

УДК 538.911

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДЕФЕКТОВ
ЛЕГИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ ДИОКСИДА ОЛОВА:
ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ И
ЭМПИРИЧЕСКИЕ СИЛОВЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ**

А.А. ЗАКАРЯН*, В.М. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: zhayk91@gmail.com

(Поступила в редакцию 9 марта 2017 г.)

Исследованы структура и дефекты диоксида олова, легированного кобальтом, с использованием теории функциональной плотности и эмпирических силовых потенциалов. Расчеты проведены при различных концентрациях кобальта (3.125, 6.25, 12.5 и 18.75 ат%). Показано, что при легировании кобальтом меньше, чем 4 ат%, образуется кислородная вакансия на месте связанного с кобальтом кислорода. Рассчитана электронная плотность состояний, когда легирование кобальтом создает состояния вблизи зоны проводимости. При дальнейшем росте концентрации кобальта порядок структуры начинает разрушаться.

1. Введение

В настоящее время возрастает потребность в совершенных материалах, используемых в таких сложных и востребованных устройствах, как фотодетекторы и сенсоры [1]. Создание принципиально новых материалов – сложная задача, поэтому ученые модифицируют уже известные материалы и улучшают их свойства. Одним из таких материалов является диоксид олова (SnO_2) [2], широкозонный полупроводник (3.6 эВ) с высокой подвижностью электронов. Путем легирования этого полупроводника можно увеличить его проводимость, не изменяя зонную структуру материала [3], что и определяет его массовое применение в газовых сенсорах [4].

Полупроводниковые сенсоры используются для обнаружения многих видов газов, как безопасных (H_2O и O_2), так и опасных для человека (H_2 , CO , CO_2 и NO_2) [2, 5–8]. Сенсоры на основе SnO_2 используются для обнаружения всех вышеупомянутых и других газов. Для улучшения параметров сенсоров на основе SnO_2 их легируют разными металлами (Mo , V , Al , Ru , In , Ge , Sb , Co), а также создают композиты с различными наночастицами [9–13].

Много экспериментальных и теоретических работ с использованием теории функциональной плотности сделано для исследования характеристик SnO_2 , легированного кобальтом [14–17]. Было установлено, что кобальт создает большой магнитный момент, который может использоваться в спинтронике [16, 18]. Легирование определенным количеством кобальта также может улучшить параметры газовых сенсоров [19], а именно, легирование меньше 4 ат% повышает чувствительность и понижает время отклика сенсоров для озона и водорода. При большем уровне легирования (> 4 ат%) все характеристики сенсоров ухудшаются. Такая особенность наблюдается и для магнитного момента [20]. Одно из возможных объяснений связано с частичным разрушением структуры кристалла. Экспериментальные работы свидетельствуют о том, что кобальт замещает Sn и образует кислородную вакансию, но структура самого дефекта остается неясной [14, 16, 19, 21].

Целью нашей работы является теоретическое исследование и установление природы дефектной структуры SnO_2 при различных степенях легирования кобальтом. В работе также исследуются электронные свойства легированного материала с использованием теории функциональной плотности.

2. Теория и методы расчетов

В настоящей работе расчеты проведены с использованием теории функциональной плотности [22, 23] и эмпирических силовых потенциалов. У каждого из этих методов есть свои преимущества и недостатки. Теория функциональной плотности гораздо точнее, так как расчеты делаются, исходя из первых принципов квантовой механики, и занимают длительное время, а потому дорогостоящие. Такие расчеты были выполнены нами с помощью программного пакета VASP [24–26]. Обменно-корреляционная функция взята в обобщенном градиенте приближения в уточненной модели Пердью–Берк–Эрнзерхоф [27]. Для базиса электронных волн использованы плоские волны с граничной энергией 600 эВ, псевдопотенциалы выбраны типа проектора расширенной волны. Для описания элементарной ячейки было использовано 96 атомов, а для описания зоны Бриллюэна была использована схема Мокхорст–Пака с сеткой $3 \times 3 \times 3$ в обратном k -пространстве [28]. Релаксация структуры проводилась по алгоритму сопряженных градиентов, в течении которой размеры ячейки также релаксировали.

Расчеты энергии ячейки с эмпирическими потенциалами гораздо менее точны, но дешевле, т. к. для проведения расчетов необходимое время меньше. Мы использовали потенциал Букингема для описания силовых потенциалов между двумя атомами

$$E_{ij} = B_{ij} \exp(-r_{ij} / \rho_{ij}) - C_{ij} / r_{ij}^6, \quad (1)$$

где E_{ij} – потенциал между двумя i и j атомами, r_{ij} – расстояние между этими атомами, коэффициенты B_{ij} , ρ_{ij} и C_{ij} взяты из экспериментальных результатов или скорректированы, используя ab-initio расчеты. Значения этих величин приведены в табл.1 [29, 30]. Мы использовали программный пакет GULP для расчета эмпирических силовых потенциалов [31]. Количество атомов, как и в расчетах теории функциональной плотности, равно 96.

Табл.1. Параметры межатомного потенциала Букингема

Атомы взаимодействия	B_{ij} , кДж/моль	ρ_{ij} , Å	C_{ij} , кДж/моль
Sn–Sn	90547100	0.205	608
Sn–O	10364150	0.169	1544
O–O	465467	0.273	4699
Co–O	66082.8	0.3372	0.0

Используя VASP и GULP, можно найти энергию чистой и легированной ячейки. Наиболее стабильными структурами будут те, у которых энергия формирования точечного дефекта в ячейке будет наименьшей. Энергия формирования дефекта рассчитывается по следующей формуле:

$$E_{\text{form}} = E_{\text{defect}} - E_{\text{pure}}, \quad (2)$$

где E_{form} – энергия формирования дефекта, E_{defect} – энергия ячейки с дефектом, E_{pure} – энергия ячейки без дефектов. В формуле (2) не учтены химические потенциалы и количество внедренных атомов, однако это не мешает нам найти стабильную структуру среди одинаковых по количеству атомов ячеек. Так как расчеты с использованием GULP дешевле, то эти формулы могут использоваться для быстрого нахождения стабильной структуры.

Однако нахождение самой стабильной структуры очень сложная задача. Для этой задачи мы использовали программу USPEX, которая находит самую стабильную структуру путем эволюционного алгоритма [32–36]. Она очень эффективна для нахождения кристаллической структуры материалов. В начале работы USPEX случайным образом генерирует структуры, которые называются первой популяцией или поколением. Затем рассчитываются энергии и выбираются наименьшие. Далее из самых стабильных структур генерируются новые структуры путем нескольких операторов, таких как наследственность, мутация и перестановка. И так создается несколько поколений, пока не найдется наилучшая структура.

Эволюционный алгоритм использует другие программы, чтобы рассчитать энергию одной ячейки. Так как количество структур очень большое, то целесообразно для нашей задачи использовать GULP. Далее с использованием теории функциональной плотности были рассчитаны более точная энергия образования и электронная плотность состояний. В течение расчета с использованием программы USPEX были выбраны следующие параметры: оператор наследственности равен 0.4% популяции, случайная генерация структур выбрана 0%, мутация атомов 0.2% и перестановка 0.4%. Здесь количество структур, генерированных с перестановкой большое, так как оператор перестановки варьирует место примеси по отношению к вакансии кислорода.

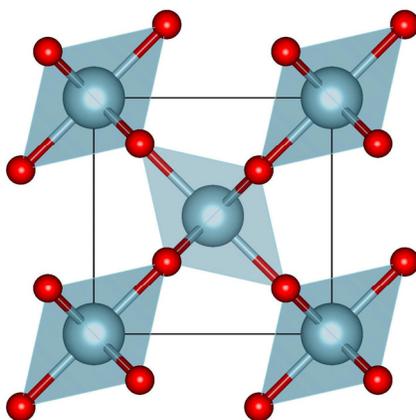


Рис. 1. Элементарная ячейка рутиловой структуры SnO₂. Маленькими кружками отмечены атомы кислорода, а большими – атомы олова.

3. Результаты и их обсуждение

Кристалл SnO₂ имеет структурный тип рутила, который входит в пространственную группу $P4_2/mnm$ (рис.1). С помощью теории функциональной плотности были рассчитаны параметры элементарной ячейки $a = 4.82 \text{ \AA}$, $c = 3.23 \text{ \AA}$ и $u = 0.607$, которые совпадают с экспериментальными значениями [37, 38]. Структура рутила состоит из октаэдров, в центре которых находятся атомы олова, а в вершинах – атомы кислорода. В пределах октаэдра есть два типа Sn–O связей, различных по длине (2.09 \AA и 2.08 \AA).

Очевидно, что при легировании кобальтом в структуре должны образоваться дефекты. Из множества экспериментов известно, что кобальт занимает место атома олова в центре октаэдра, валентность которого равна 2+, и образуется

дополнительная вакансия кислорода, в результате чего сохраняется электронейтральность кристалла [19]. Для определения структуры дефекта мы сделали расчет с помощью теории функциональной плотности, где один атом олова замещен кобальтом, а кислород – вакансией. Меняя их местами, можно понять, на каком расстоянии образуется вакансия. Так как ячейка состоит из 96 атомов, в число которых входят 32 атома олова и 64 кислорода, то заменяя один атом олова одним атомом кобальта, получим концентрацию 3.125 ат% для кобальта.

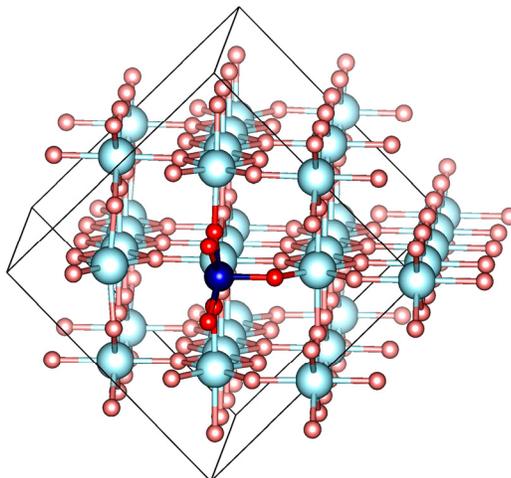


Рис.2. Структура дефекта при легировании 3.125 ат% Co. Маленькими кружками отмечены атомы кислорода, а большими – атомы олова. Атомы Co и O выделены более темной окраской.

В результате расчетов выяснилось, что самая стабильная структура дефекта будет реализована, когда вакансия образуется вместо кислорода в октаэдре с кобальтом (рис.2). Энергия образования дефекта, когда атом примеси и вакансия кислорода находятся в одном октаэдре, будет наименьшей и равной 8.19 эВ (с использованием VASP) и 107.21 эВ (с использованием GULP).

Электронная плотность состояний чистого и легированного диоксида олова приведены на рис.3, откуда следует, что кобальт образует электронные состояния вблизи энергии Ферми (0 эВ). Этим эффектом можно объяснить увеличение в проводимости и чувствительности сенсоров.

Кроме 3% легирования, мы моделировали также 6.25, 12.5, 18.75 ат%, что соответствует 2, 4 и 6 атомам кобальта и вакансии кислорода в ячейке. Так как при больших уровнях легирования (> 4 ат%) расчет с помощью теории функциональной плотности очень затратный, мы использовали USPEX и GULP, что позволило нам найти и охарактеризовать самую стабильную дефектную структуру.

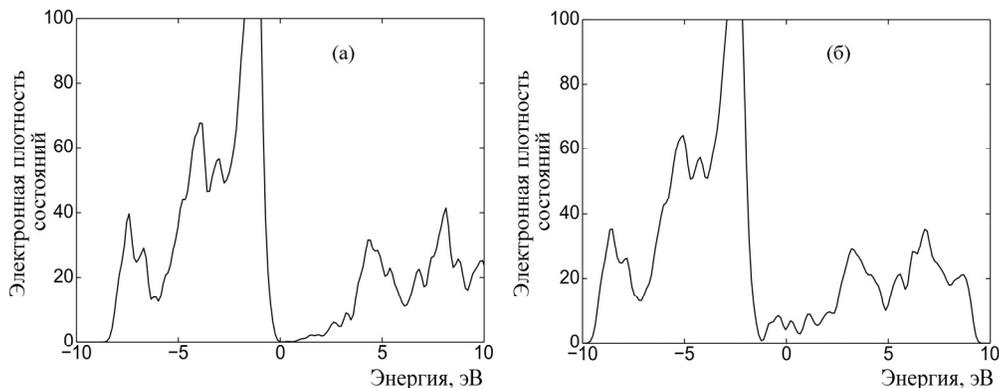


Рис.3. Электронная плотность состояний SnO₂: (а) чистого и (б) легированного Co (3.125 ат%).

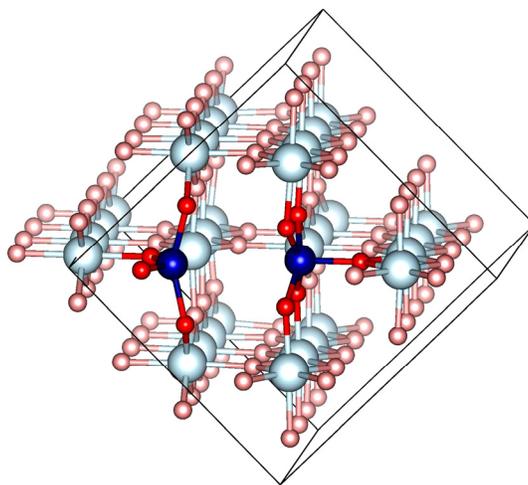


Рис.4. Структура ячейки SnO₂ при легировании 6.25 ат% Co. Маленькими кружочками отмечены атомы кислорода, а большими – атомы олова. Атомы Co и близкие к нему атомы O выделены более темной окраской.

В начале расчета с использованием USPEX структура легированного диоксида олова была внедрена в популяцию как зерно для каждой концентрации легирования, чтобы помочь эволюционному алгоритму и быстро найти стабильную структуру. После 25 поколений были найдены стабильные структуры ячеек. На рис.4 показана структура с концентрацией легирования 6.25 ат%, где атомы Co располагаются близко друг к другу, что является самой стабильной структурой среди всех найденных посредством USPEX.

При увеличении концентрации легирования порядок кристалла начинает убывать и структура разрушается. Порядок структуры можно количественно определить, используя параметр порядка структуры в USPEX [35, 36]. На рис.5 приведено убывание порядка при увеличении количества атомов Co, что соответствует экспериментальным результатам работы [19].

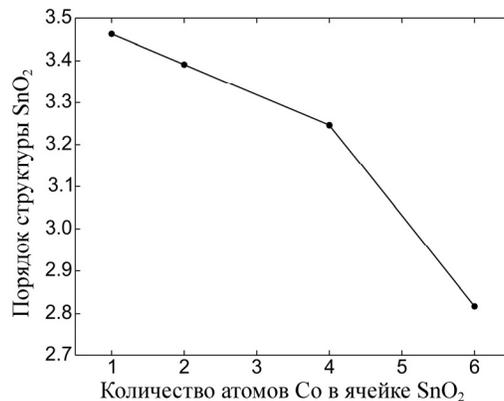


Рис.5. Зависимость порядка структуры SnO₂ от количества легированных атомов Co в ячейке SnO₂.

4. Заключение

С использованием теории функциональной плотности найдена самая стабильная структура дефекта в SnO₂, легированном кобальтом. Оказалось, что вакансия кислорода образуется на месте кислорода, соединенного с кобальтом. Расчеты электронной плотности состояний подтверждают увеличение проводимости при легировании меньшим, чем 4 ат%. Используя эволюционный алгоритм, мы нашли структуры ячеек с концентрациями легирования 6.25, 12.5 и 18.75 ат% и показали, что порядок структуры убывает при росте концентрации кобальта. Этим можно объяснить ухудшение чувствительности и других параметров сенсоров.

Результаты настоящей работы могут быть полезны при теоретических исследованиях для объяснения поведения чувствительности газовых сенсоров, работающих на основе легированного кобальтом диоксида олова.

ЛИТЕРАТУРА

1. **V. Aroutiounian.** Int. J. Hydrog. Energy, **32**, 1145 (2007).
2. **A.Z. Adamyan, Z.N. Adamyan, V.M. Aroutiounian.** Int. J. Hydrog. Energy, **34**, 8438 (2009).
3. **M. Batzill, U. Diebold.** Prog. Surf. Sci., **79**, 47 (2005).
4. **T. Kawabe, K. Tabata, E. Suzuki, Y. Yamaguchi, Y. Nagasawa.** J. Phys. Chem. B, **105**, 4239 (2001).
5. **A. Adamyan, Z. Adamyan, V. Aroutiounian, A. Arakelyan, K. Touryan, J. Turner.** Int. J. Hydrog. Energy, **32**, 4101 (2007).
6. **R.H. Nibbelke, M.A.J. Campman, J.H.B.J. Hoebink, G.B. Marin.** J. Catal., **171**, 358 (1997).
7. **L. Mahdavian.** Phys. Chem. Liq., **49**, 626 (2011).

8. **H. Zakaryan**. *Armenian J. Physics*, **9**, 283 (2017).
9. **V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, E.A. Khachaturyan, G.E Shahnazaryan, M.S. Aleksanyan, L. Forro, A. Magrez, K. Hernadi, Z. Nemeth**. *Sens. Actuators B Chem.*, **173**, 890 (2012).
10. **V.M. Aroutiounian, E.A. Khachaturyan, A. Adamyan, Z. Adamyan, L. Forro, Z. Pallai, A. Magrez, K. Hernadi, Z. Nemeth, E. Horvath**. *Sens. Actuators B Chem.*, **177**, 308 (2013).
11. **S. Abe, U.-S. Choi, K. Shimanoe, N. Yamazoe**. *Sens. Actuators B Chem.*, **107**, 516 (2005).
12. **A. Boumeddiene, F. Bouamra, M. Rérat, H. Belkhir**. *Appl. Surf. Sci.*, **284**, 581 (2013).
13. **X. Sun, R. Long, X. Cheng, X. Zhao, Y. Dai, B. Huang**. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 9861 (2008).
14. **A. Lussier, J. Dvorak, Y.U. Idzerda, S.B. Ogale, S.R. Shinde, R.J. Choudary, T. Venkatesan**. *J. Appl. Phys.*, **95**, 7190 (2004).
15. **X.L. Wang, Z. Zeng, X.H. Zheng, H.Q. Lin**. *J. Appl. Phys.*, **101**, 09H104 (2007).
16. **W. Chen, J. Li**. *J. Appl. Phys.*, **109**, 83930 (2011).
17. **M. Bätzill, J.M. Burst, U. Diebold**. *Thin Solid Films*, **484**, 132 (2005).
18. **U.K. Goutam, S. Sen, A.K. Singh, R. Mukund, S.K. Gupta, O.D. Jayakumar, A.K. Tyagi**. *Int. J. Nanosci.*, **10**, 967 (2011).
19. **G. Korotcenkov, I. Boris, V. Brinzari, S.H. Han, B.K. Cho**. *Sens. Actuators B Chem.*, **182**, 112 (2013).
20. **X.L. Wang, Z.X. Dai, Z. Zeng**. *J. Phys. Condens. Matter*, **20**, 45214 (2008).
21. **S.B. Ogale, R.J. Choudhary, J.P. Buban, S.E. Lofland, S.N. Shinde, S.N. Kale, V.N. Kulkarni, J. Higgins, C. Lanci, J.R. Simpson, N.D. Browning, S. Das Sarma, H.D. Drew, R.L. Greene, T. Venkatesan**. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 077205-1 (2003).
22. **W. Kohn, L.J. Sham**. *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
23. **P. Hohenberg, W. Kohn**. *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
24. **G. Kresse, J. Furthmüller**. *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996).
25. **G. Kresse, J. Hafner**. *Phys. Rev. B*, **49**, 14251 (1994).
26. **G. Kresse, J. Hafner**. *Phys. Rev. B*, **47**, 558 (1993).
27. **J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof**. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
28. **H.J. Monkhorst, J.D. Pack**. *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976).
29. **G.V. Lewis, C.R.A. Catlow**. *J. Phys. C Solid State Phys.*, **18**, 1149 (1985).
30. **V. Bandura, J.O. Sofo, J.D. Kubicki**. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8386 (2006).
31. **J.D. Gale**. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 629 (1997).
32. **C.W. Glass, A.R. Oganov, N. Hansen**. *Comput. Phys. Commun.*, **175**, 713 (2006).
33. **A.R. Oganov, C.W. Glass**. *J. Chem. Phys.*, **124**, 244704 (2006).
34. **A.R. Oganov, Y. Ma, A.O. Lyakhov, M. Valle, C. Gatti**. *Rev. Mineral. Geochem.*, **71**, 271 (2010).
35. **O. Lyakhov, A.R. Oganov, M. Valle**. *Comput. Phys. Commun.*, **181**, 1623 (2010).
36. **O. Lyakhov, A.R. Oganov, H.T. Stokes, Q. Zhu**. *Comput. Phys. Commun.*, **184**, 1172 (2013).
37. **I. Manassidis, M.J. Gillan**. *Surf. Rev. Lett.*, **1**, 491 (1994).
38. **M.A. Mäki-Jaskari, T.T. Rantala**. *Phys. Rev. B*, **64**, 75407 (2001).

ԿՈՐԱԼՏՈՎ ԼԵԳԵՐԱՑՎԱԾ ԱՆԱԳԻ ԵՐԿՕՔՍԻՂԻ ԿԱՌՈՒՑԱԾՔԻ ԵՎ
ԴԵՖԵԿՏՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ. ԽՏՈՒԹՅԱՆ ՖՈՆԿՑԻՈՆԱԼ
ՏԵՍՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԵՎ ԷՄՊԻՐԻԿ ՈՒԺԱՅԻՆ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼՆԵՐԸ
Հ.Ա. ԶԱԲԱՐՅԱՆ, Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Այս աշխատանքում մենք ուսումնասիրել ենք կոբալտով լեգերացված անագի երկօքսիդի կառուցվածքը և դեֆեկտները օգտագործելով խտության ֆունկցիոնալ տեսությունը և էմպիրիկ ուժային պոտենցիալները: Հաշվարկները կատարվել են կոբալտի տարբեր կոնցենտրացիաների (3.125, 6.25, 12.5 և 18.75 ատ%) դեպքում: Հաշվարկների արդյունքում գտնվել է, որ կոբալտի 4 ատ% -ից ցածր լեգերացման ժամանակ թթվածնի վականսիան առաջանում է կոբալտին կապված թթվածնի տեղում: Էլեկտրոնների վիճակների խտությունը նույնպես հաշվարկվել և ցույց է տրվել, որ կոբալտը առաջացնում է էլեկտրոնային մակարդակներ հաղորդականության գոտու մոտ: Կոնցենտրացիայի հետագա մեծացման ժամանակ կառուցվածքի կարգավորվածությունը խախտվում է:

INVESTIGATION OF COBALT DOPED TIN DIOXIDE STRUCTURE
AND DEFECTS: DENSITY FUNCTIONAL THEORY
AND EMPIRICAL FORCE FIELDS

H.A. ZAKARYAN, V.M. AROUTIOUNIAN

The structure and defects of cobalt doped tin dioxide were investigated using the density functional theory and empirical force fields. The calculations were done for different concentrations of cobalt (3.125, 6.25, 12.5, and 18.75 at%). It was found that at less than 4 at% of the cobalt doping, oxygen vacancy occurs on cobalt bounded oxygen site. Electronic density of states was calculated too, when cobalt induces states near conduction band. Further increase in the cobalt concentration destroys the structure order of the material.