.
- [8] Takuro Dazai, Shintaro Yasui, Tomoyasu Taniyama, and Mitsuru Itoh. Cation-deficiency-induced crystal-site engineering for  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  thin film. *Inorganic Chemistry*, 59(13):

- 8744–8748, 2020. doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c00359. URL <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00359>. PMID: 32506904.
- [9] Jianjun Li, Hongming Yuan, Guodong Li, Yanju Liu, and Jinsong Leng. Cation distribution dependence of magnetic properties of sol–gel prepared  $\text{mfnfe}_2\text{o}_4$  spinel ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(21):3396–3400, 2010. ISSN 0304-8853. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.06.035>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885310004166>.
- [10] G. Srinivas Reddy, Harish Sharma, Pradeep Bhaskar, and M. Manjunatha. Effect of type of fuel used and calcination temperature on the disorder-order transformation of zinc aluminate spinel during combustion synthesis. *Materials Chemistry and Physics*, 253:123388, 2020. ISSN 0254-0584. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123388>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058420307586>.
- [11] Yezhou Shi, Paul F. Ndione, Linda Y. Lim, Dimosthenis Sokaras, Tsu-Chien Weng, Arpun R. Nagaraja, Andreas G. Karydas, John D. Perkins, Thomas O. Mason, David S. Ginley, Alex Zunger, and Michael F. Toney. Self-doping and electrical conductivity in spinel oxides: Experimental validation of doping rules. *Chemistry of Materials*, 26(5):1867–1873, 2014. doi: 10.1021/cm404031k. URL <https://doi.org/10.1021/cm404031k>.
- [12] A. Zakutayev, T. R. Paudel, P. F. Ndione, J. D. Perkins, S. Lany, A. Zunger, and D. S. Ginley. Cation off-stoichiometry leads to high  $p$ -type conductivity and enhanced transparency in  $\text{co}_2\text{zno}_4$  and  $\text{co}_2\text{nio}_4$  thin films. *Phys. Rev. B*, 85:085204, Feb 2012. doi: 10.1103/PhysRevB.85.085204. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.085204>.
- [13] R. Maurer W. Shockley, J. H. Hollomon and F. Seitz. Imperfections in Nearly Perfect Crystals. Wiley, 1952. ISBN 9780598711403. URL <https://books.google.ge/books?id=NSEnAAAAMAAJ>.
- [14] F.A. Kröger and H.J. Vink. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. volume 3 of *Solid State Physics*, pages 307–435. Academic Press, 1956. doi: [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60135-6](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60135-6). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0081194708601356>.
- [15] M. Aven and J.S. Prener. *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*. Noord-Hollandsche U.M., 1967. ISBN 978-0720401127. URL <https://books.google.ge/books?id=GDhRAAAAMAAJ>.

- [16] M.V. Entin A.V. Chaplik. Charged impurities in very thin layers. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 34(6):1335. URL <http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/e/index/e/34/6/p1335?a=list>.
- [17] Ekaterine Chikoidze, Adel Fellous, Amador Perez-Tomas, Guillaume Sauthier, Tamar Tchelidze, Cuong Ton-That, Tung Thanh Huynh, Matthew Phillips, Stephen Russell, Mike Jennings, Bruno Berini, Francois Jomard, and Yves Dumont. P-type  $\beta$ -gallium oxide: A new perspective for power and optoelectronic devices. *Materials Today Physics*, 3:118–126, 2017. ISSN 2542-5293. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2017.10.002>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542529317301712>.
- [18] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory*. Course of Theoretical Physics. Elsevier Science, 1981. ISBN 9780080503486. URL <https://books.google.ge/books?id=SvdoN3k8EysC>.