

# بررسی ابتدا به ساکن اثر خنثیکردن سطح بر ویژگیهای الکترونی و اپتیکی سطح (۰۰۱) پادپروسکایت SbNSr

نوع مقاله: علمي پژوهشي

حمد ا... صالحی\*، نرگسالسادات موسوینژاد؛ پیمان امیری

۲ گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران salehi\_h@scu.ac.ir

اطلاعات مقاله:	چکیدہ:
<b>دریافت:</b> ۷ آبان ۱۳۹۹	در این مقاله ویژگیهای الکترونی و اپتیکی ترکیب SbNSr3 در حالت سطح در راستای [۰۰۱] بلور و اثر خنثی
<b>پذیرش:</b> ۸ آذر ۱۴۰۰	کردن سطح بر ویژگیهای الکترونی و اپتیکی آن برای دو پایانهٔ SbSr و NSr2 مورد بحث و بررسی قرار
صفحه ۲۲ تا صفحه ۳۶	گرفت. محاسبات بر پایهٔ نظریهٔ تابعی چگالی و روش شبه پتانسیل با امواج تخت انجام شد. جهت محاسبات
در دسترس در نشانی:	پتانسیل تبادلی همبستگی از تابعی هیبریدی HSE استفاده شد. محاسبات سطح با در نظرگرفتن ابرسلولهای
www.ijcse.ir	تتراگونال، شرایط مرزی دورهای، میزان خلأ كافی و كمینه نیروهای وارد بر اتمها انجام گرفت. نتایج محاسبات
<b>زبان نشریه:</b> فارسی	الکترونی نشان داد در سطح خنثی نشده برخلاف ماهیت نیمرسانایی حالت انبوههٔ ترکیب، حالتهای الکترونی
شاپا چاپی: ۲۳۵۲–۲۳۲۲	در مجاورت سطح فرمی مشاهده میشود. پیوندهای فعال سطح با جذب اتمههای هیدروژن بر روی سطح، اشباع
شايا الكترونيكي:	و حالتهای الکترونی در نزدیکی سطح فرمی حذف شدند که به باز شدن گاف نواری در هر دو پایانه منجر شد.
پ ۲۷۸۳–۳۰۰۳	گاف نواری محاسبه شده برای پایانههای SbSr و NSr2 به ترتیب ۰٬۸۰۸ و ۱٬۰۲۹ الکترون ولت به دست
	اَمد. ویژگیهای اپتیکی سطح SbNSr3 در دو حالت خنثی نشده و خنثی شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج
	نشان داد در هر دو پایانه، خنثی کردن سطح که باعث از بین رفتن حالتهای الکترونی سطح میشود، به
كليدوازه:	افزایش گاف اپتیکی منجر می شود. گاف اپتیکی محاسبه شده در هر دو حالت سطح خنثی نشده و خنثی شده
نظرية تابعي چگالي،	برای نور فرودی عمود بر سطح (z) بزرگتر از راستای موازی با سطح (x) به دست آمد. در توافق با نتایج
SbNSr <sub>3</sub> ، ساختار سطح،	الکترونی گاف اپتیکی پایانهٔ SbSr کمتر از پایانهٔ NSr2 محاسبه شد. همچنین مشاهده شد با خنثی کردن
خنثی کردن سطح، ویژگیهای	سطح ثابت دیالکتریک استاتیک در هر دو پایانه کاهش مییابد و در راستای z کمتر از راستای x است.
الكتروني، ويژگيهاي اپتيكي.	
0.10.0.11.4 :DOR ≤	20.1001.1.23222352.140

#### ۱- مقدمه

مواد پادپروسکایت ترکیبات غیرآلی هستند که ساختاری مشابه پروسکایتها دارند با این تفاوت که موقعیت آنیون و

کاتیون آنها تغییر کرده است [۱]. در واقع پادپروسکایتها گروهی از ترکیبات هم شکل با فرمول عمومی ABX<sub>3</sub> هستند که در حالت ایده آل دارای شکل مکعبی می باشند. در این ترکیبات A، آنیون بزرگتر، به صورت دوازده تایی و B، آنیون

کوچکتر، به صورت ششتایی در همسایگی با کاتیونهای X قرار دارند. هر یک از اتمهای X به وسیلهٔ دو آنیون در موقعیت B و چهار آنیون در موقعیت A احاطه شدهاند. ترکیبات پادپروسکایت به واسطهٔ خواص متنوع و منحصر به فردشان مورد توجه می باشند. این ترکیبات دارای طیف وسیعی از گاف نواري هستند که با توجه به ترکيب شيمياييشان، خواص متنوع فیزیکی از نیمرسانایی تا مغناطیسی و ابررسانایی را دارا هستند [۲–۵]. این مزیت به کاربرد آنها در حوزهٔ وسیعی از فناوری منجر شده است [۸–۶]. در این بین نیتریدهای سهتایی با پایهٔ استرانسیوم (BiNSr3 و BiNSr3) به صورت نظری، خواص ترموالکتریکی قابل توجهی از خود نشان دادند که می توان آن ها را به عنوان گزینه ای برای مولدهای ترموالکتریکی در نظر گرفت [۹]. همچنین بررسی ویژگیهای اپتیکی این ترکیبات نشان داد میتوانند به عنوان محافظ در برابر اشعهٔ فرابنفش مفید باشند [۱۰]. ترکیب SbNSr<sub>3</sub> با گروہ فضایی (221) pm3m، برای اولین بار توسط گبلر و همکاران در سال ۲۰۰۴ سنتز و برخی از ویژگیهای فیزیکی آن از قبیل پارامتر شبکه و گاف اپتیکی اندازهگیری و به ترتیب برابر با ۵٬۱۷ آنگستروم و ۱٬۱۵ الکترون ولت گزارش شد. همچنین با اندازه گیری مقاومت الکتریکی و پذیرفتاری مغناطیسی نشان دادند که ترکیب مورد نظر یک نیمرسانای ديامغناطيس ميباشد [١١]. ويژگيهاي ساختاري، الكتروني، ایتیکی و ترموالکتریکی این ترکیب در حالت انبوهه به صورت نظری مورد بررسی قرار گرفته است [۱۴–۱۲، ۱۰–۹]. نانوسطوح با خصوصیات فیزیکی فراوان کاربردهای گستردهتری

نسبت به حالت انبوهه دارند، اما به دلیل پیچیدگی و سختی در محاسبات توجه کمی به آن شده است. به ویژه در مطالعهٔ نظری سطوح نیم رساناها وجود پیوندهای آویزان فعال سطح می تواند منجر به حالتهای الکترونی در مجاورت سطح فرمی شود که ویژگیهای الکترونی و اپتیکی سطح و در نتیجه کاربردهای مختلف آن را تحت تأثیر قرار می دهد [۶۶–۱۵]. در حقیقت به واسطهٔ وجود پیوندهای آویزان (پیوندهای نیمه پر) در سطح، حالتهای الکترونی در محدودهٔ گاف نواری مشاهده می شود که به ماهیت فلزی سطح منجر می شود. به عبارت دیگر این پیوندهای آویزان می توانند انرژی گاف نواری ماده را تحت تأثیر قرار داده و بر خصوصیات آن به عنوان یک نیم رسانا تأثیر بگذارند.

در بررسیهای نظری محاسبهٔ گاف نواری دقیق برای کاربرد مؤثر آنها از جمله در کاربردهای اپتیکی از اهمیت بسیاری برخوردار است. از این رو، خنثی کردن پیوندهای آویزان سطح در تحقیقات نظری نانوساختارهای نیمرسانا بسیار مهم است. در عمل این پیوندهای آویزان فعال از طریق جذب اتمهای مختلف محیط و یا بازسازی سطح اشباع میشوند [۱۷]. تاکنون نتایج محاسبات ویژگیهای سطح پادپروسکایتهای مختلفی ارائه شده است [۲۰–۱۸] اما ویژگیهای ترکیب SbNSr3 در حالت سطح مورد بررسی قرار نگرفته است. در پادپروسکایت SbNSr3 در راستای [۰۰۱] بلور پرداخته میشود. همچنین اثر خنثیکردن پیوندهای آویزان میشود. همچنین اثر خنثیکردن پیوندهای آویزان

`gäbler



ضخامتی از خلاً در این راستا (راستای Z) در نظر گرفته شد. ساختار سطح SbNSr<sub>3</sub> متشکل از لایههای متناوب SbSr و NSr<sub>2</sub> در امتداد [۰۰۱] است. دو نوع برهٔ سطح SbNSr<sub>3</sub> در تقارن P4/mmm مورد بررسی قرار گرفت که با نام پایانهٔ SbSr و پایانهٔ NSr2 مشخص شدهاند. برهٔ سطح با پایانهٔ SbSr در هر دو طرف به لایهای شامل اتمهای Sb و Sr خاتمه می یابد و پایانهٔ NSr2، برهٔ سطح خاتمه یافته به لایهای با اتمهای N و Sr می باشد. محاسبات ما نشان داد برای بررسی آثار سطح، برهای با ضخامت ۹ لایهٔ اتمی مناسب است. برهٔ شامل ۹ لایهٔ اتمی تقارن آینهای نسبت به مرکز بره را حفظ می کند [۲۳–۲۲]. برای جلوگیری از برهم کنش بین اتمهای برههای متوالی، از خلاً به ضخامت ۱۵ آنگستروم استفاده شد که محاسبات نشان داد فاصله خلاً ۱۵ آنگستروم برای بررسی سطح SbNSr<sub>3</sub> مناسب است. در شکل ۱ ساختار انبوههٔ SbNSr<sub>3</sub> و برهها با پایانههای SbSr و NSr<sub>2</sub> نشان داده شدهاند. روی آن نیز بررسی می شود. لازم به توضیح است که بخشی از نتایج الکترونی این پژوهش در مقالهای در مجلهٔ physics and chemistry of solids توسط نویسندگان این مقاله به چاپ رسیده است [۲۱] که به دلیل وابستگی ویژگیهای اپتيكي به خصوصيات الكتروني مواد در اين مقاله آورده شده است.

## ۲- فعالیتهای تجربی

برای بررسی ویژگیهای سطح SbNSr<sub>3</sub> در راستای (۰۰۱) بلور از مدل ابریاخته استفاده شد. بدین صورت که با در نظر گرفتن یک بُره با ضخامت مناسب و خلاً به اندازهٔ کافی بزرگ در امتداد جهت عمود بر سامانه مورد نظر، ابریاخته ساخته می شود. در واقع برای شبیه سازی سطح آزاد یک بلور، تناوب بلور درراستای عمود بر سطح مورد نظر شکسته می شود. از این رو جهت شبیه سازی سطح (sbNSr3 (۰۰۱)، تقارن انتقالی در امتدادمحور z شکسته شده و به منظور جلوگیری از برهم کنش بین اتمهای برههای سطحی مجاور،



شکل ۱- ( الف) حالت انبوههٔ ترکیب پادپروسکایت SbNSr<sub>3</sub> با ساختار مکعبی و با گروه فضایی pm3m ( ۲۲۱) و (ب) ساختار سطح تركيب SbNSr<sub>3</sub> با يايانهSbSr و ج) NSr<sub>2</sub>



محاسبات بر اساس اصول اوليه و با استفاده از بستهٔ محاسباتی كوانتوم اسپرسو كه بر پايهٔ روش شبه پتانسيل با امواج تخت می باشد، انجام گرفته است [۲۵–۲۴]. در این محاسبات از شبه پتانسیلهای نوع بار پایسته [۲۶] استفاده می شود. الکترونهای ظرفیت برای اتمهای N ،Sb و Sr به صورت N: 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup> ،Sb: 5s<sup>2</sup> 5p<sup>3</sup> و Sr: 4s<sup>2</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> و N: 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup> ،Sb: 5s<sup>2</sup> 5p<sup>3</sup> شدند. برای دقت بیش تر در محاسبات سطح ابتدا ترکیب SbNSr<sup>3</sup> به لحاظ ساختاری و الکترونی در حالت انبوهه بررسی شد. در محاسبات انبوهه، تقریبهای متدوال چگالی موضعی LDA [۲۷] و شیب تعمیم یافته GGA [۲۸] به علاوه تابعی هیبریدی HSE [۲۹–۳۱] به کار برده شدند. پارامتر شبكة محاسبه شده توسط تقريبهای GGA ،LDA و تابعی هیبریدی HSE به ترتیب ۴٬۹۷۹، ۵٬۱۳۱ و ۵٬۱۸۴ آنگستروم محاسبه شد. همچنین گاف نواری به دست آمده از محاسبات تقريبهای GGA ،LDA و تابعی HSE به ترتيب ۰۰٬۱۶۳ ۰/۳۲۰ و ۱/۱۷ الکترون ولت می باشد. بنابراین با توجه به این که مقادیر تجربی پارامتر شبکه و گاف نواری برابر با ۵٬۱۷ Å و ۱/۱۵ eV گزارش شدند [۱۱] و نتایج حاصل از تابعی هیبریدی HSE نسبت به دیگر تقریبها بهترین توافق را با مقادیر تجربی داشتند، در بررسی ویژگیهای سطح کلیهٔ محاسبات با تابعی HSE انجام شد. انرژی قطع بهینهٔ تابع موج نیز ۲۰ Ry محاسبه شد. نقاط بهینه K بر پایهٔ مدل مونخورست- پک [۳۲] و با توجه به این که در سطح شبیه سازی شده خلاً در راستای محور z اعمال می شود به صورت شبکهٔ  $1 \times 9 \times 9$  انتخاب شد. محاسبات واهلش ساختار برههای سطحی با ثابت در نظر گرفتن پارامتر شبکه در صفحهٔ xy انجام می شود در حالی که

اتمها مجاز به جابهجایی در تمام جهتها هستند. موقعیتهای اتمی بهینه با کمینه کردن نیروهای بین تمام یونها تا کم تر از mRy/a.u به دست آمدند. از آنجا که وجود پیوندهای آویزان در سطح باعث ایجاد حالتهای الکترونی سطحی پیرامون سطح فرمی می شود، برای حذف این حالتهای الکترونی از فرآیند خنثی کردن سطح توسط اتمهای هیدروژن استفاده شد.

# 3- نتایج و بحث

#### ۳-1- واهلش ساختار سطح

در محاسبات واهلش ساختار، با بهینه سازی موقعیت های اتمی نیروی وارد بر اتمها کمینه شده و پس از اتمام فرآیند واهلش، سامانه به کمترین انرژی خود می رسد که در این هنگام می توان ویژگی های مورد نظر سامانه را استخراج کرد. بنابراین در شبیه سازی ساختار سطح در راستای [۲۰۱]، ابتدا برهٔ ساخته شده واهلش داده شد. در این محاسبات بهینه سازی مختصات شده واهلش داده شد. در این محاسبات بهینه سازی مختصات شد. بعد از انجام فرایند واهلش مشاهده شد اتمها در راستای تقابل توجه و جابه جایی اتمهای لایه های درونی سطح ناچیز بود. نتایج حاصل از واهلش سطح برای هر دو نوع پایانهٔ SbSr در جدول ۱ آورده شده است. جابه جایی اتمهای امین لایه از سطح با می می اشره است که با رابطه زیر تقابل محاسبه می باشد [۳۳]:

 $\Delta z_i = \frac{z_i - z_{i,bulk}}{a} imes 100\%$  (۱) در رابطهٔ فوق z\_i و z\_i,bulk بیانگر مختصهٔ z اتم مورد نظر در i امین لایه از برهٔ سطح به ترتیب بعد و قبل از واهلش هستند.

دورهی ۱۱ شمارهی ۱ بهار ۱۴۰۱ 🏠

بررسی ابتدا به ساکن اثر خنثی کردن سطح بر ویژگیهای الکترونی و اپتیکی ...



مشاهده می شود که در هر دو پایانه کاتیون ها و آنیون های لایهٔ سطحی به ترتیب به سمت خارج و درون برهٔ سطح جابه جا شدهاند. اگرچه با توجه به قطبش پذیری بیش تر آنیون ها انتظار داریم رفتاری عکس مشاهده شود [۳۴] اما قطبش پذیری یون ها در جامدات متفاوت از قطبش پذیری یون ها در حالت گازی است و به ماهیت محیط بلور بستگی دارد. بنابراین قانون مربوط به جهت جابه جایی اتم های سطح بر اساس قطبش پذیری یونی می تواند برای سامانه هایی که قطبش پذیری آنیونی و کاتیونی مشابهی را نشان می دهند، پیچیده باشد [۳۵] علاوه بر این تاکنون استثنائات دیگری نیز

۱ Bilal

۲۶ دورهی ۱۱ شمارهی ۱ بهار ۱۴۰۱

در مورد جهت جابهجایی اتمههای سطحی گزارش شده است [۳۷–۳۶، ۳۴]. به عنوان مثال مشابه با نتایج محاسبات ما، بلال<sup>۱</sup> و همکاران در بررسی سطح پادپروسکایت Sr<sub>3</sub>SnO مشاهده کردند در نتیجهٔ واهلش سطح، کاتیونها و آنیونهای سطحی به ترتیب به سمت داخل و خارج از سطح جابهجا میشوند [۳۶]. همان گونه از جدول ۱ مشاهده میشود در هر دو پایانه بیشترین جابهجایی مربوط به اتمهای لایهٔ سطحی است. در لایهٔ سطحی پایانهٔ SbSr جابهجایی اتم Sb نسبت به اتم Sr و در پایانهٔ SbSr جابهجایی اتم N نسبت به اتمهای Sr

جدول ۱ – جابهجایی، ∆2 اتمهای ۴ لایهٔ بیرونی از برهٔ سطحی با دو پایانهٔ SbSr و NSr2

پايانە	أأمين لايه	اتم	Δz %
SbSr-	١	Sb Sr	-77,44 1,49
	٢	N Sr	<b>ヽ</b> ,٧٧ ・,۵۶
	٣	Sb Sr	-•,٩٧ •,•٩
	۴	N Sr	• , ۲ • • , • ۵
NSr <sub>2</sub> -	١	N Sr	-7/+7 +/88
	٢	Sb Sr	۱٫۰۷ ۰٫۰۹
	٣	N Sr	-•,٣۵ •,••
	۴	Sb Sr	• ,• ۵ • ,• ١

جابهجاییهای اتمی ناشی از واهلش ساختاری باعث تغییر در فاصله بین لایههای سطح می شوند. تغییرات فاصلهٔ بین لایهها <sub>آ</sub>Δd (i و ز شماره لایههای مورد نظر را نشان می دهند)، مطابق با روش گوتوفسکی<sup>۲</sup> [۳۶]، محاسبه و در جدول ۲ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود برای هر دو پایانهٔ SbSr و NSr2 مقدار Δd<sub>12</sub> به دست آمده، منفی است که نشان دهندهٔ این است فاصلهٔ بین لایهٔ اول (لایه سطحی) و لایه دوم نسبت به انبوهه کاهش یافته است. فاصله بین لایههای دوم و سوم Δd<sub>23</sub> و لایههای سوم و چهارم ۵۸۹۸ در مقایسه با انبوههٔ SbNSrs به ترتیب افزایش و کاهش می یابد. همان گونه که انتظار می رود تغییرات فاصله بین لایههای سطح نسبت به انبوهه به صورت تناوبی کاهش مرکز سطح، اندازهٔ تغییر فاصلهٔ بین لایهها کوچک تر می شود.

جدول ۲- تغییرات نسبی فاصلهٔ بین لایههای سطوح با دو یایانهٔ SbSr یا یانهٔ

پايانە	$\Delta d_{12}$ %	Δd <sub>23</sub> %	Δd <sub>34</sub> %
SbSr-	-ź/* * V	+1/089	-1/172
NSr <sub>2</sub> -	-ź,• YV	+1/0.1	-•/2.9

# ۲-۳- اثر خنثی کردن سطح بر ویژگیهای الکترونی سطح ترکیب 3bNSr

برای بررسی ویژگیهای الکترونی پادپروسکایت SbNSr<sub>3</sub> در حالت سطح، چگالی حالتهای الکترونی کل برای هر دو پایانهٔ SbSr و NSr2 محاسبه و در شکل ۲ ارائه شده است. محاسبات نشان داد که برخلاف ماهیت نیمرسانایی حالت انبوههٔ ترکیب،

در حالت سطح به واسطهٔ وجود پیوندهای آویزان اتمههای سطحی، در ناحیهٔ گاف نواری حالتهای الکترونی مشاهده میشوند. از آنجا که وجود این حالتهای الکترونی بر ویژگیهای الکترونی، اپتیکی و بنابراین کاربردهای مواد تأثیر میگذارد شایسته است روشهایی برای از بین بردن حالتهای سطح مورد بررسی قرار گیرد. یکی از روشهای حذف حالتهای سطحی، خنثی کردن سطح از طریق جذب اتمهای هیدروژن بر روی سطح میباشد که در این پژوهش از این روش استفاده شده است. لازم به ذکر است سطح با اتمهای هیدروژن به ترتیب با عنوان حالت خنثی نشده و خنثی شده مشخص شده است. چگالی حالتهای الکترونی کل سطح بعد از خنثی شدن توسط اتمهای هیدروژن (سطح خنثی شده) برای هر دو پایانهٔ SDSr و SDSr محاسبه و در شکل ۳ نشان داده شده است.

با جذب اتم های هیدروژن بر روی سطح در هر دو پایانه حالتهای سطح از بین رفته و گاف نواری باز می شود. گاف نواری پایانه های SbSr و NSr2 به ترتیب ۸۰۸٬۰ و ۱٬۰۲۹ الکترون ولت محاسبه شد که همان طور ۱٬۰۲۹ می شود گاف نواری سطح با پایانهٔ SbSr کم تر از پایانهٔ SbSr می باشد. چگالی حالتهای الکترونی جزئی اتم های پنج لایهٔ بالایی سطح در حالت خنثی شده و خنثی نشدهٔ هر دو نوع پایانه در شکل های ۴ و ۵ آورده شده است. از شکل ۴ الف مشاهده می شود قبل از خنثی سازی سطح با پایانهٔ SbSr بیش ترین سهم حالت های الکترونی در محدودهٔ

\ Gutowski

بررسی ابتدا به ساکن اثر خنثی کردن سطح بر ویژگیهای الکترونی و اپتیکی ...



بین رفته و گاف نواری به باز می شود. چگالی حالتهای الکترونی جزئی ۵ لایهٔ بالایی سطح با پایانهٔ NSr2 قبل و بعد از خنثی سازی به ترتیب در شکل ۵ الف و ۵ ب ارائه شده است. مشاهده می شود که در این نوع پایانه نیز حالتهای سطحی ایجاد شده در محدودهٔ گاف نواری ناشی از اربیتال p سطحی ایجاد شده در محدودهٔ گاف نواری ناشی از اربیتال g اتمهای N و dS لایه های سطحی و زیر سطحی و نیز اربیتال Sb تمهای سطحی و زیر سطحی الکترونی سطحی کم تر از پایانهٔ SbSr است در حالی که اتمهای الکترونی سطحی سهم بیشتری نسبت به پایانهٔ SbSr در حالتهای سطحی نشان دادند گاف نواری مربوط به اربیتال p اتمهای Sb و N به ترتیب در لایههای سطحی و زیر سطحی میباشد. با نفوذ به عمق سطح این آثار کم میشود تا جایی که اتمهای موجود در لایهٔ مرکزی هیچ سهمی در حالات الکترونی محدودهٔ گاف نواری نشان نمیدهند. هم چنین اتمهای Sr موجود در لایهٔ سطحی نشان نمیدهند. هم چنین اتمهای Sr موجود در لایهٔ سطحی سهم ناچیزی در حالتهای الکترونی سطحی دارند که مربوط به اربیتال 55 این اتم میباشد. شکل ۴ ب چگالی حالتهای الکترونی ناشی از اتمهای پنج لایهٔ بالایی سطح را بعد از خنثی سازی با اتمهای هیدروژن نمایش میدهد.

مشاهده می شود با خنثی سازی سطح حالت های سطحی از



شکل ۳- چگالی حالتهای کل الکترونی سطح خنثیشده توسط اتمهای هیدروژن با پایانههای (الف) SbSr و (ب) SSr2 (

🗚 دورهی ۱۱ شمارهی ۱ بهار ۱۴۰۱



شکل ۴– چگالی حالتهای جزئی الکترونی ۵ لایهٔ بالایی سطح (الف) خنثی نشده و (ب) خنثی شده توسط اتمهای هیدروژن با پایانهٔ SbSr

با جذب اتمهای هیدروژن بر روی سطح با پایانهٔ NSr2، مشاهده می شود که حالتهای سطحی ایجاد شده ناشی از اتمهای لایههای سطحی و زیر سطحی از بین رفته و سطح خنثی شده دارای گاف نواری است. همان گونه که گفته شد گاف نواری سطح با پایانهٔ SbSr کمتر از پایانهٔ NSr2 به دست آمد.

تاکنون هیچ پژوهشی بر روی ویژگیهای سطح پادپروسکایت SbNSr3 انجام نشده است. به طور مشابه نتایح محاسبات یانگ و همکاران بر روی سطح ترکیب پادپروسکایت KMgF3 نشان داد گاف نواری سطح با پایانهٔ KF کمتر از پایانهٔ MgF2 است [۳۸].

دورهی ۱۱ شمارهی ۱ بهار ۱۴۰۱ **۲۹** 



شکل ۵– چگالی حالتهای جزئی الکترونی ۵ لایهٔ بالایی سطح ( الف) خنثی نشده و (ب) خنثی شده توسط اتمهای هیدروژن با پایانهٔ NSr<sub>2</sub>

## ۳-۳- اثر خنثیکردن سطح بر ویژگیهای اپتیکی سطح ترکیب 3bNSr

ویژگیهای اپتیکی مواد با تابع دیالکتریک (۵) (۵) (۵) (۵) توصیف میشوند که دارای دو بخش حقیقی (۵) عو موهومی (۵) ع است [۳۹]. این تابع دارای دو سهم گذارهای درون نواری و بین نواری است که سهم درون نواری برای فلزات، نیم فلزات و نیم رساناهای با گاف نواری

کوچک به کار میرود. گذارهای بین نواری به دو نوع گذارهای مستقیم و غیرمستقیم تقسیم میشوند. برای محاسبهٔ خواص اپتیکی از گذارهای بین نواری غیرمستقیم که سهم کوچکی در ویژگیهای نوری مواد دارند و در برگیرنده پراکندگیهای فونونی (جذب وگسیل) میباشند، صرف نظر میکنیم [۴۰]. در ساختار سطح، تقارن مکعبی ترکیب از بین رفته و همان گونه که در شکل ۱ قابل مشاهده

۴ دورهی ۱۱ شمارهی ۱ بهار ۱۴۰۱



نشده با پایانهٔ SbSr را نشان میدهد. مشاهده می شود در انرژی های پایین تابع دی الکتریک با شیب تندی افزایش می یابد که در مورد راستای z شیب و اندازهٔ قله بزرگ تر است. در محدودهٔ ۱ تا ۵ الکترون ولت اندازهٔ قلهها برای راستای x نور فرودی بزرگ تر می باشد. بعد از آن و در انرژی های بالاتر بخش موهومی تابع دی الکتریک هر دو راستا تقریباً برابر می شود. مشاهده می شود سطح خنثی نشده رفتاری مانند ترکیبات فلزی نشان داده و در هر دو راستا فاقد گاف اپتیکی است.

است تقارن تتراگونال پیدا می کند. در این تقارن ویژگیهای اپتیکی در راستای x و y یکسان و در راستای z متفاوت خواهند بود. بنابراین ویژگیهای اپتیکی را برای نور فرودی قطبیده عمود بر سطح (z) و موازی با سطح (x) بررسی می کنیم. دو بخش حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک سطح می کنیم. دو بخش حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک سطح در دو حالت خنثی نشده و خنثی شده برای پایانههای SbSr و NSrz به ترتیب در شکلهای ۶ و ۷ آورده شده است.

شکل ۶ الف بخش موهومی تابع دیالکتریک سطح خنثی







مقادیر منفی است که برای هر دو راستا یکسان است. هنگامی که قسمت حقیقی تابع دیالکتریک منفی می شود ماده رفتار فلزی از خود نشان می دهد و در مقابل نور فرودی کدر خواهد بود که با از بین رفتن حالتهای سطحی به واسطهٔ کدر خواهد بود که با از بین رفتن حالتهای سطح و پیدایش جذب اتم هیدروژن بر روی سطح و پیدایش ماهیت نیم رسانایی در سطح خنثی شده، این بازهٔ انرژی ماهیت نیم رسانایی در سطح خنثی شده، این بازهٔ انرژی ماهیت نیم رسانایی در سطح خنثی شده، این بازهٔ انرژی ماهیت بیم رسانایی در سطح خنثی شده، این بازهٔ انرژی ماهیت بیم رسانایی در سطح خنثی شده، این بازهٔ انرژی ماهیت بیم رسانایی در سطح خنثی شده، این بازهٔ انرژی ماهیت بیم رسانای در سطح خان مای مای بازهٔ انرژی مازی محاسبه شد.

از شکلهای ۷ الف و ۷ ب نیز مشاهده می شود که همان گونه انتظار می رود گاف اپتیکی با خنثی شدن سطح افزایش می یابد. گاف اپتیکی محاسبه شده قبل و بعد از خنثی کردن سطح به ترتیب به صورت ۰/۴۶۶ و ۰/۹۱۶ الکترون ولت در

راستای x و ۲/۶۷۶ و ۱/۰۲۱ الکترون ولت در راستای z به دست آمد. مشاهده می شود در هر دو حالت گاف اپتیکی راستای z بزرگتر از راستای x است. همچنین مشاهده می شود در انرژی های بالا بخش موهومی تابع دی الکتریک قبل و بعد از خنثی سازی سطح رفتار تقریباً مشابهی دارد. شکلهای ۷ ج و ۷ د بخش حقیقی تابع دیالکتریک را نشان میدهند. همان گونه که از شکل پیداست ثابت دیالکتریک استاتیک سطح با پایانهٔ NSr2 بعد از خنثی شدن سطح در هر دو راستا کاهش پیدا می کند. ثابت دی الکتریک استاتیک قبل و بعد از خنثی کردن سطح به ترتیب به صورت ۴٬۳۳۸ و ۳٬۷۰۳ در راستای x و ۳٬۹۱۲ و ۳٬۴۳۱ در راستای z است. در هر دو حالت پایانهٔ NSr<sub>2</sub> ثابت دیالکتریک استاتیک در راستای x بزرگتر از راستای Z میباشد. هم چنین مشاهده می شود یهنای بازهٔ انرژی که در آن بخش حقیقی تابع دیالکتریک دارای مقادیر منفی است در راستای z بیشتر از راستای x است که با خنثی کردن سطح برای هر دو راستا برابر می شود.

### ۴- نتیجهگیری

محاسبات در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی و با استفاده از روش شبه پتانسیل بر پایهٔ امواج تخت انجام شد. ویژگیهای الکترونی و اپتیکی سطح ترکیب SbNSr3 در راستای [۰۰۱] بلور و اثر خنثی کردن سطح بر آن برای دو پایانهٔ SbSr و NSr2 بررسی شد. با توجه به این که در بین تقریبهای LDA، GGA و تابعی هیبریدی HSE، نتایج محاسبات ساختاری و الکترونی انبوههٔ ترکیب با استفاده از تابعی HSE توافق بسیار خوبی با نتایج تجربی داشت، پتانسیل تبادلی همبستگی در محاسبات سطح با استفاده از تابعی HSE تعیین شد.



شکل ۷– (الف) بخش موهومی تابع دیالکتریک سطح خنثی نشده، (ب) خنثی شده ،( ج) بخش حقیقی تابع دیالکتریک سطح خنثی نشده، و (د) خنثی شده با پایانهٔ NSr<sub>2</sub>

محاسبات سطح با در نظرگرفتن ابرسلولهای تتراگونال، شرایط مرزی دورهای، میزان خلاً کافی و کمینه نیروهای وارد بر اتمها انجام گرفت. اگرچه حالت انبوههٔ ترکیب دارای ویژگی نیمرسانایی است اما نتایج محاسبات الکترونی نشان داد در سطح خنثی نشده به دلیل وجود پیوندهای آویزان در لایهٔ سطحی، حالتهای الکترونی در نزدیکی سطح فرمی مشاهده می شود. پیوندهای فعال سطح با جذب اتمهای هیدروژن بر روی سطح اشباع و حالتهای الکترونی در

نزدیکی سطح فرمی حذف شدند که به باز شدن گاف نواری در هر دو پایانه منجر شد.

گاف نواری محاسبه شده برای پایانههای SbSr و NSr2 و NSr2 و NSr2 به ترتیب ۸۰۸، و ۱٬۰۲۹ الکترون ولت به دست آمد. بررسی ویژگیهای اپتیکی سطح SbNSr3 در دو حالت خنثی نشده و خنثی شده نشان داد ساختار سطح به واسطهٔ تقارن تتراگونال برای نور فرودی قطبیده در راستای موازی (x) و عمود بر سطح (z) رفتاری ناهمسانگرد دارد. همچنین نتایج نشان داد

دورهی ۱۱ شمارهی ۱ بهار ۱۴۰۱ ۳۳



- [8] Y. Zhao and L.L. Daemen, "Superionic conductivity in lithium-rich anti-perovskites", Journal of the American Chemical Society 134 (2012) 15042.
- [9] M. Bilal, M. Shafiq, B. Khan, H.R. Aliabad, S.J. Asadabadi, R. Ahmad, I. Ahmad, "Antiperovskite compounds SbNSr<sub>3</sub> and BiNSr<sub>3</sub>: Potential candidates for thermoelectric renewable energy generators", Physics Letters A 379 (2015) 206.
- [10] M. Hichour, R. Khenata, D. Rached, M. Hachemaoui, A. Bouhemadou, A.H. Reshak, F. Semari, "FP-APW+ lo study of the elastic, electronic and optical properties for the cubic antiperovskite ANSr<sub>3</sub> (A= As, Sb and Bi) under pressure effect", Physica B: Condensed Matter 405 (2010) 1894.
- [11] F. Gäbler, M. Kirchner, W. Schnelle, U. Schwarz, M. Schmitt, H. Rosner, R. Niewa, "(Sr<sub>3</sub>N) E and (Ba<sub>3</sub>N) E (E= Sb, Bi): synthesis, crystal structures, and physical properties", Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 630 (2004) 2292.
- [12] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, F. Rahal, and S. Maabed, "Prediction study of the structural, elastic and electronic properties of ANSr<sub>3</sub> (A= As, Sb and Bi)", Computational Materials Science 46 (2009) 881.
- [13] H. Salehi, N. Mousavinezhad, P. Amiri, "Abinitio calculation of the structural, electronic, optical and transport properties of SbNSr<sub>3</sub> ternary nitride compound", Computational Condensed Matter 21 (2019) e00395.
- [14] I. Ullah, G. Murtaza, R. Khenata, A. Mahmood, M. Muzzamil, N. Amin, M. Saleh, "Structural and Optoelectronic Properties of X <sub>3</sub> ZN (X= Ca, Sr, Ba; Z= As, Sb, Bi) Anti-Perovskite Compounds", Journal of Electronic Materials 45 (2016) 3059.
- [15] H. Deng, S. Li, J. Li, S. Wei, "Effect of hydrogen passivation on the electronic structure of ionic semiconductor nanostructures", Physical Review B 85, (2012) 195328.
- [16] W. Wang, G. Lee, M. Huang, R. M. Wallace, K. Cho, "First-principles study of GaAs (001)- $\beta$  2 (2 × 4) surface oxidation and passivation with H, Cl, S, F, and GaO", Journal of Applied Physics 107, (2010) 103720.
- [17] P. Amiri, S. J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, "Density functional study of narrow cubic MnSe nanowires: Role of MnSe chains",

گاف اپتیکی هر دو پایانه با خنثی کردن سطح افزایش مییابد که به دلیل از بین رفتن حالتهای الکترونی سطح میباشد. گاف اپتیکی محاسبه شده در هر دو حالت سطح خنثی نشده و خنثی شده در راستای z بزرگتر از راستای x به دست آمد. در توافق با نتایج الکترونی گاف اپتیکی پایانهٔ SbSr در هر دو راستا کمتر از پایانهٔ NSr2 محاسبه شد. همچنین محاسبات نشان داد با خنثی کردن سطح، ثابت دیالکتریک استاتیک در هر دو پایانه کاهش مییابد و در راستای z کمتر از راستای x است.

### مراجع

- [1] S. V. Krivovichev, "Minerals with antiperovskite structure: a review," Zeitschrift Fur Kristallographie 223, (2008) 109-113.
- [2] D. Fruchart and E. F. Bertaut, "Magnetic studies of the metallic perovskite-type compounds of manganese", Journal of the physical society of Japan 44 (1978) 781.
- [3] T. He, et al., "Superconductivity in the nonoxide perovskite MgCNi<sub>3</sub>", Nature 411 (2001) 54.
- [4] M. Moakafi, R. Khenata, A. Bouhemadou, F. Semari, A.H. Reshak, and M. Rabah, "Elastic, electronic and optical properties of cubic antiperovskites SbNCa<sub>3</sub> and BiNCa<sub>3</sub>", Computational Materials Science 46 (2009) 1051.
- [5] C. Okoye, "First-principles optical calculations of AsNMg<sub>3</sub> and SbNMg<sub>3</sub>", Materials Science and Engineering: B 130 (2006) 101.
- [6] V. Antonov and L. Bekenov, "Electronic structure and x-ray magnetic circular dichroism in the Mn<sub>3</sub>CuN perovskite", Low Temperature Physics 40 (2014) 641.
- [7] Y. Nakamura, K. Takenaka, A. Kishimoto, and H. Takagi, "Mechanical Properties of Metallic Perovskite Mn<sub>3</sub>Cu<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>N: High-Stiffness Isotropic Negative Thermal Expansion Material", Journal of the American Ceramic Society 92 (2009) 2999.

۳۴ دورهی ۱۱ شمارهی ۱ بهار ۱۴۰۱



3865.

- [29] J. Heyd, G.E. Scuseria, "Assessment and validation of a screened Coulomb hybrid density functional", Journal of Chemical Physics 120 (2004) 7274.
- [30] A. Arbuznikov, "Hybrid exchange correlation functionals and potentials: Concept elaboration", Journal of Structural Chemistry 48 (2007) S1.
- [31] J. Heyd, G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential", The Journal of chemical physics 118 (2003) 8207.
- [32] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations", Physical review B 13 (1976) 5188.
- [33] F. Wang, K. Li, and N. Zhou, "Structural, electronic properties and stability of AlCMn<sub>3</sub> (1 1 1) surfaces by first-principles calculations", Applied Surface Science 289 (2014) 351.
- [34] F. W. de Wette, W. Kress, and U. Schröder., "Relaxation of the rocksalt (001) surface: Alkali halides, MgO, and PbS", Physical Review B 32, (1985) 414.
- [35] D. R. Alfonso, J. A. Snyder, J. E. Jaffe, A. C. Hess, M. Gutowski, "Opposite rumpling of the MgO and CaO (100) surfaces: A densityfunctional theory study", Physical Review B 62, (2000) 8318.
- [36] M. Bilal, S. M. Alay-e-Abbas, A. Laref, M. Noor, N. Amin, "First-principles investigations of structural, energetic and electronic properties of (001) surfaces of cubic inverse-perovskite Sr<sub>3</sub>SnO", Journal of Physics and Chemistry of Solids 136 (2020) 109191.
- [37] R.I. Eglitis, D. Vanderbilt, "Ab initio calculations of BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> (001) and (011) surface structures", Physical Review B 76 (2007) 155439.
- [38] K. Yang, Y. He, C. Liang, X. Sun, H. Zhong, L. Yao, J. Zhong, "Thickness effect on the structural, electronic and energetic properties of the cubic KMgF<sub>3</sub> (0 0 1) surfaces: A firstprinciples study", Applied Surface Science, 506 (2020) 2-6.
- [39] Mark Fox, "Optical properties of solids", Oxford University Press (2001).
- [40] L. Li, S. Lu, J. Pan, Z. Qin, Y. Wang, Y. Wang, G. Cao, S. Du, H. Gao, "Buckled germanene formation on Pt(111)", Advanced Materials. 26 (2014) 4820-4824.

۳۵	بهار ۱۴۰۱	شما <i>ر</i> هی ۱	دورهی ۱۱

Physical Review B 83 (2011) 165424.

- [18] M. Wu, B. Xu, W. Luo, B. Sun, J. Shi, C. Ouyang, "First-principles study on the structural, electronic, and Li-ion mobility properties of anti-perovskite superionic conductor Li<sub>3</sub>OCl (100) surface", Applied Surface Science (2020).
- [19] Wang, K. Li, N.G. Zhou, "Structural, electronic properties and stability of AlCMn<sub>3</sub>(111) surfaces by first principles calculations", Applied Surface Science 289 (2014) 351–357.
- [20] D. Cherrad, "First-principles studies on (001) surface electronic bonding and magnetic properties of ZnCMn<sub>3</sub> and ZnNMn<sub>3</sub> intermetallic antiperovskites type compounds", Journal of Alloys and Compounds 586 (2014) 230–238.
- [21] N. Mousavinezhad, H. Salehi, P. Amiri, "Investigation of the structural and electronic properties and surface passivation influence on electronic properties of (001) SbNSr<sub>3</sub> nano-surfaces: A hybrid DFT study", Journal of Physics and Chemistry of Solids 161 (2022) 110407.
- [22] R.I. Eglitis, D. Vanderbilt, "Ab initio calculations of the atomic and electronic structure of CaTiO<sub>3</sub> (001) and (011) surfaces", Physical Review B 78 (2008) 155420.
- [23] B. Luo, X. Wang, E. Tian, G. Li, L. Li, "Structural and electronic properties of cubic KNbO<sub>3</sub> (001) surfaces: a first-principles study", Applied Surface Science 351 (2015) 558–564.
- [24] W. Kohn and L.J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", Physical review 140 (1965) A1133.
- [25] P. Giannozzi, et al., "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials", Journal of physics: Condensed matter 21 (2009) 395502.
- [26] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, and J. Joannopoulos, "Optimized pseudopotentials", Physical Review B 41 (1990) 1227.
- [27] D.M. Ceperley and B. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method", Physical Review Letters 45 (1980) 566.
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple", Physical review letters 77 (1996)

# Ab Initio Study of the Surface Passivation Influence on Electronic and Optical Properties of (001) Sbnsr<sub>3</sub> Anti-Perovskite Surface

#### H. Salehi, N.Mousavinezhad, P. Amiri

#### Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

#### \* salehi\_h@scu.ac.ir

Abstract: In this research, the electronic and optical properties of the (001) surface of SbNSr<sub>3</sub> with SbSr and NSr<sub>2</sub> terminations and surface passivation impact on electronic properties were investigated. The calculations were done within density functional theory and using pseudo-potential method. HSE hybrid functional was used for exchange correlation potential. The surface calculations were performed taking into account tetragonal supercell, periodic boundary conditions, sufficient vacuum and minimum force on atoms. Results of the electronic calculations show that despite the semiconducting nature of the SbNSr<sub>3</sub> bulk, the electron states were observed near the Fermi level. The active surface bonding was saturated through adsorbing hydrogen atoms on the surface. Due to this, the electron states were removed and opened the band gap in both terminations. The calculated band gap of the SbSr and NSr<sub>2</sub> terminations were calculated 0.808 and 1.029 eV, respectively. The optical properties of the SbNSr3 surface were investigated without and with the surface passivation. The results showed that in both terminations, the surface passivation which causes the elimination of surface electron states, leads to an increase in the optical gap. The calculated optical gap in both bare and passivated surfaces for the polarized incident light in the direction perpendicular to the surface was obtained greater than in the direction parallel to the surface. The optical gap of the SbSr termination was calculated to be less than that of the NSr<sub>2</sub> termination in agreement with the results of the electronic calculations. It was also observed that the static dielectric constant at both terminations decreases with surface passivation and the static dielectric constant in the z-direction is less than in the x- direction.

**Keywords:** DFT, SbNSr<sub>3</sub>, Surface structure, Surface passivation, Electronic properties, Optical properties.