بررسی تجربی-محاسباتی خواص ساختاری و الکترونی سولفیدِ استرانسیم حاوی ناخالصی سریم

کریمی، حسین[۱]؛ هاشمی‌فر، سیدجواد[۱]؛ یزدان‌مهر، محسن[۲]

[۱] دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی اصفهان ، اصفهان

[۲] گروه فیزیک، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین‌شهر

چکیده

سولفید استرانسیم خالص و حاوی ناخالصی سریم با روش پخش حالت جامد، سنتز و تشکیل فاز بلوری این نمونه‌ها با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس تایید شد. در بخش شبیه‌سازی، با محاسبه‌ی پارامتر شبکه‌ی تعادلی و انرژی همدوسی برای حالت‌های مختلف جانشینی و بین‌نشینیِ اتم سریم، ساختار $Sr_{26}CeS_{27}$ به عنوان پایدارترین ساختار معرفی شد. روش‌های معمول و مدرنِ نظریه‌ی تابعی چگالی در پیش‌بینی خواص الکترونی نمونه همراه با ناخالصی موفق نبودند.

Structural and electronic properties of Ce doped SrS : experimental and computational study

Karimi, Hossein[1]; Hashemifar, Seyed Javad[1]; Yazdanmehr, Mohsen[2]

[1] Department of Physics, Isfahan University of Technology, Isfahan

[2] Department of Physics, Maleke-Ashtar University of Technology, Shahin Shahr

Abstract

SrS and SrS:Ce compounds were synthesized by Solid state diffusion method. The crystalline phase of the samples was confirmed using X-ray diffraction analysis. In the simulations, by computing of the cohesive energy and equilibrium lattice parameters of samples and comparing the results with experimental results, finally the $Sr_{26}CeS_{27}$ was introduced as the stable configuration. The electronic properties were calculated using conventional and modern DFT functionals.

PACS No. ٦١,١٠

مقدمه

بررسی نقص‌های نقطه‌ای غیرذاتی در یک بلور عایق یا نیمه‌رسانا و همچنین شناخت صحیح ترازهای انرژی ایجاد شده حاصل از این نقص‌ها در گاف نواری عایق یا نیمه‌رسانا، می‌تواند در پیدا کردن درکی صحیح از ماهیت فیزیکی مواد مورد بررسی بسیار مؤثر باشد. اولین گام در این مسیر توصیف درست خواص ساختاری ماده‌های مورد بررسی است؛ در کنار روش‌های تجربی، می‌توان از شبیه‌سازی به عنوان ابزاری قدرتمند و کم هزینه برای توصیف و حتی پیش‌بینی خواص ساختاری بهره گرفت [۱, ۲]. در صورتی که این گام به درستی پشت سر گذاشته شود می‌توان سایر خواص با اهمیت مواد مختلف و در نهایت پدیده‌های حاکم بر آن‌ها را پیش‌بینی نمود. سولفید استرانسیم یک نیم‌رسانای مهم است که در شرایط عادی به شکل ساختار NaCl متبلور می‌شود؛ این ساختار دارای گروه فضایی $Fm\bar{3}m$ و پارامتر شبکه تعادلی تجربی ٦/٠٢٤ آنگستروم است. سولفید استرانسیم تحت فشار ۱۸ گیگاپاسکال تغییر فاز داده و به شکل ساختار CsCl در می‌آید [۳]؛ در این حالت ماده رفتاری فلزی خواهد داشت، به همین علت این فاز ماده مورد توجه ما نمی‌باشد. سولفید استرانسیم در فاز NaCl از دیدگاه فن‌آوری از اهمیت بالایی برخوردار است و در زمینه‌های مختلف از جمله وسیله‌های الکترونیکی و نوری، دزسنجی تابشی و همچنین وسیله‌های حساس به تابش فروسرخ به کار گرفته می‌شود؛ از همین رو در زمینه‌های تئوری و تجربی و به ویژه در حضور نقص‌های نقطه‌ای غیر ذاتی مورد توجه بسیار قرار گرفته است [۳, ٤]. در این مقاله سعی شده است خواص ساختاری سولفید استرانسیم در حضور ناخالصی سریم از دیدگاه محاسباتی و تجربی مورد بررسی قرار گیرد؛ و سپس با

استفاده از تابعی‌های استاندارد نظریه تابعی چگالی، به محاسبه‌ی خواص الکترونی این ماده و تاثیر ناخالصی در آن بپردازیم.

روش انجام محاسبات

نظریه تابعی چگالی از بین تمام روش‌های ابتدا به ساکنِ مکانیک کوانتمی به خاطر ویژگی‌های بسیار خوب این نظریه در بررسی خواص سیستم‌های پیچیده‌ی الکترونی به طور ویژه‌ای برجسته شده است؛ مهمترین ویژگی کدهای محاسباتیِ برمبنای نظریه تابعی چگالی، انجام محاسبات برای طیف وسیعی از مواد است که باعث شده این نظریه به روش انتخابی برای شبیه‌سازی بسیاری از مواد تبدیل شود [۵]. در این پژوهش از کد محاسباتی WIEN2k که بر مبنای نظریه تابعی چگالی و پتانسیل کامل است، استفاده شده است.

روش‌های تجربی

سنتز بلور سولفید استرانسیم خالص و حاوی ناخالصی سریم

در این پژوهش، سنتز پودر سولفید استرانسیوم خالص (SrS) و همچنین حاوی ناخالصی سریم (SrS:Ce) در فاز بلوری با استفاده از روش پخش حالت جامد انجام گرفت. مواد اولیه به کار رفته برای سنتز ترکیب خالص و حاوی ناخالصی در این روش، شامل مواد $SrSO_4$ (۹۹,۹٪)، $Na_2S_2O_3.5H_2O$ (۹۹,۸٪)، $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ (۹۹,۹۹٪)، charcoal (۹۹,۸٪) و ethanol (۹۹,۹۹٪) محصولات شرکت مرک (Merck) می‌باشند. به منظور سنتز پودر سولفید استرانسیوم خالص، ترکیب استوکیومتری مواد اولیه به‌جز سریم نیترات در یک هاون عقیق، با یک ترتیب مناسب به طور کامل مخلوط و تحت سایش قرار گرفت. در سنتز SrS:Ce، به منظور پخش همگن سریم در ماده میزبان، مقدار ۲ درصد مولی سریم نیترات در اتانول حل شد و بر روی پودر مخلوط شده از مواد اولیه، ریخته شد و سپس بعد از مخلوط شدن، درون یک بوته‌ی آلومینا انتقال داده شد. این بوته درون یک بوته‌ی چینی بزرگتر قرار داده شده و اطراف بوته‌ی کوچکتر با کربن پُر شد و در نهایت بوته‌ی بزرگ توسط یک درب، پوشانده شد. پس از آن، بوته بزرگ در یک کوره سربسته که قبلا به دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد رسیده بود، تحت اتمسفر احیاکننده کربن (به منظور تبلورسازی ماده به فاز NaCl) قرار داده شد. در این مرحله، جداسازی یون‌های اضافه از محصول واکنش اتفاق می‌افتد و اثری از آن‌ها در آنالیز عنصری (که در اینجا ارائه نشده است) دیده نشد. بوته پس از ۲ ساعت از کوره خارج شد و در دمای اتاق سرد شد. پس از سرد شدن، به منظور حصول پودر با اندازه ذرات یکسان، توسط هاون عقیق ساییده شد. در نهایت پودر حاصل شده با روش پرس سرد، به شکل قرص با قطر ۸ میلی‌متر و ضخامت ۰/۸ میلی‌متر آماده گردید. غلظت ناخالصی در ساختار سولفید استرانسیم در حدود ۲ درصد مولی می‌باشد.

نتایج و محاسبات

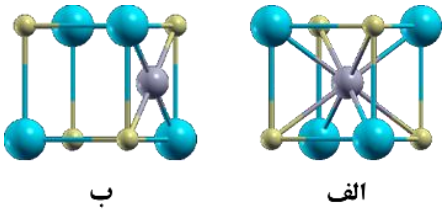
ساختار سلول واحد

با بهره‌گیری از پارامتر شبکه تعادلی تجربی، نمودار انرژی برحسب حجم را با استفاده از تابعی تبادلی همبستگی تقریب شیب تعمیم یافته، در پنج نقطه متفاوت برای ساختار بلوری سولفید استرانسیم محاسبه کردیم. با توجه به این نمودار و برازش مورناگان انجام شده پارامتر شبکه‌ی تعادلی مقدار ٦/٠٦ آنگستروم بدست آمد؛ این مقدار تطابق خوبی با مقدار تجربی دارد.

ساختار ابریاخته

به‌منظور شبیه‌سازی ساختار سولفید استرانسیم حاوی اتم سریم (در حدود مقدار آلایش تجربی)، به ناچار مجبور به افزایش اندازه‌ی یاخته‌ی شبیه‌سازی شده می‌شویم. این امر به منظور رعایت درصد واقعی اتم ناخالصی امری اجتناب ناپذیر است؛ بنابراین پارامتر شبکه‌ی اولیه را در هر راستا سه برابر کردیم؛ با این کار یک ابر یاخته با گروه فضایی $Fm\bar{3}m$ با تعداد ٤٨ عملگر تقارنی و ٥٤ اتم تولید می‌شود، با وارد کردن یک اتم ناخالصی در این ابریاخته غلظتی در حدود ٤ درصد مولی برای ناخالصی بدست می‌آید که از مرتبه‌ی مقادیر تجربی است و در نتیجه مقداری قابل قبول است. با توجه به تقارن بلور برای قراردادن اتم ناخالصی در این ابریاخته چهارحالت مختلف در نظر گرفته شد. این حالت‌ها شامل دو حالت جانشینی اتم سریم به جای استرانسیم و به جای سولفید و دو حالت بین‌نشینی (با احتمال بیشتر نسبت به سایر حالت‌های بین نشینی) می‌شود. در مورد حالت‌های بین‌نشینی اگر مکعبی که یک اتم با سه همسایه اول، دو همسایه دوم و یکی از همسایه‌های سوم می‌سازد را در نظر

بگیریم فضای وسط این مکعب و همچنین فضای روی یکی از صفحه‌های آن برای جانشین شدن فضایی مناسب هستند. برای بین-نشینی اتم‌ها حالت‌های دیگری را نیز می‌توان در نظر گرفت، اما با توجه به فضای کم بین اتم‌ها، بین‌نشین شدن ناخالصی در مکانی غیر از دو حالت در نظر گرفته شده بسیار بعید است. شکل ۳ دو حالت ارائه شده برای بین‌نشینی ناخالصی را نمایش می‌دهد.



شکل ۱ : دو حالت متفاوت بین‌نشینی الف) اتم ناخالصی در مرکز مکعب ب) اتم ناخالصی روی یکی از وجه‌های مکعب

چهار ساختار اشاره شده در بالا همگی واهلش یافتند و پس از کمینه‌سازی انرژی پارامتر شبکه تعادلی برای آن‌ها محاسبه گردید؛ سپس با استفاده از ساختار بهینه برای هر یک از حالت‌ها انرژی همدوسی با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد؛ در این رابطه انرژی ذرات منزوی از انرژی کل کسر می‌گردد. نتایج در جدول زیر ثبت شده‌اند.

$$E_{coh} = E_{tot} - (nE_{Sr} + mE_S + E_{Ce}) \qquad (۱)$$

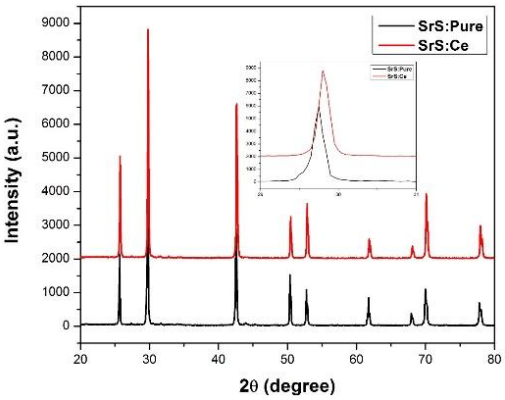
جدول ۱ : نتایج محاسباتی مربوط به حالت‌های مختلف قرارگیری اتم سریم در سولفید استرانسیم. ساختار سوم مربوط به قرار گیری سریم وسط مکعب و ساختار چهارم مربوط به قرارگیری سریم روی وجه مکعب است.

ساختار	پارامتر شبکه تعادلی (Å)	انرژی همدوسی (Ry)
$Sr_{26}CeS_{27}$	۱۸/۱۵	−۱۷/۹۱
$Sr_{27}S_{26}Ce$	۱۸/۲۸	−۱۷/۱۱
$Sr_{27}S_{27}Ce$ (1)	۱۸/۳۳	−۱۷/۷۰
$Sr_{27}S_{27}Ce$ (2)	۱۸/۳۸	−۱۷/۶۲

با توجه به اختلاف زیاد انرژی همدوسی اولین ساختار نسبت به سایر ساختارها، به نظر می‌رسد این ساختار پایداری بیشتری داشته باشد. از طرفی در ساختار اول پارامتر شبکه پس از واهلش و بهینه-سازی، از مقدار مربوط به حالت بدون ناخالصی یعنی ۱۸/۱۸ آنگستروم کمتر شده است در حالی که در سایر موارد این مقدار نسبت به مقدار اولیه افزایش یافته است. نتیجه‌گیری دقیق‌تر را به بعد از ارائه نتایج تجربی موکول می‌کنیم.

نتایج آنالیز ساختاری XRD

تایید تشکیل فاز بلوری نمونه‌های سنتز شده با استفاده از آنالیز پراش پرتو ایکس انجام شد و در شکل ٤ نشان داده شده است. الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه‌های سنتز شده، نشان داد که تطابق بسیار خوبی با کارت استاندارد 00-002-0659 مربوط به ساختار بلوری سولفید استرانسیوم در فاز نمک طعام دارد. ثابت شبکه بلوری برای نمونه خالص برابر با ٦/۰۰ آنگستروم و برای نمونه‌ی همراه با ناخالصی سریم برابر با ۵/۹۷ محاسبه گردید.



شکل ۲ : آنالیز پراش پرتو ایکس از بلور سولفید استرانسیم خالص و همراه با ناخالصی عنصر سریم.

مقایسه‌ی طرح پراش نمونه‌ی خالص و نمونه‌ی همراه با ناخالصی سریم، نشان می‌دهد که حضور عنصر سریم در ماده میزبان (سولفید استرانسیم) موجب جابجایی قله‌های پراش به سمت زوایای بزرگ‌تر نسبت به نمونه‌ی خالص می‌گردد؛ به طور مثال برای زاویه‌ی ۲۹ درجه به‌صورت شکل کوچکتر در نمودار شکل ٤ نشان داده شده است. همچنین فاصله‌ی بین صفحات بلورین و درنتیجه ثابت شبکه-ی بلور همراه با ناخالصی در مقایسه با بلور خالص تغییر کرده است که جزییات آن در جدول ۲ آورده شده است. در نمونه‌ی ناخالص نسبت به نمونه‌ی خالص قله‌ی جدیدی ایجاد نشده و قله‌های قبل حفظ شده‌اند، بنابراین می‌توان گفت سریم در ساختار سولفید استرانسیم بین‌نشین نشده است، چرا که در صورت بین‌نشینی نظم صفحات تغییر می‌کرد. از طرف دیگر با توجه به این که پس از

حضور سریم در ماده میزبان پارامتر شبکه تعادلی کاهش می‌یابد می‌توان به نتایج جالبی دست یافت. در ساختارهای شبیه‌سازی شده کاهش پارامتر شبکه پس از آلایش را فقط در نمونه‌ی جانشین شده به جای اتم استرانسیم مشاهده کردیم بنابراین با در نظر گرفتن سایر بحث‌های صورت گرفته می‌توان این ساختار را به عنوان پایدارترین ساختار برای جانشینی اتم سریم در استرانسیم سولفید معرفی نمود.

جدول ۲ : نتایج طرح پراش پرتو ایکس برای بلور سولفید استرانسیم خالص و آلاییده شده با عنصر سریم.

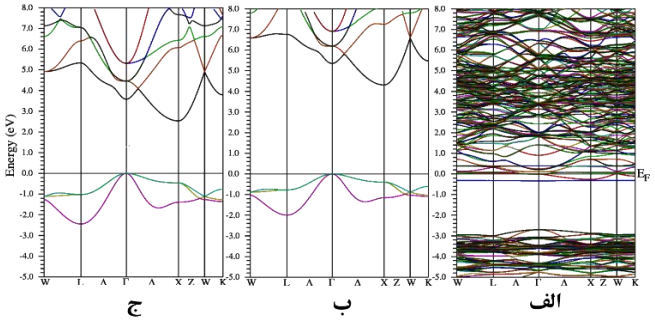
نمونه		2θ (deg)	hkl	Lattice spacing (Å)	Lattice parameter (Å)
سولفید استرانسیم خالص		۲۵/۶۷	۱۱۱	۳/۴۷	۶/۰۱
		۲۹/۷۵	۲۰۰	۳/۰۰	۶/۰۰
		۴۲/۵۶	۲۲۰	۲/۱۲	۵/۹۹
سولفید استرانسیم حاوی سریم		۲۵/۷۵	۱۱۱	۳/۴۵	۵/۹۷
		۲۹/۸۱	۲۰۰	۲/۹۹	۵/۹۸
		۴۲/۶۵	۲۲۰	۲/۱۱	۵/۹۶

ساختار نواری

ساختار نواری بلور خالص سولفید استرانسیم با استفاده از تابعی‌های مختلف محاسبه گردید؛ در تمامی موارد گاف این بلور غیرمستقیم بدست آمد که مقادیر آن در جدول ۳ آورده شده‌اند. در مقایسه با مقادیر تجربی بهترین نتیجه مربوط به استفاده از تابعی OEE+TB-mBJ است [۶]. در حضور ناخالصی تابعی‌های استاندارد سیستم را فلز پیش‌بینی می‌کنند، در حالی که این ماده فلز نبوده و نتایج تجربی، مانند آنالیز جذب و فوتولومینسانس (که در اینجا ارائه نشده است) نشان داد که به صورت یک نیم‌رسانا ظاهر می‌شود. ساختار نواری بلور خالص و بلور حاوی ناخالصی در شکل ۵ آورده شده است.

جدول ۳ – گاف‌نواری بلور سولفید استرانسیم خالص و آلاییده شده با ناخالصی سریم با استفاده از تابعی‌های مختلف بر حسب الکترون ولت.

نمونه	PBE	PBE+U	OEE+TB+mBJ[۶]	تجربی [۳]
SrS	۲/۵۳	–	۴/۳۱	۴/۳۲
SrS:Ce	فلز	فلز	فلز	–



شکل ۳ : ساختار نواری‌های محا سبه شده؛ الف) سولفید ا سترا سیم حاوی ناخالصی سریم با ا ستفاده از تابعی PBE. ب) سولفید ا سترانسیم با ا ستفاده از تابعی OEE+TB-mBJ. ج) سولفید استرانسیم با استفاده از تابعی PBE.

بحث و نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس می‌توان با قطعیت فرضیه بین‌نشینی ناخالصی سریم در سولفید استرانسیم را کنار گذاشت؛ در بین دو حالت جانشین شده با توجه به این که در محاسبات انرژی همدوسی ساختار $Sr_{26}CeS_{27}$ نسبت به ساختارهای دیگر مقدار کمتری بدست آمد، می‌توان پیش‌بینی‌هایی انجام داد و این ساختار را پایدارتر دانست. با مقایسه‌ی تغییرات پارامتر شبکه تعادلی سولفید استرانسیم آلاییده شده با سریم نسبت به نمونه خالص در محاسبات مشاهده شد که تنها در ساختار $Sr_{26}CeS_{27}$ رفتاری مشابه با نتایج تجربی ظاهر می‌گردد. بنابراین، این ساختار را می‌توان به عنوان پیکربندی پایدار سولفید استرانسیم آلاییده شده با عنصر سریم معرفی نمود. خواص الکترونی این ساختار با استفاده از نظریه تابعی چگالی استاندارد به درستی قابل پیش‌بینی نیست، بنابراین از جمله راه‌های پیش‌رو می‌توان به استفاده از تابعی‌های ترکیبی یا نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان اشاره نمود.

مرجع‌ها

[1] C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti, *et al.*, "First-principles calculations for point defects in solids," *Reviews of modern physics*, vol. 86, p. 253, 2014.

[2] E. G. Yukihara and S. W. McKeever, *Optically stimulated luminescence: fundamentals and applications*: John Wiley & Sons, 2011.

[3] K. Syassen, "Pressure-Induced Structural Transition in SrS," *physica status solidi (a)*, vol. 91, pp. 11-15, 1985.

[4] R. Pandey and S. Sivaraman, "Spectroscopic properties of defects in alkaline-earth sulfides," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 52, pp. 211-225, 1991.

[5] C.-K. Skylaris, "A benchmark for materials simulation," *Science*, vol. 351, pp. 1394-1395, 2016.

[6] H. Karimi, S. J. Hashemifar, M. Alaei, and M. Yazdanmehr, "Accurate calculation of electronic structure of strongly correlated insulators and semiconductors in DFT," *Annual Physics Conference of Iran*, 2016.