

مطالعه ابتدا به ساکن صف بندی ترازهای انرژی در فصل مشترک ZnO - حلال

تقی پورآذر، یاور؛ پیامی شبستر، محمود

گروه فیزیک نظری و محاسباتی، پژوهشکده فیزیک و شتابگرها، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران

چکیده

چگالی سطحی دوقطبی در فصل مشترک اکسید روی و حلال و تاثیر آن بر صف بندی ترازهای انرژی این نیمرسانا در حضور مولکول‌های دو حلال رایج استونیتریل و دی‌متیل‌فرماماید با استفاده از روش‌های ابتدا به ساکن مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که یک برهم‌کنش قوی بین سطح و مولکول‌های حلال برقرار می‌شود، و دوقطبی ایجاد شده در فصل مشترک نیمرسانا - حلال، اختلاف موثری در پتانسیل الکتروستاتیک دو طرف تیغه تیغه وجود می‌آورد که باعث جابجایی لبه‌های نوار رسانش و ظرفیت نسبت به سطح تمیز نیمرسانا می‌شود. همچنین نشان داده شده که بین مقدار پوشش سطحی و اختلاف پتانسیل دو سمت تیغه یک رابطه لگاریتمی برقرار است.

First-Principles Study of Energy Level Alignment at the ZnO-Solvent Interface

Taghipour Azar, Yavar; Payami Shabestar, Mahmoud

Theoretical and Computational Physics Group, School of Physics and Accelerators, AEOL, Tehran

Abstract

The density of Surface dipoles at ZnO-solvent interface and its effect on the energy level alignment of ZnO in the presence of two most popular solvents (MeCN and DMF) has been studied using ab-initio methods. Our results show that there is a strong interaction between the solvent molecules and the semiconductor surface, and the induced surface dipole moments lead to a significant electrostatic potential difference at the two sides of the semiconductor slab. Also, it is shown that there is a logarithmic-like relation between the surface coverage and the electrostatic potential difference.

PACS No. 73.20

مقدمه

ارایه تصویر نزدیک به واقعیت از ساختار اتمی فصل مشترک و مکانیسم واکنش‌های انجام شده در سطح می‌باشد [۲]. با توجه به کاربرد وسیع و رو به افزایش اکسید روی (فاز ورتسایت) در ساختار انواع سیستم‌های الکتروشیمیایی، در این پژوهش جابجایی نوارهای انرژی سطح این نیمرسانا در مجاورت دو حلال رایج استونیتریل (MeCN) و دی‌متیل‌فرماماید (DMF) مورد مطالعه قرار گرفته است. جهت شبیه‌سازی این ساختارها از مدل تیغه متناوب [۳] و یک لایه از مولکول‌های حلال استفاده شده است. در بخش بعدی روش انجام محاسبات، جزئیات مدل محاسباتی و اهمیت اعمال تصحیح دوقطبی [۴] در محاسبات مربوط به ساختارهای نامتقارن به شکل خلاصه آورده شده و در بخش پایانی نتایج حاصل از محاسبات ارائه شده است.

صف بندی ترازهای انرژی در فصل مشترک دو ماده، یک مشخصه بسیار مهم در کنترل خواص کاربردی قطعات الکترونیک و انواع پیل‌های الکتروشیمیایی به شمار می‌رود. به عنوان مثال، جهت‌گیری نوار رسانش و ظرفیت نیمرسانا نسبت به تراز ردوکس محلول الکترولیت [۱]، پارامتری مهم در طراحی انواع پیل‌های الکتروشیمیایی بوده و افزایش سرعت واکنش‌ها و بازدهی این سلول‌ها تابعی از این پارامترها می‌باشد. از دیدگاه اندازه‌گیری‌های عملی در الکتروشیمی، جابجایی و خم‌شدن نوارهای انرژی نیمرسانا در فصل مشترک آن با محلول، تابع عوامل فراوانی همچون انواع و غلظت یون‌های موجود، pH محلول، ساختار مولکولی حلال و... می‌باشد. اما گام نخست در درک نظری این سیستم‌های پیچیده،

روش انجام محاسبات

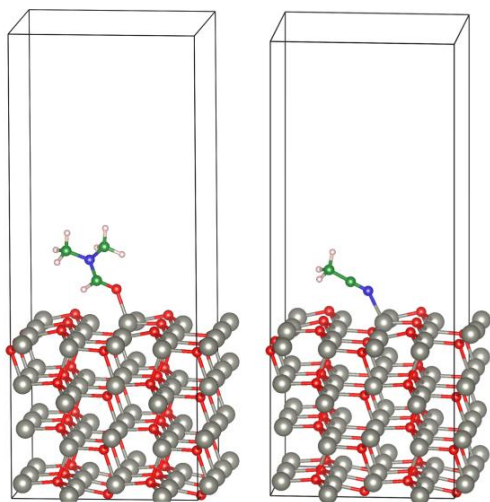
محاسبات خودسازگار انرژی در چارچوب نظریه تابعی چگالی [۵] و با استفاده از تقریب گرادیان تعمیم یافته PBE [۶] برای تابعی تبدلی-همبستگی انجام شده است. توابع موج در مجموعه پایه امواج تخت بسط داده شده و از رهیافت شبه پتانسیل جهت حل معادلات کوهن-شم [۷] استفاده شده است.

جهت مطالعه فصل مشترک حلال با سطح نیمرسانا، مدل تیغه متناوب سطح $(11\bar{2}0)$ که دوطرف آن محدود به خلا می‌باشد در نظر گرفته شده است. برای مقایسه مکان ترازهای مختلف سطح قبل و بعد از قرارگرفتن در معرض مولکول‌های حلال باید این ترازها نسبت به مرجع یکسانی اندازه گیری شوند. در رهیافت تیغه‌های متناوب مقدار پتانسیل الکتروستاتیک در فضای خلاء دور از سطح تیغه و تصویر تکرار شونده آن ثابت بوده و این ناحیه می‌تواند به عنوان مرجع در نظر گرفته شود. محاسبه این کمیت در مورد تیغه‌های متقارن با توجه به ثابت بودن میانگین پتانسیل الکتروستاتیک در خلا به سادگی انجام می‌شود. در حالی که در مورد تیغه‌های نامتقارن با توجه به عدم تقارن این تیغه‌ها در راستای عمود بر سطح، چگالی سطحی دوقطبی غیر صفر بوده و بنابراین انتظار می‌رود پتانسیل الکتروستاتیک در دوسوی این تیغه و بر روی مرزهای سلول متفاوت باشد. در روشهای مبتنی بر تابع موج تخت، با توجه به اعمال شرایط مرزی دوره‌ای بر پتانسیل الکتروستاتیک، یک میدان یکنواخت غیر واقعی (پتانسیل الکتروستاتیک شیبدار) در ابریاخته اضافه می‌شود تا ناپیوستگی پتانسیل در مرز سلول جبران شود و بنابراین با توجه به نایکنواختی پتانسیل در ناحیه استفاده از مقادیر آن به عنوان مرجع با مشکل روبرو می‌شود. یک راه حل ممکن جهت اجتناب از این میدان غیرواقعی درون ابریاخته (و پتانسیل شیبدار) متقارن سازی تیغه است که مستلزم در نظر گرفتن تیغه‌های به مراتب ضخیم تر و خلا نسبتاً بزرگ می‌باشد. اما راه حل مناسب‌تر استفاده از روش تصحیح دوقطبی است که در این روش میدان غیر واقعی در ناحیه خلا توسط میدان یکنواخت دیگری (از طریق افزودن یک پتانسیل متناوب اره‌ای) خنثی می‌شود و به این ترتیب در مجاورت سطوح تیغه پتانسیل یکنواخت بوجود می‌آید [۸].

در این پژوهش تصحیح دوقطبی، به شکلی که در بسته نرم افزاری کوانتوم اسپرسو توسعه داده شده، در تمامی محاسبات مربوط به فصل مشترک اعمال شده است.

نتایج

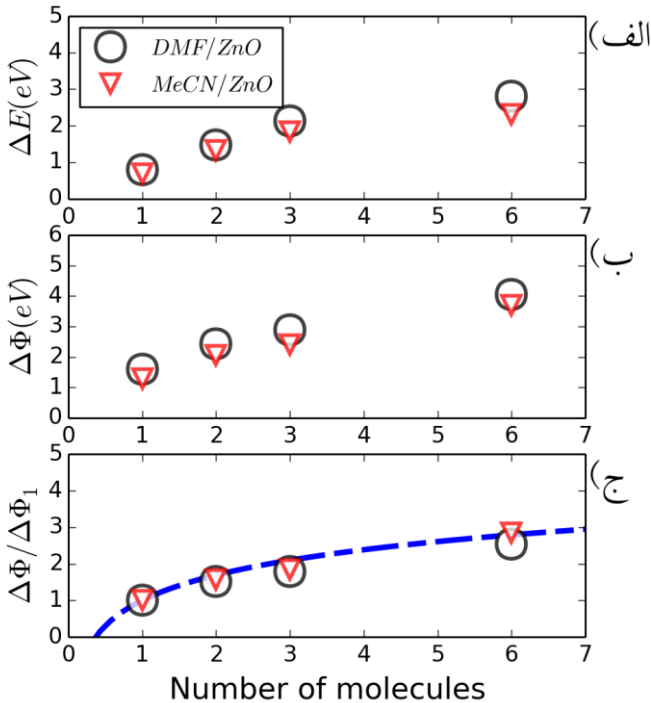
به ازای پوشش‌های مختلف سطح (۱، ۲، ۳ و ۶ مولکول حلال) بهینه‌سازی ساختاری برای تیغه‌های نیمرسانا انجام شده و جهت گیری مولکول‌های حلال نسبت به سطح اکسید روی در شکل (۱) نشان داده شده است. همانگونه که از شکل برمی‌آید فاصله بین اتم‌های نیتروژن استونیتریل و اکسیژن DMF با سطح نیمرسانا از مرتبه فواصل بین اتمی درون نیمرسانا بوده که نشان دهنده ماهیت کووالانسی پیوند این اتم‌ها با اتم‌های Zn و جابجایی موثر بارمی-باشد. همچنین با توجه به جهت بردارهای دوقطبی در مولکول‌های منزوی حلال و جهت گیری مولکول‌های حلال نسبت به سطح می‌توان نتیجه گرفت که در هر دو مورد دوقطبی مولکول مولفه کوچکی در راستای عمود بر سطح داشته و بنابراین سهم جابجایی بار در تغییرات ساختار الکترونی سطح بیشتر است.



شکل ۱. هندسه تعادلی و جهت گیری مولکول‌های استونیتریل (راست) و دی متیل فرماماید (چپ)، نسبت به سطح اکسید روی.

در ادامه کار، پتانسیل میانگین سطحی برای پوشش‌های مختلف و به ازای مقادیر مختلف Z (امتداد عمود بر سطح) محاسبه و نتیجه حاصل در شکل ۲ نمایش داده شده است.

$\ln(n)+1$ (خط‌چین) نشان می‌دهند که در این رابطه n بیانگر تعداد مولکول‌های حلال است.



شکل ۳. الف) انرژی پیوندی مولکول DMF (دایره) و MeCN (مربع) به ازای پوشش‌های مختلف. ب) اختلاف پتانسیل دو طرف تیغه و ج) اختلاف پتانسیل بهنجار شده دو طرف تیغه به ازای پوشش‌های مختلف.

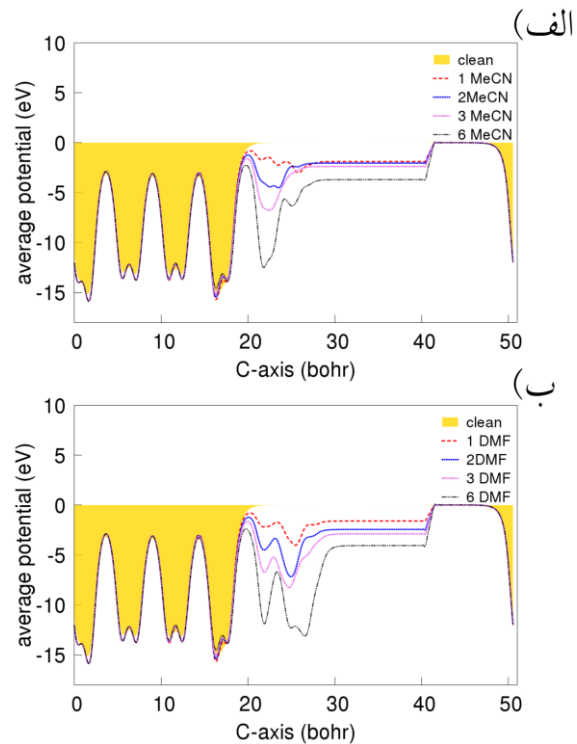
نتیجه‌گیری

در این کار، برهمکنش قوی مولکول‌های دو حلال رایج با سطح اکسید روی نشان داده شد. همچنین رفتار انرژی پتانسیل و اختلاف پتانسیل دو طرف تیغه به شکل تابعی از پوشش سطحی بررسی و ارتباط لگاریتمی بین این مقادیر نشان داده شد. نتایج حاصل، شیفت به سمت بالا را برای تراز رسانش اکسید روی در مجاورت هر دو حلال پیش‌بینی می‌کند. رهیافت نظری ارائه شده به این مساله می‌تواند بطور موثری در طراحی سیستم‌های الکتروشیمیایی بکار گرفته شود.

مرجع‌ها

- [1] Andrew C. Meng, "Density Functional Theory Calculation of the Band Alignment of (1010) InxGaN/Water Interfaces" *J. Phys. Chem. B.* **120** (2016) 1939.
- [2] N. Kharche, J. Muckerman, "First-Principles Approach to Calculating Energy Level Alignment at Aqueous Semiconductor Interfaces"

با توجه به شکل ۲، در می‌یابیم افزودن مولکول‌ها به سطح تاثیر چندانی بر پتانسیل الکتروستاتیک در لایه‌های زیرین نیم‌رسانا نداشته و تنها دو لایه سطحی را متاثر می‌سازد. همچنین به روشنی اختلاف پتانسیل دو سمت تیغه به ازای پوشش بالاتر افزایش می‌یابد.



شکل ۲. میانگین پتانسیل الکتروستاتیک بر حسب پوشش در امتداد عمود بر سطح در مجاورت الف) MeCN و ب) DMF.

نتایج محاسبات انرژی پیوندی بین مولکول با سطح (شکل ۳-الف) نشان می‌دهد که به ازای پوشش‌های مختلف، مولکول DMF پیوند قویتری نسبت به MeCN با سطح می‌سازد. همچنین در مورد اختلاف پتانسیل ناشی از جذب مولکول‌های حلال بر سطح بوضوح می‌بینیم که DMF اختلاف پتانسیل بزرگتری ایجاد نموده و در نتیجه شیفت بزرگتر ترازهای انرژی را در حضور این حلال انتظار داریم. مقادیر اختلاف پتانسیل ناشی از پوشش‌های مختلف در شکل ۳-ج نسبت به اختلاف پتانسیل ناشی از یک مولکول بهنجار شده است. با توجه به شکل رفتار غیر خطی منحنی مشهود بوده و نتایج بهنجار شده توافق بسیار خوبی با منحنی

- Phys. Rev. Lett.* **113** (2014) 176802.
- [3] G. te Velde, E.J. Baerendse. “Slab versus cluster approach for chemisorption studies CO on Cu (100)” *Chem. Phys.* **177** (1993) 399.
- [4] Liping Yu, V. Ranjan, W. “Equivalence of dipole correction and Coulomb cutoff techniques in supercell calculations” *Phys. Rev. B* **77**, (2008) 245102.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864.
- [6] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple” *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [7] W. Kohn, L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.
- [8] L. Bengtsson, “Dipole correction for surface supercell calculations”, *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 12301.