



مطالعه ویژگی‌های ساختاری و الکترونیکی SnO_2 با استفاده از نظریه تابعی چگالی

مجتبی جمعیتی*

گروه فیزیک، واحد نراق، دانشگاه آزاد اسلامی، نراق، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۷/۰۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۱۰/۱۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۱۰/۱۵

چکیده

در این مقاله خواص ساختاری و الکترونیکی قلع دی‌اکسید (SnO_2)، با استفاده از تقریبهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از نرم افزار کوانتوم اسپرسو صورت گرفته است. خواص تعادلی شامل ثابت شبکه، حجم و انرژی شکاف باند مستقیم برای SnO_2 خالص محاسبه شد. این مقادیر با نتایج تجربی و نظری گزارش شده مطابقت دارد. نوع روتایل SnO_2 با استفاده از هشت پتانسیل مختلف: LDA، GGA، HSE03، HSE06، LDA(HSE03)، LDA(HSE06)، GGA(HSE03) و GGA(HSE06) (پتانسیل‌های هیبریدی) مورد مطالعه قرار گرفته است. ویژگی‌های الکترونیکی و ساختاری SnO_2 بدست آمده توسط LDA نسبت به برخی تکنیک‌های دیگر به داده‌های تحقیقاتی موجود نزدیک‌تر است. نتایج نشان می‌دهد که ثابت‌های شبکه و حجم محاسبه شده بسیار نزدیک به مقادیر تجربی هستند. فاصله باند بدست آمده از LDA(HSE06) کاملاً به مقادیر تجربی نزدیک است. برعکس، فاصله باند محاسبه شده توسط HSE03 و HSE06 نیز نزدیک به (eV) ۳/۶ است.

واژه‌های کلیدی: قلع دی‌اکسید، سلول‌های خورشیدی، نظریه تابعی چگالی، SnO_2 ، خواص الکترونیکی.

۱. مقدمه

قلع دی‌اکسید، جامد بی‌رنگ، بی‌بو و دیامغناطیس است. در شکل کریستالوگرافی دارای ساختار روتایلی است. اکسیدهای فلزی به عنوان مواد نیمه‌رسانای پر اهمیت مطرح شده‌اند. گستره وسیع خواص شیمیایی و الکترونیکی اکسیدهای فلزی، آنها را به کاندیدهای مناسبی برای تحقیقات پایه‌ای و کاربردهای فناورانه تبدیل کرده است. در دو دهه اخیر، سنتز نانو ذرات اکسید فلزی با

*عهده دار مکاتبات: مجتبی جمعیتی

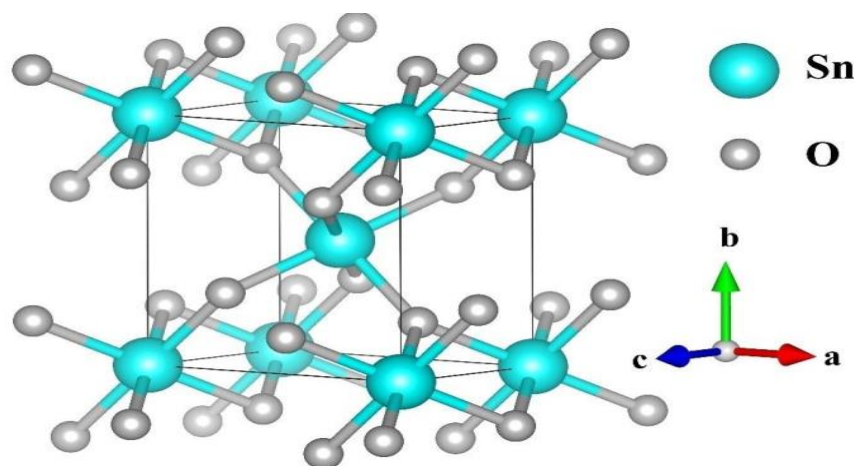
نشانی: گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، نراق، ایران

پست الکترونیک: drnmjamiati@gmail.com

تلفن: ۰۸۶۴۴۴۶۳۹۲۲

گاف انرژی بزرگ و شکل و اندازه کنترل شده، به یک حوزه تحقیقاتی مهم تبدیل شده است. این اهمیت به دلیل اثرگذاری مستقیم شکل و اندازه این نانو ذرات بر روی خواص فیزیکی، شیمیایی، الکترونی، نوری و کاتالیستی آنها می‌باشد. در این بین، نانو ذرات دی اکسید قلع به طور ویژه به دلیل دارا بودن خواصی مانند گاف انرژی بزرگ در دمای اتاق، رسانایی خوب، غیر سمی بودن، پایداری گرمایی و مکانیکی و قیمت ارزان مورد توجه هستند. این نانو ذرات قابلیت استفاده در زمینه باتری‌های لیتیومی، سلول‌های خورشیدی، حسگرهای گازی، جاذب و کاتالیست‌ها را دارا می‌باشند. SnO_2 یک نیمه‌رسانای نوع n با شکاف نوار بزرگ (eV) ۳/۶ است و خواص منحصر به فرد نوری و الکتریکی این ماده موجب کاربردهای گسترده آن شده است. در تحقیقات اخیر از دی اکسید قلع هم به عنوان ماده ناخالص و هم به عنوان ماده میزبان استفاده شده است. علاوه بر این به واسطه پایداری شیمیایی و گرمایی خوب تحت شرایط عملیاتی، حساسیت بالای آن در دمای کم، برهمکنش قوی فیزیکی و شیمیایی در انواع جذب، ثبات حرارتی در هوا و تحرک زیاد الکترون‌ها از دیگر خواص دی اکسید قلع می‌باشد که موجب به کارگیری آن به طور گسترده به عنوان یک ماده حساس در حسگرهای گازهای نیمه هادی قابل احتراق شده است [۱-۲].

سیم‌های SnO_2 معمولاً در آشکارسازهای CO و O_2 نیز استفاده می‌شوند. SnO_2 خواص نوری، الکتروشیمیایی و الکتریکی برجسته ای دارد. با توجه به این ویژگی‌ها، زمینه‌های کاربرد متنوعی مانند مواد پشتیبانی کاتالیزوری، سلول‌های خورشیدی، حسگرهای شیمیایی جامد و الکترودهای شفاف دارد. علاوه بر این دی اکسید قلع به طور گسترده در صنایع الکترونیک نوری، الکتروشیمیایی و باتری لیتیومی کاربرد دارد. دی اکسید قلع توجه کمی را در شیمی تجزیه به خود جلب کرده است. با این حال به عنوان پشتیبان برای هیدروژن‌زدایی اکسایشی پروپان، اکسیداسیون CO، واکنش استری شدن، کاهش NO/NO_2 به N_2 ، واکنشهای هیدروژن دار شدن و به عنوان کاتالیزور برای اکسایش در ترکیبات آلی کاربرد دارد [۲-۵]. ساختار SnO_2 در شکل (۱) و خواص ساختاری آن در جدول (۱) آورده شده است [۴].



شکل ۱. نمای سه بعدی سلول واحد SnO_2 . رنگ اتم‌های اکسیژن قرمز ای و Sn به رنگ آبی است [۴]

جدول ۱. خواص ساختاری SnO₂ [۴]

ردیف	ساختار کریستالی	Rutile tetragonal, tp6
۱	گروه فضایی	$p4_2/mnm, NO.136$
۲	گروه نقطه‌ای	$4/m 2/m 2/m$
۳	ثابت‌های شبکه	$a = 4.737\text{\AA} , c = 3.185\text{\AA}$

آکگول و همکاران مطالعه دقیق خواص الکترونیکی و ساختاری SnO₂ را گزارش کرده‌اند [۶]. با اعمال تقریب چگالی موضعی^۱ (LDA) ثابت‌های شبکه، انرژی‌های پیوسته و توده کل در محیط VASP محاسبه شدند [۷]. کد کامپیوتری VASP برای مطالعه ارتعاش DFT و خواص الکترونیکی SnO₂ نیز استفاده شده است [۸]. فننگ و همکاران با استفاده از کد WIEN2K خواص نوری نانوصفحات SnO₂ با فلزات واسطه را گزارش کرده‌اند [۹].

هدف از انجام این تحقیق مطالعه ویژگی‌های ساختاری و الکترونیکی SnO₂ با استفاده از نظریه تابعی چگالی می‌باشد.

۲. روش‌های محاسباتی

محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی اختلالی و با استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم-اسپرسو^۲ انجام شده است [۱۰]. در این بسته محاسباتی معادلات تک ذره‌ای کوهن-شم با استفاده از روش شبه‌پتانسیل و بسط توابع موج الکترونیکی ظرفیت بر حسب امواج تخت حل می‌گردد. در روش تابعی چگالی با استفاده از امواج تخت حجم محاسبات بالاست بنابراین شبه‌پتانسیلی که بتواند خواص بلور را توصیف نماید و همچنین حجم محاسبات را کاهش دهد بسیار با اهمیت است. در این محاسبات به جای شبه‌پتانسیل‌های باز-پایسته، از شبه‌پتانسیل‌های ساخته شده به روش فوق نرم امواج تخت در نظریه تابعی چگالی (DFT) و فراتر از آن با استفاده از پتانسیل‌های مختلف هیبریدی: LDA، GGA، HSE03، HSE06، LDA(HSE03)، LDA(HSE06)، GGA(HSE03) و GGA(HSE06) برای تابع تبدیلی-همبستگی استفاده شده است. برای اتم‌های Sn و O، هسته‌های یونی با شبه‌پتانسیل فوق‌العاده نرم نشان داده می‌شوند. الکترون‌های موجود در $5s^2$ ، $5p^2$ از Sn و $2s^2$ ، $2p^4$ از اکسیژن به عنوان بخشی از حالت‌های ظرفیت در نظر گرفته می‌شوند.

جدول (۲) مقدار قطع بسط امواج تخت در محاسبه انرژی را برای تمام پتانسیل‌های مورد استفاده در این مطالعه خلاصه می‌کند. همچنین نمونه برداری از منطقه بریلوئن در محاسبات الکترونی بر روی شبکه با استفاده از یک توزیع $8 \times 5 \times 5$ و $4 \times 3 \times 3$ برای پتانسیل‌های ساده و ترکیبی (جدول ۲) برای بهینه‌سازی SnO₂ به دست می‌آید.

¹local density approximation

²Quantum-Espresso

جدول ۲. محاسبات ساده و ترکیبی در انرژی‌های قطع با سلول بندی مختلف [۴]

نوع پتانسیل	انرژی قطع (eV)	تعداد نقاط k
LDA	۳۵۰	۵ × ۵ × ۸
GGA	۸۰۰	۵ × ۵ × ۸
HSE03	۲۸۰	۳ × ۳ × ۴
HSE06	۲۸۰	۳ × ۳ × ۴
LDA(HSE03)	۳۶۰	۳ × ۳ × ۴
LDA(HSE06)	۲۵۰	۳ × ۳ × ۴
GGA(HSE03)	۳۶۰	۳ × ۳ × ۴
GGA(HSE06)	۳۰۰	۳ × ۳ × ۴

۳. نتایج و بحث

۳-۱. بهینه سازی ساختار SnO₂ در حالت بالک

اعتبار و دقت LDA با امواج تخت برای بهینه سازی پارامترهای ساختار ماده خالص استفاده می شود. ساختار مدل شده SnO₂ یک تراگونال است که شش اتم O با یک اتم Sn هماهنگ شده است. مطابق جدول (۳) نتایجی که به صورت محاسباتی بدست آورده ایم برای بهینه سازی استفاده می شوند.

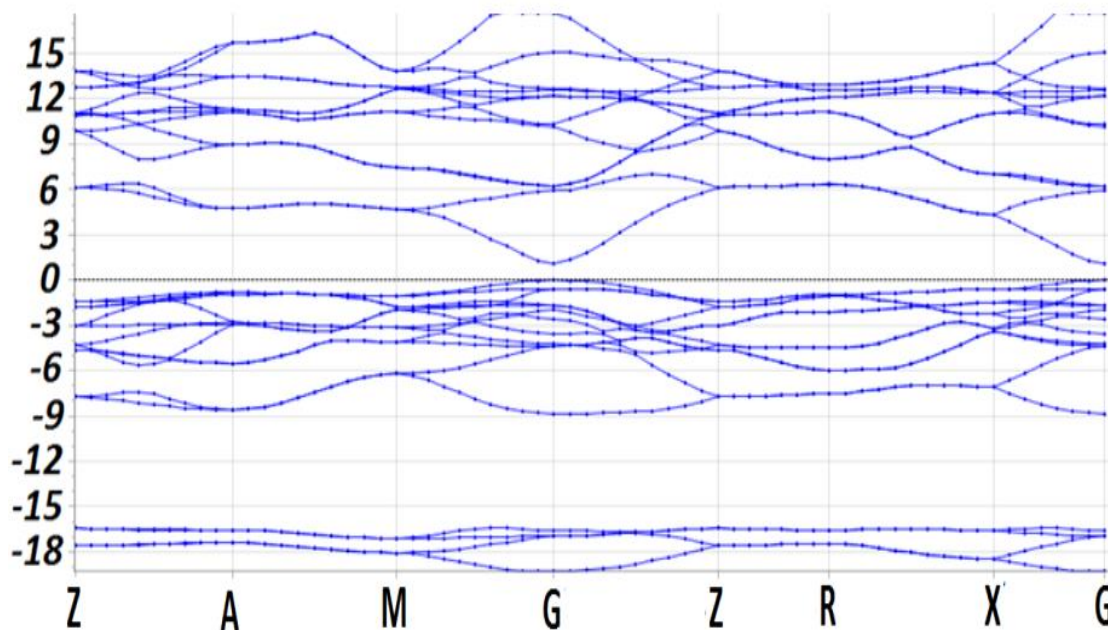
جدول ۳. مقایسه بین پارامترهای محاسبه شده کار حاضر و قبلی [۴]

پارامترهای شبکه	تجربی [۱۱]	کار حاضر		محاسباتی LDA [۱۲]	
		نتایج	انحراف	نتایج	انحراف
a (Å)	۴/۷۳۷	۴/۷۰۶	۰/۶۵٪	۴/۷۳۲	۰/۱٪
c (Å)	۳/۱۸۶	۳/۱۶۴	۰/۶۹٪	۳/۲۰۱	-۰/۴۷٪
v (Å ^۳)	۷۱/۴۹۱	۷۰/۰۷۱	۱/۹۸٪	۷۱/۶۷۶	-۰/۲۵٪

۳-۲. مشخصات الکترونیکی و ساختاری SnO₂ در حالت بالک

ثابت های شبکه پس از بهینه سازی ($a = b = ۴.۷۰۶۲۶۹$ (Å) و $c = ۳.۱۶۴۳۲۶$ (Å)) با مقادیر تجربی ($a = b = ۴.۷۳۷$ (Å) و $c = ۳.۱۸۶$ (Å)) مطابقت دارند [۱۱]. علاوه بر این، شکل (۲) نشان می دهد که SnO₂ خالص دارای شکاف باند مستقیم 1.135 eV

است و حداقل باند هدایت (CBM) ^۱ در نقطه G باند (VBM) ^۲ قرار دارد که با نتایج محاسبه شده قبلی بسیار سازگار است. بر اساس DFT، تا حدی، مقدار E_g برای پهنای باند نیمه‌رساناها کمتر برآورد شده است. چندین روش برای بهبود E_g وجود دارد: بصورت تابع ترکیبی، روش GW و DFT+U در DFT.



شکل ۲. نمایش ساختار نوار الکترونیکی SnO_2 در حالت بالک [۴]

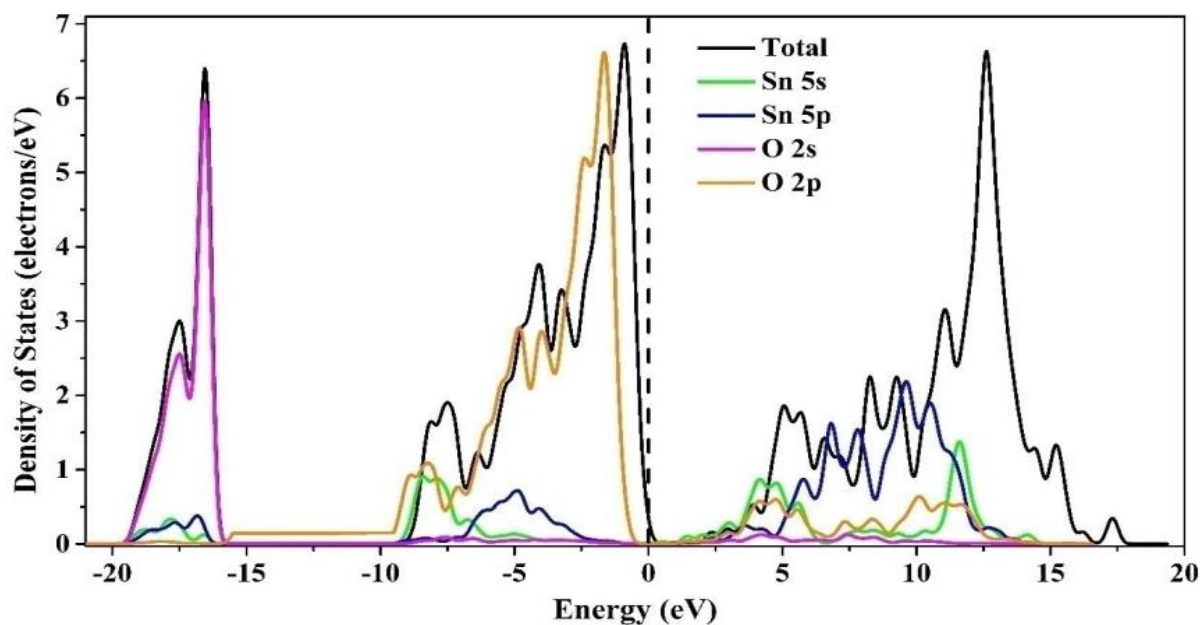
بالای نوار ظرفیت، بیشتر از اوربیتال‌های $O-2p$ تشکیل شده است، در حالی که پایین نوار رسانش از اوربیتال‌های $Sn-5s$ تشکیل شده است که رفتار الکترون آزاد را در (مسیر G-X) و (مسیر G-M) نشان می‌دهد. با وجود این تفاوت‌ها، سایر ویژگی‌های ساختار الکترونیکی را می‌توان به خوبی در محاسبات DFT تکرار کرد. این را می‌توان در مراجع موجود مشاهده کرد. نتایج محاسبه شده نهایی، انتخاب ما از تقریب LDA و پتانسیل‌های PW مورد استفاده در محاسبات را تأیید می‌کند. ساختارهای نواری و چگالی حالت‌های کار حاضر، در شکل (۳) نشان داده شده است. در نمودار O مربوط به سطح فرمی است. دو قله بزرگ در سمت چپ^۳ از سطح فرمی (نوار ظرفیت) به دلیل مشارکت حالت‌های $O-2s$ و $O-2p$ است. دو قله بزرگ در سمت راست^۴ از سطح فرمی (نوار رسانش) به دلیل حالات $Sn-5s$ و $Sn-5p$ است. ظرفیت بیشتر از اوربیتال‌های $O-2p$ تشکیل شده است، در حالی که پایین نوار رسانش از اوربیتال‌های $Sn-5s$ تشکیل شده است.

¹Conduction band minimum

²Valence band maximum

³left hand side (L.H.S)

⁴Right hand side (R.H.S)



شکل ۳. نمایش چگالی کلی و جزئی SnO₂ در حالت بالک [۴]

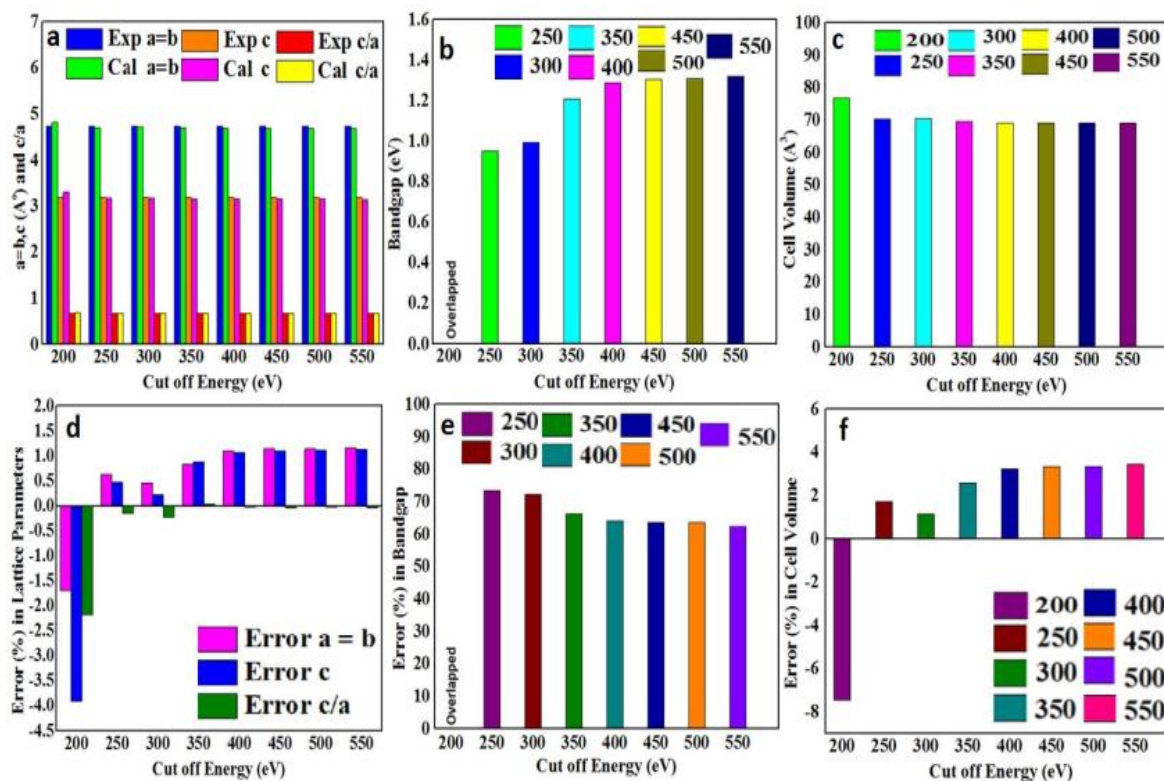
۳-۳. مشخصات الکترونیکی و ساختاری نوع روتایل SnO₂

به منظور تفسیر کامل رفتار SnO₂ نوع روتایل، ما به روش‌های متفاوتی برای محاسبه نیاز داریم. علیرغم این واقعیت که، بسته به رویکردهای مبتنی بر نظریه تابعی چگالی، مطالعات زیادی برای SnO₂ وجود دارد، با این وجود، هیچ مطالعه دقیقی وجود ندارد که بتواند یک کتابخانه جامع از شبه پتانسیل‌های مختلف برای SnO₂ ارائه دهد. بیشتر محاسبات برای SnO₂ با پتانسیل‌های همبستگی - تبدیلی ساده مانند LDA و GGA مورد مطالعه قرار گرفته است، اگرچه برخی از محاسبات با استفاده از پتانسیل‌های ترکیبی مانند PBE0 و B3LYP نیز مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۲ و ۱۳].

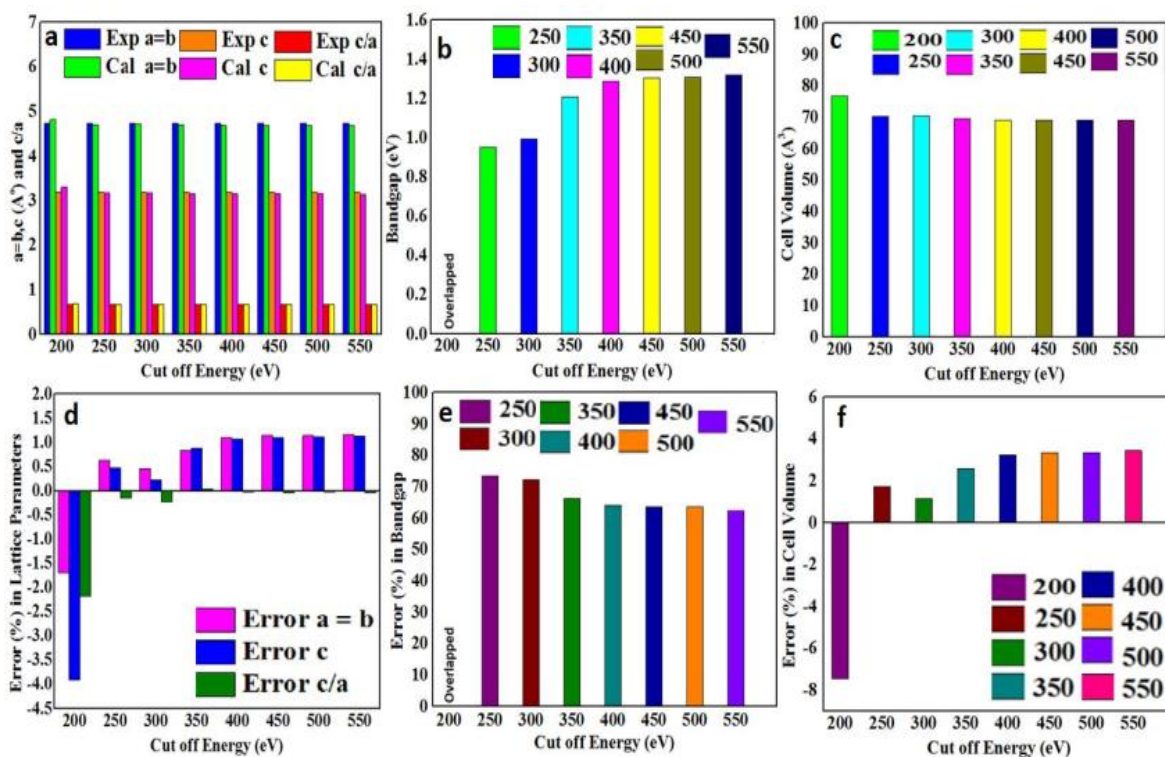
در کار حاضر، خواص نوری، ساختاری و الکترونیکی (ساختار نواری و چگالی حالت‌ها) SnO₂ را از طریق شبه پتانسیل‌های ساده و ترکیبی بررسی کردیم و همچنین با نتایج گزارش شده قبلی مقایسه کردیم.

۳-۴. بهینه‌سازی ساختاری نوع روتایل SnO₂

در نوع روتایل SnO₂، هر یون منفی به ۳ یون مثبت پیوند دارد که توسط شش اتم یون منفی احاطه شده است [۱۳]. تمامی محاسبات اصول اولیه با استفاده از پتانسیل‌های ساده و ترکیبی با روش‌های شبه پتانسیل فوق‌العاده نرم انجام شد تا ساختارهای بهینه شده مطمئن و دقیقی به دست آید. پارامترهای بهینه شده $a = b = 4.737 \text{ (\AA)}$ و $c = 3.186 \text{ (\AA)}$ هستند. پتانسیل‌های ترکیبی ساده نقش کلیدی برای به حداقل رساندن انرژی دارند. در شکل ۴ (a و c) نتایج به نتایج تجربی در (350 eV) بسیار نزدیک است. به طور مشابه، شکل ۴ (d و f) درصد خطا در نسبت c/a حداقل است، اما درصد خطای فاصله باند (E_f) نسبتاً قابل توجه است. شکل ۴ (a و c) نتایج را نشان می‌دهد که حتی در انرژی قطع بزرگ ۸۰۰ الکترون‌ولت با نتایج تجربی بسیار فاصله دارند.



شکل ۴. پارامترهای شبکه، حجم، فاصله باند و درصد خطاهای آنها توسط LDA [۴]

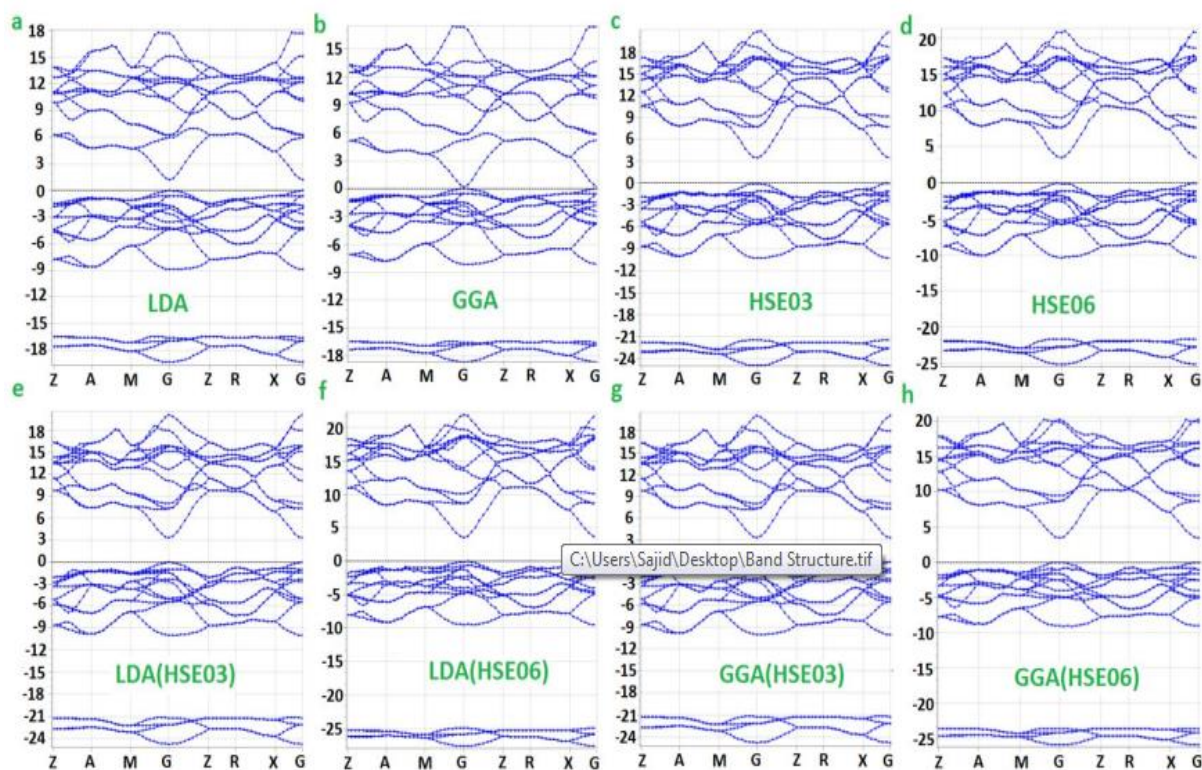


شکل ۵. پارامترهای مختلف و درصد خطاهای آنها توسط GGA(HSE03) [۴]

نتایج پارامترهای ساختاری به دست آمده توسط توابع ترکیبی و ساده قابل توجه است. اما، اگر LDA در نظر گرفته شود، نتایج آن با داده‌های تجربی در مقایسه با سایر پتانسیل‌ها مطابقت دارد. جدا از پارامترهای ساختاری، پتانسیل‌های هیبریدی LDA و GGA برای اندازه‌گیری گاف نواری بهترین هستند. شکاف‌های باند به دست آمده توسط این پتانسیل‌ها به نتایج تجربی موجود نزدیک‌تر است. مطالعه ما مشخص نمود که برای نوع روتایل SnO_2 و خواص آن، ترکیب پتانسیل هیبریدی GGA(HSE03)، پتانسیل فوق‌العاده است.

۳-۵. مشخصات الکترونیکی و ساختاری نوع روتایل SnO_2

شکل (۶) ساختارهای باند انرژی برای SnO_2 تعیین شده توسط GGA، LDA و پتانسیل‌های هیبریدی را نشان می‌دهد. از شکل (۶)، بدیهی است که شکاف باند SnO_2 مستقیم است و همچنین در تأیید نتیجه آزمایشی است. تقریب‌های GGA و LDA در مقایسه با سایر عملکردها و نتایج تجربی، نتایج کمتری را برای باندگپ‌ها نشان می‌دهند. یعنی تفاوت بسیار کمی بین VB و CB برای این توابع وجود دارد. عملکرد $GGA(HSE03)$ مقدار $3/459$ eV را برای شکاف باند زمانی که 280 eV به عنوان انرژی قطع بهینه استفاده می‌شود، می‌دهد. با این حال، دارای مقدار $3/494$ eV برای GGA(HSE06) است. این ممکن است به دلیل این واقعیت باشد که LDA و GGA نظریه حالت پایه را ذکر می‌کنند در حالی که تفاوت انرژی مشخصه حالت برانگیخته است. در میان همه این توابع استفاده شده، تنها توابع ساده و ترکیبی مقادیر بهینه را در مقایسه با مقدار تجربی به دست آمده نشان می‌دهند.



شکل ۶. ساختار نوار الکترونیکی SnO_2 از نوع روتایل به صورت ساده و پتانسیل‌های ترکیبی [۴].

۴. نتیجه گیری

محاسبات در کار حاضر بر SnO_2 نوع روتیل با استفاده از هشت پتانسیل ساده و ترکیبی مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است. خواص ساختاری و الکترونیکی به دست آمده با کمک LDA(HSE06)، که با نتایج تجربی نسبت به روش های مختلف سازگار است. بهترین مقدار ثابت های شبکه با تقریب LDA به دست می آید. خطا (%) برای تقریب LDA در پارامترهای شبکه ۰/۸٪ است. پارامترهای شبکه به دست آمده توسط HSE03، LDA(HSE03)، LDA(HSE06)، GGA(HSE03)، GGA(HSE06) موافق هستند. علاوه بر این، نتایج نزدیک توسط پتانسیل های ترکیبی نمایش داده می شوند.

۵. مراجع

- [1] Chen, W. G., Zhou, Q., Wan, F., & Gao, T. (2012). Gas sensing properties and mechanism of nano-SnO₂ hydrogen and carbon monoxide. *Journal of Nanomaterials*, Article ID 612420, 9.
- [2] Jamiati, M., Khoshnevisan, B., & Mohammadi, M. (2017). Effect of Se doping on the structural and electronic properties, charge redistribution and efficiency of the Cu₂ZnSnS₄ solar cells. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 39(23), 2181-2186.
- [3] Jamiati, M. (2020). Growth and characterization of **Cu₂ZnSnS₄(CZTS)** thin films to optimize nanostructured solar cells. *Journal of Quantum Chemistry and Spectroscopy*, 10(34), 57-65.
- [4] Gilani, R. (2021). A DFT Study of Structural, Electronic & Optical Properties of chalcogens (S, Se, Te) doped SnO₂ by Using CASTEP. *Ph.D dissertation*, University of Lahore.
- [5] Kar, A., Patra, A. (2014). Recent development of core-shell SnO₂ nanostructures and their potential applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(33), 6706-6722.
- [6] Akgul, F. A., Gumus, C., Er, A. O., ... & Lual, Z. (2013). Structural and electronic properties of **SnO₂**. *Journal of Alloys and Compounds*, 579(2), 50-56.
- [7] Kufner, S., Schleife A., Hoffling B., & Bechstedt F. (2012). Energetics and approximate Quasiparticle electronic structure of low-index surfaces of SnO₂. *Physical Review B*, 86(7), 075320.
- [8] Borges, P. D., Scolfaro, L. M. R., Leite Alves, H. W., & da Silva, E. Fal. (2010). DFT study of the electronic, vibrational, and optical properties of SnO₂. *Theor Chem Acc*, 126, 39-44.
- [9] Feng, Y., Ji, W. X., Huang, B. J., ... & Wang, P. J. (2015). The magnetic and optical properties of 3d transition metal doped SnO₂ Nanosheets. *RSC Adv*, 5, 24306-24312.
- [10] <http://www.pwscf.org>.
- [11] Makmal, A., Armiento, R., Engel, E., Kronik, L., & Kümmel, S. (2009). Examining the role of pseudopotentials in exact exchange-based Kohn-Sham gaps. *Phys. Rev. B*, 80 (16), 161204 - 161208.
- [12] Beltran, A., Andres, J., Sambrano, J. R., & Longo, E. (2008). Density functional theory study on the structural and electronic properties of low index rutile surfaces for TiO₂/ SnO₂/TiO₂ and SnO₂/TiO₂/ **SnO₂** composite systems. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(38), 8943-8952.
- [13] Hamad, B. (2009). First-principle calculations of structural and electronic properties of rutile phase dioxides (MO₂), M= Ti, V, Ru, Ir and Sn. *The European Physical Journal B*, 70(2), 163-169.

Studying the structural and electronic properties of SnO₂ using density functional theory

Mojtaba Jamiati^{1*}

¹Department of Physics, Naragh Branch, Islamic Azad University, Naragh, Iran

E-mail: drmjamiati@gmail.com

Submitted: 30 September 2023, Revised: 01 January 2024, Accepted: 05 January 2024

Abstract

In this article, the structural and electronic properties of tin dioxide (SnO₂) were investigated using different approximations. Calculations have been done using pseudo-potential method in the framework of density functional theory and using Quantum Espresso software. Equilibrium properties including lattice constant, volume and direct band gap energy were calculated for pure SnO₂. These values are consistent with the reported experimental and theoretical results. Rutile type SnO₂ has been studied using eight different potentials: LDA, GGA, HSE06, HSE03, LDA(HSE03), LDA(HSE06), GGA(HSE03), GGA(HSE06) (hybrid potentials). The electronic and structural properties of SnO₂ obtained by LDA are closer to existing research data than some other techniques. The results show that the calculated lattice and volume constants are very close to the experimental values. The band gap obtained from LDA(HSE06) is quite close to the experimental values. Conversely, the band gap calculated by HSE03 and HSE06 is also close to 3.6 (eV). Diagrams are drawn for eight exchange-correlation potentials to illustrate the properties of SnO₂ in detail.

Keywords: Tin dioxide, solar cells, density functional theory, electronic properties.