

بررسی اثر ناخالصی آنتیموان بر روی مدل لایه‌ای دی‌اکسید قلع با استفاده از نظریه تابع چگالی

سمیه ناصری پورتکلو^۱؛ محمود جعفری^۱

^۱دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی خواجه نصرالدین طوسی تهران، پل سید خندان خیابان شهید مجتبابی خیابان شهید کاویان

چکیده

بررسی اثر ناخالصی بر خواص ساختاری و الکترونی مدل لایه‌ای دی‌اکسید قلع در چارچوب تئوری تابعی چگالی (DFT) با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) برای بهینه سازی انرژی تبادل همبستگی و با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام گرفت. پس از بهینه سازی ساختارها، محاسبات بررسی و نتایج نشان داد وارد کردن آنتیموان بجای اتم قلع باعث بهبود رسانندگی دی‌اکسید قلع با مدل لایه ای می‌گردد.

The effect of Sb impurities on Structural and electronic properties of SnO₂ slab

Nasari Pour Takallo, Somaye^۱; Jafari, Mahmoud^۱

^۱ Department of Physics, K.N.Toosi University of Technology, Tehran,

Abstract

The effect of impurity on Structural and electronic properties of SnO₂ layer model has been done in the framework of the Density Functional Theory (DFT). The formulation of the generalized gradient approximation (GGA) was employed to describe the exchange and correlation energies. Calculations were carried out using the Quantum Espresso Package. after optimizing the structures, results have shown that adding Sb in stead of Sn atom improves the conductivity of SnO₂ layer model.

مقدمه

به همین دلیل در سالهای اخیر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته و تحقیقات بسیاری روی آن انجام گرفته است، دی‌اکسید قلع با شکاف بزرگ نیمه هادی نوع n با ($E_g = 3.6\text{eV}$) و دارای ساختار کریستالی روتایل^۱ است به خاطر همین در طیف گسترده‌ای از تکنولوژی استفاده می‌شود [۳]، کارایی سنسور دی‌اکسید قلع را می‌توان با افزودن گونه‌های فلزی مختلف افزایش داد این موضوع را مطالعات تجربی بسیاری اثبات کرده‌اند، علاوه بر این تاثیر ناخالصی‌هایی مانند Sb, Fe و F با مطالعات تئوری بر روی

دی‌اکسید قلع متعلق به خانواده اکسیدهای رسانای شفاف (TCO) است، دارای مقاومت الکتریکی پایین، ثابت دی‌الکتریک و شفافیت اپتیکی بالا در ناحیه مرئی می‌باشد. این دو ویژگی سبب شده است که دی‌اکسید قلع کاربردهای بسیاری مانند استفاده در الکتروود سلول خورشیدی، دیودهای نشری نوری، صفحات نمایشگری تخت و دیگر قطعات اپتوالکتریک داشته باشد [۱و۲].

^۱ Rutile

محاسبات با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) و با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو و بهینه سازی سلول خود سازگار توسط شبه پتانسیل فوق نرم^۳ (PW۹۱) انجام شد [۱۳]. انرژی قطع^۴ بر پایه امواج تخت ۹۵eV تنظیم شد، منطقه بریلوئن کاهش ناپذیر به روش مونخورست^۵ پاک^۵ با تعداد نقاط^۶ ۵*۵*۱ بهینه شد. پایدارترین سطح از ساختار روتایل گونه SnO_۲ سطح (۱۱۰) است [۱۴]. سطح هندسی ساختار را بصورت لایه‌ای ساخته و فضای خلا بین سطوح A⁺ ۱۸ برای جلوگیری از تداخلات بین تصاویر تناوبی انتخاب شد. در این مدل ساختاری اتم‌ها در لایه‌های پایینی در موقعیت های توده ثابت می‌باشند [۱۵].

بحث و نتایج

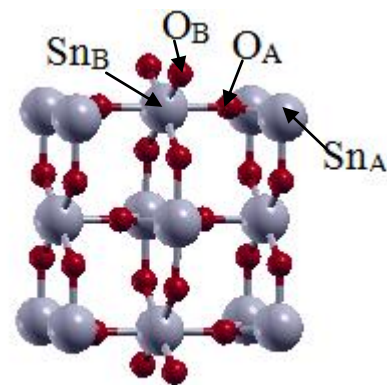
۱) بررسی خواص ساختاری

تعداد نقاط بهینه K در ناحیه کاهش ناپذیر بریلوئن بعنوان پارامتری برای کمینه انرژی کل، تعیین گردید. کلیه محاسبات خواص ساختاری مدل لایه‌ای در حالت خالص در کار قبلی [۱۶] موجود است، پس از بهینه سازی ساختار خالص مدل لایه‌ای SnO_۲ و بهینه شدن طول پیوند بین اتم‌ها که در جدول ۱ مقادیر آن مشخص می‌باشد، بهینه سازی ساختار پس از تزریق آنتیموان به جای Sn_B نیز انجام شد. در ضمن طول پیوندهای مربوط به حالت توده این ساختار از مقاله [۱۷] استناد شده است.

حالت توده^۲ SnO_۲ خواص الکتریکی یا سنجش آن را بهبود بخشید اما به روی سطح SnO_۲ این مطالعات کمتر انجام شده است [۵-۷]. مساله مهم اثر ناخالصی به روی خواص الکتریکی دی‌اکسید قلع و تاثیر آن به روی عملکرد حسگری گاز به منظور توسعه یک ماده حسگر جدید با حساسیت بهتر، جایگزینی و پاسخ در زمان کوتاه می‌باشد. افزودن Sb به SnO_۲ خواص الکتروشیمیایی جالبی را ایجاد می‌کند، محاسبات تجربی نشان می‌دهد رسانایی سطحی دی‌اکسید قلع با افزودن Sb و همچنین با افزایش غلظت آن افزایش می‌یابد [۸-۱۱].

روش محاسبات

مدل لایه‌ای SnO_۲ که در این پژوهش آن را شبیه سازی نمودیم در شکل ۱ مشخص می‌باشد، پارامترهای شبکه قبل از بهینه سازی ساختار با استناد به مقاله [۱۲] مقادیرهای A⁺ = ۳,۱۸۶ Å و A⁺ = ۶,۶۹ Å می‌باشند، ابرسلول این ساختار متشکل از ۳۶ اتم می‌باشد.



شکل ۱: ساختار مدل لایه‌ای دی‌اکسید قلع

^۳ ultrasoft

^۴ Cut-off

^۵ Monkhorst-Pack

^۶ K-point

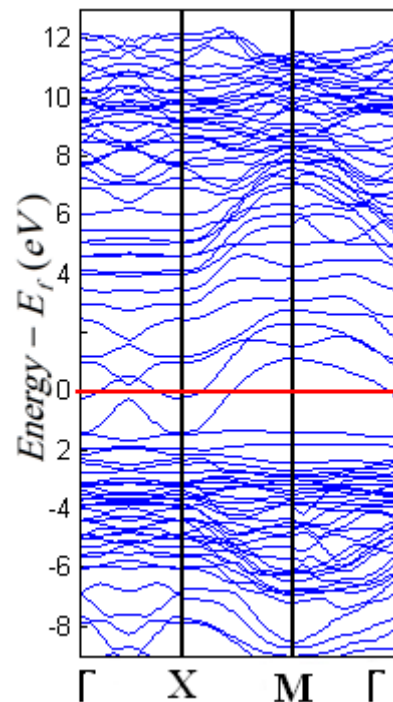
^۲ Bulk

جدول ۱: طول پیوندها قبل و بعد از بهینه سازی مدل لایه‌ای SnO_2

طول پیوند	قبل از بهینه سازی آنگستروم (\AA)	بعد از بهینه سازی آنگستروم (\AA)
$\text{Sn}_A\text{-O}_A$	۲,۰۳۸۰	۲,۰۵۴۸
$\text{Sn}_A\text{-O}_B$	۲,۱۶۰۰	۲,۰۸۹۴
$\text{Sn}_B\text{-O}_A$	۲,۰۷۳۹	۲,۱۷۶۴
$\text{Sn}_B\text{-O}_B$	۲,۰۳۱۱	۱,۹۹۲۷
$\text{Sn}_A\text{-Sn}_A$, $\text{Sn}_B\text{-Sn}_B$	۳,۱۸۶۰	۳,۱۷۸۶
$\text{Sn-Sn}(\text{bulk})$ [۱۷]	۳,۲۵۰۰	
$\text{Sn-O}(\text{bulk})$ [۱۷]	۲,۱۰۰۰	
Sb-O_A	۲,۱۷۶۶	۲,۰۷۳۵
Sb-O_B	۱,۹۸۸۶	۱,۹۸۶۸

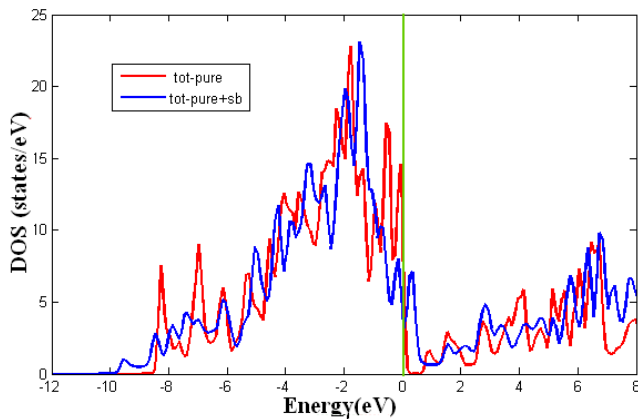
۲) بررسی خواص الکترونی

ساختار لایه‌ای دی‌اکسید قلع در حالت خالص نیمه رسانا است [۱۶]، ساختار نواری پس از افزودن آنتیموان به مدل لایه‌ای در شکل ۲ نشان داده شده است، همانطور که مشخص است با ناخالصی آنتیموان گاف انرژی کاملاً از بین رفته و نوارهای انرژی سطح فرمی را قطع می‌کنند و سیستم حالت شبه فلزی پیدا می‌کند.



شکل ۲: ساختار نواری مدل لایه‌ای SnO_2 پس از افزودن آنتیموان.

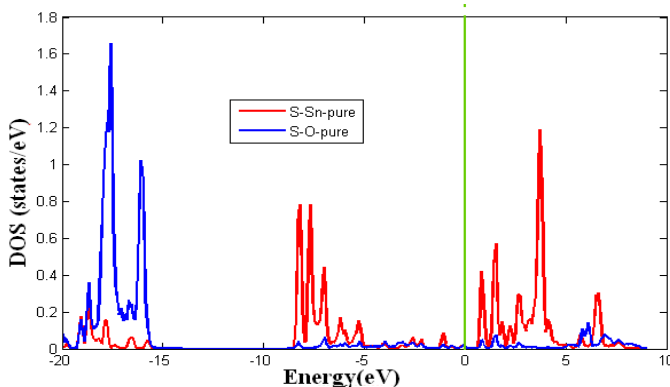
بررسی چگالی حالات کل در SnO_2 خالص و پس از تزریق ناخالصی آنتیموان (شکل ۳) نشان می‌دهد چگالی حالات اطراف سطح فرمی پس از تزریق ناخالصی افزایش یافته است که نشان دهنده بهبود رسانندگی SnO_2 و خاصیت شبه فلزی آن بوده و با موارد گزارش شده در توافق است [۸].



شکل ۳: چگالی حالات کل، ساختارهای خالص و ناخالص SnO_2 . رنگ قرمز چگالی حالات مربوط به ماده خالص، رنگ آبی چگالی حالات مربوط به ماده خالص پس از افزودن ناخالصی آنتیموان

جهت مقایسه سهم الکترونها در اربیتالهای مختلف چگالی حالات مربوط به اربیتالهای S و P مورد توجه قرار گرفت.

برای مقایسه سهم الکترونها مربوط به اربیتال S ، چگالی حالات قبل و بعد از افزودن ناخالصی در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است، در حالت خالص، شکل ۴ سهم الکترونها اربیتال S از اتم Sn در اطراف سطح فرمی بیشتر از الکترونها اربیتال S از اتم O است.



شکل ۴: چگالی حالات اربیتال S مدل لایه‌ای SnO_2 خالص، رنگ قرمز مربوط به اتم Sn ، رنگ آبی مربوط به اتم O .

نتیجه گیری

در این پژوهش اثر ناخالصی بر خواص ساختاری و الکترونی مدل لایه‌ای دی‌اکسید قلع در چارچوب نظریه تابع چگالی و با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شد. مطالعه چگالی حالات کل و جزئی ساختارهای خالص و ناخالص (پس از افزودن اتم آنتیموان به جای قلع) نشان داد افزودن ناخالصی آنتیموان باعث بهبود رسانندگی مدل لایه‌ای دی اکسید قلع و ایجاد خاصیت شبه فلزی در آن می‌شود.

منابع

[۱] B. Matthias, Ulrike Diebold, Progress in Surface Science ۷۹, ۴۷-۱۰۴ (۲۰۰۵) (۱۹۷۲).

[۲] C. Sevik, and C. Bulutay, phy. Rev. B ۷۴, ۱۹۳۲۰۱ (۲۰۰۶).

[۳] R. Fabricio Sensato, Rogerio Custodio, Monica Calatayud, Armando Beltran, Juan

[۴] Andres, R. Julio, Sambrano, Elson Longo, Periodic study on the structural and electronic properties of bulk, oxidized and reduced SnO₂(۱۱۰) surfaces and the interaction with O₂, Surf. Sci. ۵۱۱ (۲۰۰۲) ۴۰۸-۴۲۰.

[۵] K.C. Mishra, K.H.P.C. Johnson, Schmidt Physical Review B ۵۱ (۲۰) (۱۹۹۵) ۱۳۹۷۲.

[۶] Guoqiang Qin, et al., Thin Solid Films ۵۱۷ (۲۰۰۹) ۳۳۴۵-۳۳۴۹.

[۷] Jian Xu, Shuiping Huang, Zhanshan Wang, Solid State Communications ۱۴۹

[۸] Boumeddiene, A., et al. "Structural and electronic properties of Sb-doped SnO₂ (۱۱۰) surface: A first principles study." *Applied Surface Science* ۲۸۴ (۲۰۱۳): ۵۸۱-۵۸۷.

[۹] Szczuko, D., et al. "XPS investigations of surface segregation of doping elements in SnO₂." *Applied Surface Science* ۱۷۹,۱ (۲۰۰۱): ۳۰۱-۳۰۶.

[۱۰] Terrier, C., et al. "Analysis of antimony doping in tin oxide thin films obtained by the sol-gel method." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* ۱۰,۱ (۱۹۹۷): ۷۵-۸۱.

[۱۱] Elangovan, E., and K. Ramamurthi. "A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films." *Applied Surface Science* ۲۴۹,۱ (۲۰۰۵): ۱۸۳-۱۹۶.

[۱۲] Bouamra, F., et al. "First principles calculations of magnetic properties of Rh-doped SnO₂ (۱۱۰) surfaces." *Applied Surface Science* ۲۶۹ (۲۰۱۳): ۴۱-۴۴.

[۱۳] Zhang, Yingkai, and Weitao Yang. "Comment on "Generalized gradient approximation made simple"." *Physical Review Letters* ۸۰,۴ (۱۹۹۸): ۸۹۰.

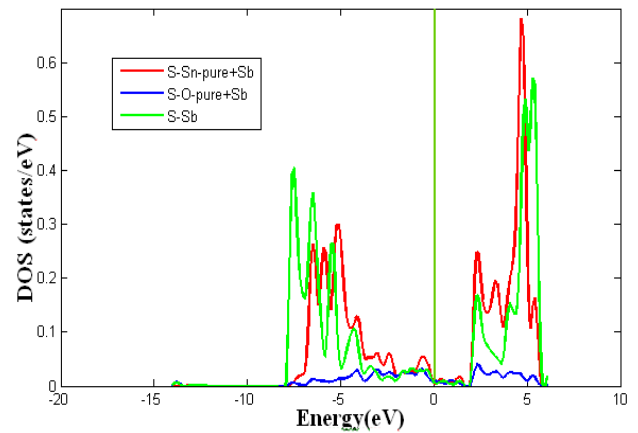
[۱۴] Sun, Chenghua, et al. "Formation energies of low-indexed surfaces of tin dioxide terminated by nonmetals." *Solid State Communications* ۱۵۰,۱۹ (۲۰۱۰) ۹۵۷-۹۶۰.

[۱۵] Xue, Y. B., and Z. A. Tang. "Density functional study of the interaction of CO with undoped and Pd doped SnO₂ (۱۱۰) surface." *Sensors and Actuators B: Chemical* ۱۳۸,۱ (۲۰۰۹) ۱۰۸-۱۱۲.

[۱۶] اس.ناصری پورنکلو، م. جعفری، بررسی خواص ساختاری مدل لایه ای دی اکسید قلع، دومین همایش ملی علوم محاسباتی، ۷ و ۸ شهریور ۹۵، دامغان.

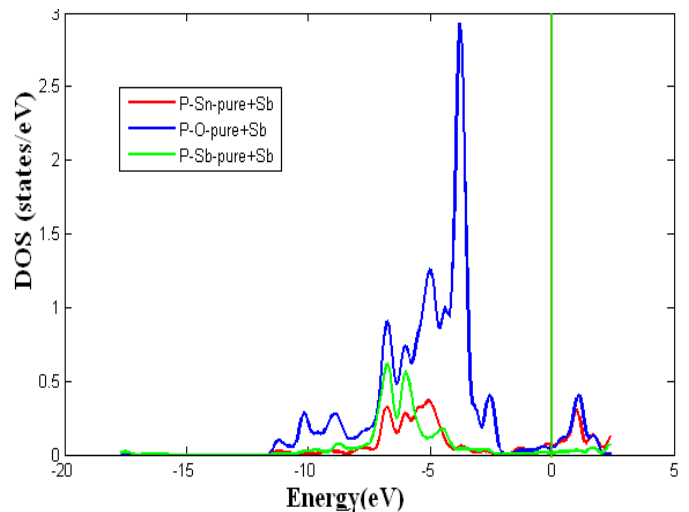
[۱۷] Robina, A., et al. "Electronic structure and bonding of small Pd clusters on stoichiometric and reduced SnO₂ (۱۱۰) surfaces." *Vacuum* ۱۰۶ (۲۰۱۴) ۸۶-۹۳

پس از افزودن ناخالصی در شکل ۵، نیز سهم الکترونیهای اربیتال S از اتم Sn بیشتر از سهم الکترونیهای O و Sb است.



شکل ۵: چگالی حالات مربوط به اربیتال S بعد از تزریق آنتیموان، رنگ قرمز چگالی حالات مربوط به اتم Sn، رنگ آبی چگالی حالات مربوط به اتم O، رنگ فسفری چگالی حالات مربوط به اتم Sb.

با توجه به شکل ۶ چگالی حالات اربیتال P مربوط به اتم های قلع، اکسیژن و آنتیموان با هم مقایسه شد، همانطور که مشخص است سهم الکترونیهای اربیتال P اتم اکسیژن بیشتر از قلع و آنتیموان می باشد.



شکل ۶: چگالی حالات مربوط به اربیتال P بعد از تزریق آنتیموان، رنگ قرمز مربوط به اتم Sn، رنگ آبی مربوط به اتم O، رنگ فسفری مربوط به اتم Sb.