

# بررسی ابتدا به ساکن خواص ساختاری و الکترونی اتصال ناهمگون $ZnO[0001]/AgBr[111]$ بر اساس تقریب TB-mBJ

پیرهاشمی، مهسا<sup>1</sup> توانا، علی<sup>2</sup>؛ حبیبی ینگجه، عزیز<sup>1</sup>

<sup>1</sup>گروه شیمی، دانشکده علوم پایه دانشگاه محقق اردبیلی، انتهای خیابان دانشگاه، اردبیل

<sup>2</sup>گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه دانشگاه محقق اردبیلی، انتهای خیابان دانشگاه، اردبیل

## چکیده

در این پژوهش خواص ساختاری و الکترونی مرز مشترک اتصال دو نیمه هادی  $ZnO[0001]/AgBr[111]$  به روش ابتدا به ساکن نظریه تابعی چگالی مورد مطالعه قرار گرفته است. برای محاسبه ی دقیق تر خواص حالات الکترونی و گاف انرژی در ترکیبات فوق، از روش پتانسیل بک-جانسون اصلاح شده توسط ترن و بلاها استفاده شده است. در این رهیافت گاف های انرژی به دست آمده در تطابق بسیار خوبی با مقادیر تجربی قرار دارند. جزییات چگونگی بهبود نتایج در این رهیافت بررسی شده اند. ساختار هندسی بلوری کپه ای و مرز مشترک دو نیمه هادی با واهلش تعیین شده اند. محاسبات حالات الکترونی برای  $ZnO$  و  $AgBr$  با ساختار کپه ای و نیز اتصال ناهمگون آن دو در فصل مشترکشان انجام پذیرفته است و نتایج مورد بحث قرار گرفته اند.

## First principles study on the structural and the electronic properties of $ZnO[0001]/AgBr[111]$ heterojunction

Pirhashemi, Mahsa<sup>1</sup>; Tavana, Ali<sup>2</sup>; Habibi Yangjeh, Aziz<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil

<sup>2</sup> Department of Physics, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil

## Abstract

*In this study, the structural and electronic properties of the  $ZnO[0001]/AgBr[111]$  semiconductor heterojunction is investigated based on the ab initio density functional theory. In order to obtain more accurate results of the electronic states and the energy gap in those compounds, we have utilized the Tran and Blaha modified Becke-Johnson potential. In this approach the obtained energy gaps are in very good correspondence with the experimental values. Improvement of calculation in this approximation is investigated in details. The geometrical structure of the bulk crystal and the interface between two semiconductors are determined by relaxation. Electronic states calculations for the bulk  $ZnO$  and  $AgBr$  and their interface have been performed and the results are discussed.*

PACS No. 78.40.Fy, 71.23.-k, 73.40.-c, 31.15.A-

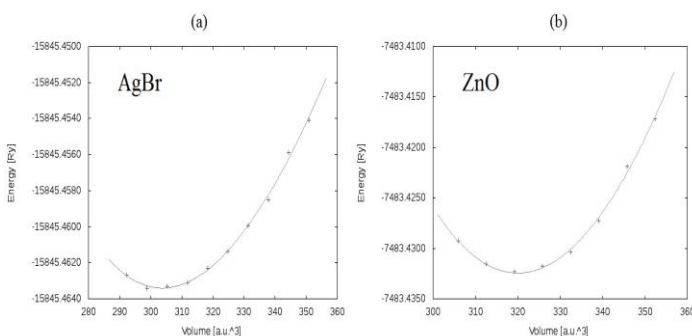
آلاینده‌های آلی در حضور فتوکاتالیزور نیمه‌رسانا، یک منبع انرژی نور، یک عامل اکسیدکننده قوی نظیر اکسیژن یا هوا، از بین می‌روند [2]. اکسید روی به عنوان یک نیمه‌رسانای ایده آل به دلیل مزایایی چون غیرسمی بودن، پایداری شیمیایی بالا و کم هزینه بودن برای این فناوری مطرح شده است. با توجه به گاف انرژی بزرگ اکسید روی، که برابر با 3.2 eV است، این نیمه‌رسانا در

## مقدمه

فرآیند تجزیه فتوکاتالیزوری از فناوری های رو به رشد بوده و اهمیت زیادی در زمینه تصفیه پساب ها مخصوصا برای تصفیه پساب های شامل مواد آلی مقاوم در برابر تجزیه شیمیایی و بیولوژیکی دارد [1]. فرآیند فتوکاتالیزوری ناهمگون یک نوع فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه نیمه‌رساناها می‌باشند که در این فرایند،

## خواص ساختاری

مقادیر اولیه ی پارامترهای ساختاری برای سیستم‌های اکسید روی و برمید نقره همان مقادیر تجربی در نظر گرفته شده [5,6] و سپس پارامترهای شبکه‌ی تعادلی محاسباتی، از واهلش ساختار تجربی مورد محاسبه قرار گرفته اند. در طول فرایند واهلش حجمی، نسبت  $c/a$  و  $b/a$  ثابت نگه داشته شده و از پارامتریزاسیون تبادل-همبستگی WC استفاده شده است. نتایج مربوط به محاسبات انرژی-حجم در شکل (1) نشان داده شده اند. با توجه به پارامترهای شبکه‌ای بدست آمده  $a=3.243 \text{ \AA}$  و  $c=5.198 \text{ \AA}$  برای ZnO،  $a=5.646 \text{ \AA}$  برای AgBr و در مقایسه با مقادیر تجربی به ترتیب 0.20، 0.17 و 2.2 درصد تفاوت وجود دارد. با برازش منحنی‌های انرژی-حجم با معادله حالت مورنانگان مقادیر مدول کپه‌ای برای ZnO و AgBr در حالت کپه‌ای محاسبه شده که تطابق آن‌ها با مقادیر تجربی بیانگر همگرا بودن محاسبات است.



شکل 1: منحنی‌های انرژی برحسب حجم برای AgBr کپه‌ای (a) و ZnO کپه‌ای (b) با پارامتریزاسیون GGA-WC

ساختار هندسی اتصال  $\text{ZnO}[0001]/\text{AgBr}[111]$  در سطح مشترک این دو نیمه‌رسانا به صورت زیر انتخاب شده است؛ با توجه به اینکه بلور با پیوند یونی ZnO از لایه‌های Zn و O متوالی در جهت [0001] تشکیل شده است در محل اتصال صفحات عمود بر این راستا حداقل انرژی تشکیل سطح را خواهند داشت. بلور AgBr در راستای [111] دارای بیشتر همگونی با صفحات Zn و O در فصل مشترک خواهد بود که در آن حالت

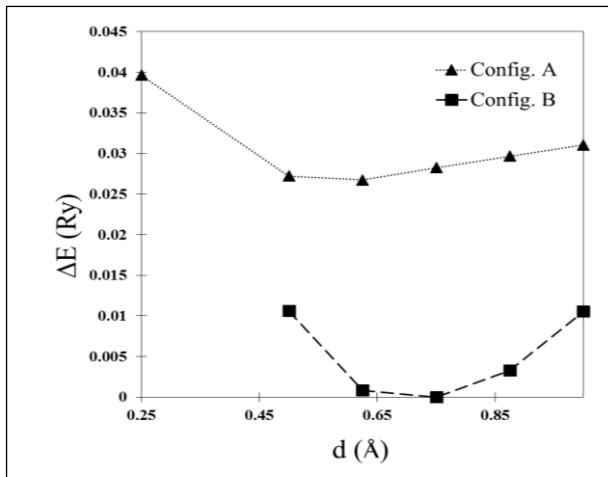
ناحیه مرئی فعالیت فتوکاتالیزوری قابل توجهی ندارد و از جمله محدودیت دیگر آن می‌توان به آهنگ سریع بازترکیب زوج‌های الکترون-حفره اشاره نمود. از آن جایی که اتصالات ناهمگون<sup>1</sup> بین نیمه‌رساناها روشی مناسب جهت جداسازی الکترون-حفره‌ها، افزایش طول عمر آن‌ها و بهبود فعالیت فتوکاتالیزوری نیمه‌رساناها در ناحیه مرئی است، براین اساس از اتصال ناهمگون برمید نقره با اکسید روی به این منظور بهره می‌بریم [3,4]. ویژگی‌های ساختاری و الکترونی نیمه‌رساناهای اکسید روی و برمید نقره در حالت کپه‌ای، لایه ی نازک و همچنین اتصال میان سطح این دو نیمه‌رسانا به روش ابتدا به ساکن نظریه تابعی چگالی (DFT) مورد مطالعه قرار گرفته است.

## روش محاسباتی

محاسبات ساختار الکترونی بر پایه‌ی نظریه ی DFT و بر اساس روش پتانسیل کامل و امواج تخت الحاقی خطی شده با بکارگیری کد WIEN2k انجام گرفته اند. انرژی تبادل-همبستگی بر اساس تقریب شیب تعمیم‌یافته<sup>2</sup> (GGA) با پارامتریزاسیون Wu-Cohen (WC) در نظر گرفته شده است. مشکل پتانسیل-های تبادل-همبستگی در تقریب‌های چگالی موضعی و شیب تعمیم یافته در کم تخمین زدن گاف انرژی نیمه هادی‌ها با لحاظ کردن پتانسیل اصلاح یافته‌ی بک-جانسون توسط ترن و بلاها (TB-mBJ)<sup>3</sup>، مورد بررسی قرار گرفته است.

شعاع‌های مافین-تین برای اتم‌های Zn، O، Ag و Br به ترتیب 1.68، 1.44، 2.00 و 2.00 آنگستروم انتخاب شدند. انرژی جدا کننده ترازهای مغزی برابر  $7.0 \text{ Ry}$  و انرژی قطع بسط توابع موج،  $\text{RMT-KMAX}$ ، برابر  $7.5 \text{ bohr} \times \text{Ry}^{1/2}$  در نظر گرفته شده است. تعداد نقاط  $k$  در منطقه ی کاهش ناپذیر بریلوین برای هر یک از ساختارها به دقت تعیین شده اند تا نتایج محاسبات به همگرایی رسیده باشد.

1 - Heterojunctions  
2 - Generalized Gradient Approximation  
3 - Tran-Blaha modified Becke and Johnson



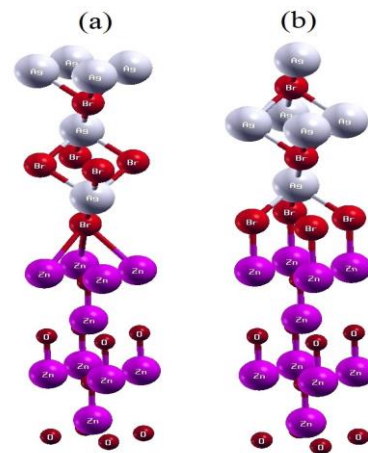
شکل 3: انرژی بر حسب فاصله لایه ها در مرز مشترک ZnO/AgBr در دو وضعیت نمایش داده شده در شکل (2).

(b) با فواصل مختلف لایه‌ها نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده پیکربندی (b) دارای انرژی کمتر نسبت به پیکربندی (a) بوده و فاصله بهینه بین لایه‌های Zn و Br برابر با 0.75 انگستروم به دست می‌آید.

### خواص الکترونی

گاف انرژی محاسبه شده برای ZnO و AgBr بر اساس تابعی تبادل-همبستگی WC به ترتیب برابر 0.723 و 0.468 الکترون ولت به دست آمده است که در مقایسه با مقادیر تجربی بسیار کوچکترند. لذا ساختار الکترونی بر اساس رهیافت TB-mBJ محاسبه و گاف‌های جدید به دست آمده برابر با 3.18 و 2.77 الکترون ولت به دست آمدند که تطابق بسیار خوبی با تجربه دارند. برای درک نحوه ی بهبود گاف انرژی در روش TB-mBJ چگالی الکترونی کمینه نوار رسانش، بیشینه نوار ظرفیت و نیز پتانسیل اضافه شونده ی TB-mBJ محاسبه شده اند. نتایج نشان می‌دهند که پتانسیل اضافه شوند بک-جانسون تغییر یافته با افزایش انرژی منفی حالت های کمینه رسانشی و کاهش انرژی منفی حالت های بیشینه ظرفیت سبب افزایش گاف انرژی می‌شوند.

با توجه به بهبود قابل توجه نتایج در رهیافت TB-mBJ نسبت به رهیافت های مبتنی بر تابعی های تبادل-همبستگی چگالی موضعی



شکل 2: پیکربندی (a) موقعیت اتم Br بالای اتم Zn و پیکربندی (b) موقعیت اتم Br در فضای بینابین اتم‌های Zn

هر دو بلور تقارن هگزاگونال با پشته شدن لایه ای متفاوت با هم در طرفین مرز مشترک خواهند داشت. از طرف دیگر این راستا، راستای عمود بر صفحات Ag یا Br است که به دلیل قطبش الکترونی شدید صفحات Ag و Br، انتظار می رود انرژی تشکیل صفحات سطحی Ag یا Br کمتر باشد. لذا سطح مشترک این دو نیمه هادی را به صورت ZnO[0001]/AgBr[111] در نظر می‌گیریم که اتمهای همسایه در مرز مشترک Zn و Br هستند.

در مرز مشترک عدم تطابق پارامترهای ساختاری برای بلورهای ZnO و AgBr در حدود نه درصد است. در اثر این عدم تطابق، تنش سطحی کششی یا تراکم کننده در دو طرف مرز مشترک بلورها به وجود می‌آید که سبب تغییر فاصله صفحات در راستای عمود بر سطح مشترک می‌شود و معمولاً در اتصالات بین نیمه-رساناها مشاهده می‌شود. این استرس‌ها می‌توانند بروی نوارهای الکترونیکی نزدیک اتصالات تاثیر بگذارند و همچنین باعث تشکیل نقص‌های شبکه‌ای گردند.

برای تشکیل ابرسلول از چهار لایه ی Zn و O در یک طرف و سه لایه از Ag و Br در طرف دیگر اتصال استفاده شده است. در شکل (2) دو نوع پیکربندی مختلف با توجه به نحوه قرارگیری اتم Br نسبت به موقعیت اتم Zn نشان داده شده است. از آنجایی که موقعیت اتم‌های روی و برم نسبت به یکدیگر و همچنین فاصله میان لایه‌های این دو اتم در محاسبات حائز اهمیت می‌باشد، در شکل (3) نتایج حاصل از محاسبات انرژی در پیکربندی‌های (a) و

بررسی و ترسیم شده است. همین طور برای اتم های  $\text{Br}$  هم چگالی حالت ها برای دو اتم  $\text{Br(I)}$  و  $\text{Br(II)}$  رسم شده است که به ترتیب در مجاورت پیوندگاه و در عمق لایه ی  $\text{AgBr}$  قرار گرفته اند. این حالت ها مراکز بازترکیب خواهند شد که آهنگ بازترکیب الکترون-حفره را افزایش خواهند داد.

### نتیجه گیری

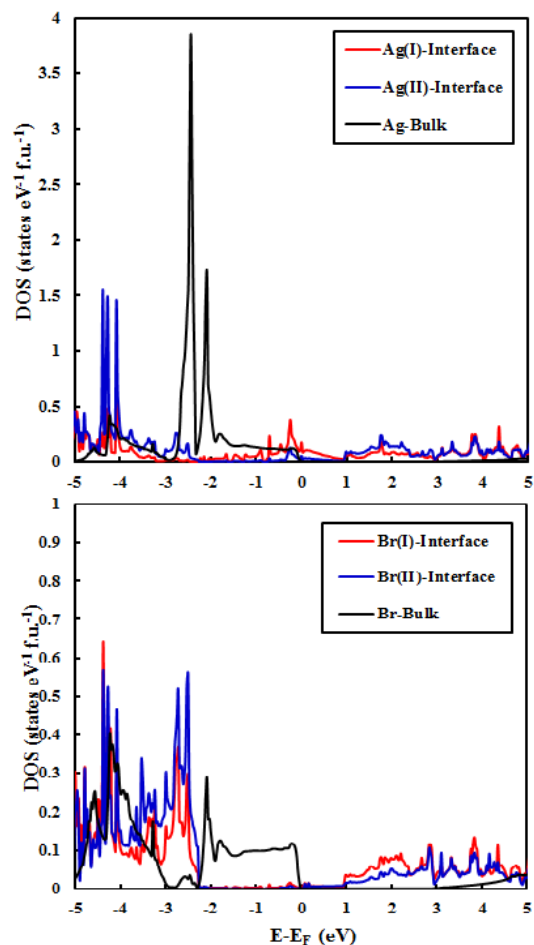
ساختار هندسی بلوری ترکیبات کپه ای  $\text{AgBr}$  و  $\text{ZnO}$  و فصل مشترک اتصال ناهمگون نیمه هادی- نیمه هادی  $\text{ZnO}[0001]/\text{AgBr}[111]$  با واهلش پارامترهای شبکه، فاصله صفحات و موقعیت آن ها نسبت به هم تعیین شده اند. همچنین بر اساس تقریب  $\text{TB-mBJ}$  گاف انرژی آن ها محاسبه شده است که در تطابق خوبی با تجربه است. چگونگی عملکرد تقریب  $\text{TB-mBJ}$  در بهبود ترازهای انرژی بررسی شده اند.

از سوی دیگر چگالی حالات الکترونی در ترکیبات مورد مطالعه استخراج شده اند. محاسبات نشان می دهند که در فصل مشترک دو نیمه هادی حالت های جایگزیده مربوط به اتم های  $\text{Ag}$  و  $\text{Br}$  ممکن است با افزایش آهنگ بازترکیب الکترون-حفره سبب کاهش طول عمر حاملین آزاد شوند.

### مرجع ها

- [1] S. Dong, J. Feng, M. Fan, Y. Pi, L. Hu, X. Han, M. Liu, J. Sun, J. Sun; "Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light responsive photocatalysts: a review"; *RSC Adv.* **5** (2015) 14610-14630.
- [2] S.-M. Lam, J.-C. Sin, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed; "Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: a review"; *Desalin. Water Treat.* **41** (2012) 131-169.
- [3] M. Pirhashemi, A. Habibi-Yangjeh; "Simple and large scale one-pot method for preparation of  $\text{AgBr-ZnO}$  nanocomposites as highly efficient visible light photocatalyst"; *Appl. Surf. Sci.* **283** (2013) 1080-1088.
- [4] S. Naghizadeh-Alamdari, A. Habibi-Yangjeh; "Sonochemical preparation of  $\text{AgBr-ZnO}$  nanocomposites in water using one-pot method as highly efficient photocatalysts under visible light"; *J. Iran. Chem. Soc.* **12** (2015) 1961-1971.
- [5] C.F. Klingshirn, B.K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. M. M. Geurts; "Zinc Oxide: From Fundamental Properties towards Novel Applications"; *Springer.* (2010) 9-10. ISBN 978-3-642-10576-0.
- [6] S. Glaus, G. Calzaferri; "The band structures of the silver halides  $\text{AgF}$ ,  $\text{AgCl}$ , and  $\text{AgBr}$ : A comparative study"; *Photochem. Photobiol.*

و شیب تعمیم یافته در مطالعه خواص الکترونی مرز مشترک محاسبات در همین تقریب انجام گرفته اند.



شکل 4: چگالی حالت های انرژی برای اتم های  $\text{Ag}$  و  $\text{Br}$  در ساختار کپه ای  $\text{ZnO/AgBr}$  و در مرز مشترک

چگالی حالت های الکترونی برای ساختارهای کپه ای و مرز مشترک دو نیمه هادی برای اتم های  $\text{Ag}$  و  $\text{Br}$  در شکل (4) رسم شده است. حالت های الکترونی اتم های  $\text{O}$  و  $\text{Zn}$  در در ساختار پیوند ناهمگون با ساختار کپه ای تفاوت خاصی نمی کند و در ساختار پیوندی حالت های جایگزیده در گاف انرژی تشکیل نمی شوند. با عدم تشکیل مراکز بازترکیب، طول عمر الکترون-حفره ها کاهش نمی یابد. اما در مورد اتم های  $\text{Ag}$  همانطور که از شکل (4) پیداست در ساختار پیوندی حالت های جایگزیده در گاف انرژی تشکیل می شوند. این موضوع برای دو اتم نقره در عمق لایه ی  $\text{AgBr}$  یعنی،  $\text{Ag(I)}$  و اتم در مجاورت خلاء،  $\text{Ag(II)}$