

U 11
2931

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ, ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ, ՄՇԱԿՈՒՀԹԻ
ԵՎ ՍՊՈՐՏԻ ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՍԱՆՍԱՐԱՆ

Հունանյան Արեգ Աշոտի

ՆՈՐ ԵՐԿՉԱՓ ԱՆԱԳԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՀԱԾՎԱՐԿԱՅԻՆ ՈՐՈՆՈՒՄԸ ԵՎ ԴՐԱՆՑ
ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴՉԱՅԻՆ ԳԱՉԱՅԻՆ ՍԵՆՍՈՐՆԵՐՈՒՄ

Ա.04.10 - «Կիսահաղորդիչների ֆիզիկա» մասնագիտությամբ
ֆիզիկամաթեմատիկական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի
հայցման համար

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ- 2022

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ, КУЛЬТУРЫ И СПОРТА РА

ЕРЕВАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Унанян Арег Ашотович

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ПОИСК НОВЫХ ДВУМЕРНЫХ ОКСИДОВ ОЛОВА И ИХ
ПРИМЕНЕНИЕ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРАХ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности 01.04.10 - "Физика полупроводников"

ЕРЕВАН - 2022

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Երևանի Պետական
Համալսարանում (ԵՊՀ):

Գիտական ղեկավար՝ **Ֆ.մ.գ դ., պրոֆեսոր Վ.Մ. Հարությունյան**
Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝ **Ֆ.մ.գ դ., պրոֆեսոր Հ.Ա. Մարգարյան**
Ֆ.մ.գ դ., պրոֆեսոր Ա.Լ.Վարդանյան
Առաջատար կազմակերպություն՝ **ՀՀ ԳԱԱ Ռադիոֆիզիկայի
և էլեկտրոնիկայի ինստիտուտ**

Ատենախոսության պաշտպանությունը տեղի կունենա 2022թ. հունիսի 28-ին՝ ժամը 12:00-ին, Երևանի պետական համալսարանի ֆիզիկայի 049 մասնագիտական խորհրդի նիստում (հասցե՝ 0025, ք. Երևան, Ա. Մանուկյան փ. 1)

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ԵՊՀ գրադարանում:
Մեղմագիրն առաքված է 2022թ.-ի մայիսի 18-ին:


049 մասնագիտական խորհրդի
գիտական քարտուղար՝  **Ֆ.մ.գ թ., դոցենտ
Վ.Գ. Քալանթարյան**

Тема диссертации утверждена в Ереванском государственном университете
(ЕГУ)

Научный руководитель: **д.ф.-м. н., профессор В.М. Арутюнян**
Официальные оппоненты: **д.ф.-м. н., профессор А.А. Саркисян**
д.ф.-м. н., профессор А.Л.Варданян

Ведущая организация: **Институт радиофизики и
электроники НАН РА**

Защита диссертации состоится 28-го июня 2022 г. в 12:00 часов на
заседании специализированного совета 049 по физике при Ереванском
государственном университете (адрес: 0025, г. Ереван, ул. А. Манукяна, 1.)
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЕГУ
Автореферат разослан 18-го мая 2022 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,  **к.ф.-м. н., доцент
В.П. Калантарян**

2
11-2931

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԵԿԱՐԱԳԻՐԸ

Թեմայի արդիականությունը

Գազային սենսորները օգտագործվում են շրջակա միջավայրում տարբեր տեսակի գազերի հայտնաբերման, բաղադրության և կոնցենտրացիայի որոշման համար: Չարգասման տասնամյակների ընթացքում այդպիսի սենսորները մեծ դեր են խաղացել տարբեր ոլորտներում, ինչպիսիք են սննդի անվտանգության ոլորտը, քիմիական արդյունաբերությունը, շրջակա միջավայրի մոնիթորինգը, առողջապահությունը, գյուղատնտեսությունը և այլն: Գոյություն ունեն գազային սենսորների տարբեր տեսակներ: Մետաղ-օքսիդային կիսահաղորդչային գազային սենսորները ամենատարածվածներից են՝ իրենց պարզ կառուցվածքի, գազերի նկատմամբ բարձր զգայունության և ցածր գնի շնորհիվ: Կիսահաղորդչային մետաղ-օքսիդային գազային սենսորների արտադրության մեջ տարբեր նյութեր են օգտագործվում, ինչպիսիք են, օրինակ ZnO-ն, SnO₂-ը, In₂O₃-ը, Fe₂O₃-ը, CeO₂-ը և այլն:

Կիսահաղորդչային մետաղ-օքսիդային գազային սենսորներով հնարավոր է գրանցել այնպիսի գազեր, ինչպիսիք են H₂O-ն (ջրի գոլորշի), NO₂-ը (ազոտի երկօքսիդ), H₂O₂-ը (ջրածնի պերօքսիդ), H₂-ը (ջրածին), C₂H₅OH-ը (էթանոլ) և այլն: Մասնավորապես՝ ջրածնի պերօքսիդի գազային սենսորները մեծ նշանակություն ունեն թե կենցաղային և թե արդյունաբերական ոլորտներում: Պերօքսիդի գրանցման համար ամենահայտնի գազային սենսորներում որպես զգայուն նյութ օգտագործվում է անագի երկօքսիդը, սակայն այդպիսի սենսորները ունեն վատ զգայունություն և ընտրողունակություն: Այդ պարամետրերը լավացնելու համար անագի երկօքսիդը լեգիրացնում են մետաղական ատոմներով: Փորձարարական արդյունքները ցույց են տալիս, որ կոբալտով լեգիրացման դեպքում (SnO₂:Co) զգայունության և ընտրողունակության աճ է նկատվում, սակայն կոբալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդի կառուցվածքը և ջրածնի պերօքսիդի ադսորբցիայի մեխանիզմները մաքուր և կոբալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդի վրա դեռ ուսումնասիրված չեն:

Նշված խնդիրները հնարավոր է ուսումնասիրել խտության ֆունկցիոնալի տեսության հաշվարկներով, ինչը այս հետազոտությունը դարձնում է արդիական:

Մենտորի պարամետրերը բարելավելու հնարավոր տարբերակներից է նաև գգայուն շերտի չափայնության փոքրացումը: Մասնավորապես՝ երկչափ (2D) նյութերի բարձր մակերևույթ-ծավալ հարաբերակցության պատճառով գազի մոլեկուլների հետ փոխազդեցությունը ավելի էֆեկտիվ է լինում:

Ի տարբերություն ծավալայինի, երկչափ անագի օքսիդները բավականաչափ ուսումնասիրված չեն և հնարավոր է որոշ կառուցվածքներ դեռ հայտնաբերված չեն, հետևաբար նոր երկչափ անագի օքսիդների տեսական որոնումը արդիական խնդիր է:

Գազային սենսորներում երկչափ անագի օքսիդների հնարավոր կիրառությունները հասկանալու համար ուսումնասիրվել են H_2O_2 -ի և նաև CO , CO_2 , NO , NO_2 մոլեկուլների ադսորբցիաները: Բացի այս գազերից, ուսումնասիրվել է նաև H_2O -ի և O_2 -ի հետ փոխազդեցությունը, քանի որ այդ գազերը մեծ ազդեցություն ունեն կիսահաղորդչային գազային տվիչների աշխատանքի վրա: Այս հետազոտությունը արդիական է, քանի որ ստացված արդյունքները կարող են ընտրված գազերի դետեկտման համար նոր նյութեր առաջարկել:

Ատենախոսության նպատակը

Ատենախոսության նպատակն է.

- Ուսումնասիրել կորալուով լեգիրացված անագի երկօքսիդի կառուցվածքը:
- Օգտագործելով խտության ֆունկցիոնալի տեսությունը՝ տեսականորեն ուսումնասիրել ջրածնի պերօքսիդի ադսորբցիան անագի երկօքսիդի և կորալուով լեգիրացված անագի երկօքսիդի (110) մակերևույթների վրա:

- Կատարել նոր կառուցվածքների հաշվարկային որոնում՝ երկչափ անագի օքսիդների համակարգում և ուսումնասիրել ստացված նյութերի կայունությունը տարբեր ջերմաստիճանների դեպքում:
- Ուսումնասիրել ջրածնի պերօքսիդի ադսորբցիան կայուն երկչափ անագի օքսիդների վրա և ստացված արդյունքները համեմատել ծավալային անագի օքսիդի վրա ադսորբցիայի հաշվարկի արդյունքների հետ:

Գիտական նորույթը

- Խտության ֆունկցիոնալ տեսությունը (ԽՖՏ) օգտագործվել է անագի երկօքսիդի սեփական և խառնուրդային արատները ուսումնասիրելու համար: Արատների ձևավորման էներգիաները հաշվարկվել են տարբեր հնարավոր կառուցվածքների համար, որից հետո ձևավորման ամենացածր էներգիայով կառուցվածքը ընտրվել է որպես ամենահավանական արատով կառուցվածք:
- Առաջնային սկզբունքներով ուսումնասիրվել է ջրածնի պերօքսիդի փոխազդեցությունը մաքուր և կորալուով լեգիրացված անագի երկօքսիդի (110) մակերևույթների հետ: Հետազոտվել են մոլեկուլ-մակերևույթ մի շարք կառուցվածքներ, որոնց համար կատարվել են կառուցվածքային ռելաքսացիայի հաշվարկներ: Հաշվարկվել են ադսորբցիայի էներգիաները, էլեկտրոնների տեղայնացման ֆունկցիաները և լիցքի փոխանակումը մոլեկուլի և մակերևույթի միջև:
- Նոր երկչափ անագի օքսիդների որոնումն իրականացվել է USPEX էվոլյուցիոն ալգորիթմի միջոցով: Կառուցվածքների կայունությունն ուսումնասիրվել է ֆոնոնային հաճախությունների և առաջնային սկզբունքներով մոլեկուլային դինամիկայի (AIMD) հաշվարկների միջոցով: Նյութերի ֆիզիկական հատկությունները ստացվել են առաջնային սկզբունքներով հաշվարկներից:
- Ru-ը, Re-ը, Zn-ը, գրաֆենը և վեցանկյուն բորի նիտրիդը (h-BN) ընտրվել են որպես թեկնածու տակդիրներ՝ երկչափ Sn_2O_3 -ի անցման համար: Տակդիր-միաշերտ կառուցվածք փոխազդեցությունն ուսումնասիրվել է կապի էներգիաների, էլեկտրոնների տեղայնացման ֆունկցիաների և վիճակների մասնակի խտության (PDOS) հաշվարկների միջոցով:

- CO, CO₂, NO, NO₂, O₂, H₂O և H₂O₂ մոլեկուլների աղստորագրման կայուն երկչափ Sn_xO_y կառուցվածքների վրա ուսումնասիրվել է ԽՖՏ-ի միջոցով: Հաշվարկվել են աղստորագրայի էներգիաները, լիցքի փոխանակումը, էլեկտրոնների տեղայնացման ֆունկցիաները և PDOS-ը:

Կիրառական նշանակությունը

- Ջրածնի պերօքսիդի աղստորագրայի ուսումնասիրության արդյունքները ծավալային SnO₂-ի և SnO₂:Co-ի վրա տրամադրում են աղստորագրայի մեխանիզմների հիմնական գիտելիքները և կիրառելի են գազային սենսորներում:
- Հաշվարկների արդյունքում ստացվել է նոր կայուն երկչափ Sn₂O₃-ը, որը կարող է կիրառվել H₂O₂-ի գազային սենսորներում:
- Վեցանկյուն բորի նիտրիդը կարող է կիրառվել որպես տակդիր՝ նոր երկչափ Sn₂O₃-ի աճեցման համար:

Գիտական դրույթները

- Կորալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդում էներգիապես ամենաշահավետ կառուցվածքում կորալտը նստում է անագի հանգույցում, իսկ նրա կողքը թթվածնի վականսիաներ չեն առաջանում:
- Անագի երկօքսիդի ստեխիոմետրիկ (110) մակերևույթի վրա ջրածնի պերօքսիդի աղստորագրման էներգիապես առավել շահավետ է, երբ մոլեկուլը տարրալուծվում է OH, H և O-ի, որոնք աղստորվում են SnO₂-ի մակերևույթի վրա:
- Co-ով լեգիրացված SnO₂-ի (110) մակերևույթի վրա H₂O₂-ի աղստորագրման էներգիապես առավել շահավետ է, քան աղստորագրման մաքուր SnO₂-ի (110) մակերևույթի վրա, իսկ ամենացածր էներգիաով կառուցվածքը ստացվում է, երբ մոլեկուլը տարրալուծվում է O₂-ի և 2H ատոմների, որոնք աղստորվում են մակերևույթի վրա:
- Նոր երկչափ անագի օքսիդների որոնման արդյունքում հայտնաբերել է նոր՝ կայուն Sn₂O₃-ը և մետակայուն Sn₃O₅: Sn₂O₃-ը 3,92 ԷՎ ոչ ուղիղ արգելված գոտով կիսահաղորդիչ է, որի աճեցման համար տակդիր կարող է հանդիսանալ վեցանկյուն բորի նիտրիդը:

- CO, CO₂, NO, NO₂, O₂ և H₂O մոլեկուլների աղստորագրման երկչափ SnO-ի, SnO₂-ի և Sn₂O₃-ի վրա ֆիզիկական են: H₂O₂-ի աղստորագրման SnO-ի և SnO₂-ի վրա ֆիզիկական է, իսկ Sn₂O₃-ի դեպքում աղստորագրման էներգիապես առավել շահավետ է, երբ մոլեկուլը տարրալուծվում է երկու OH մոլեկուլների, որոնք աղստորվում են Sn₂O₃-ի վրա: Աղստորագրման, այս դեպքում, էներգետիկ առումով առավել շահավետ է, քան աղստորագրման ծավալային SnO₂-ի (110) մակերևույթի վրա:

Տպագրություններ

Ատենախոսության հիմնական արդյունքները տպագրվել են 4 գիտական հոդվածներում: Այդ աշխատանքների ցուցակը բերված է սեղմագրի վերջում:

Ատենախոսության կառուցվածքը

Ատենախոսությունը բաղկացած է ներածությունից, 4 գլուխներից և գրականության ցանկից, որն իր մեջ ներառում է 129 հղում: Աշխատանքում առկա են 50 նկար, 15 աղյուսակ: Աշխատանքի ընդհանուր ծավալը 103 էջ է:

Աշխատանքի բովանդակությունը

Ներածության մեջ ներկայացված են թեմայի արդիականությունը, աշխատանքի նպատակը և լուծված խնդիրները: Ներկայացված է ստացված արդյունքների գիտական նորությունը, գործնական արժեքը, ինչպես նաև բերված են պաշտպանության ներկայացվող հիմնական դրույթները:

Առաջին գլխում տրվել է գիտական գրականության տվյալների ակնարկը: Համառոտ ներկայացվել կիսահաղորդչային գազային սենսորների աշխատանքի սկզբունքը և հիմնական պարամետրերը: Ներկայացվել է ծավալային և երկչափ անագի օքսիդների հայտնի կառուցվածքները և նրանց կիրառությունը գազային սենսորներում: Համառոտ նկարագրվել է հաշվարկներում օգտագործված հիմնական տեսական մեթոդները՝ (խոսության ֆունկցիոնալ տեսություն, հարմոնիկ մոտարկում և այլն) և ծրագրային գործիքները (VASP, Quantum espresso, USPEX և այլն): Գլխի վերջում ներկայացվել է ատենախոսության խնդրի դրվածքը:

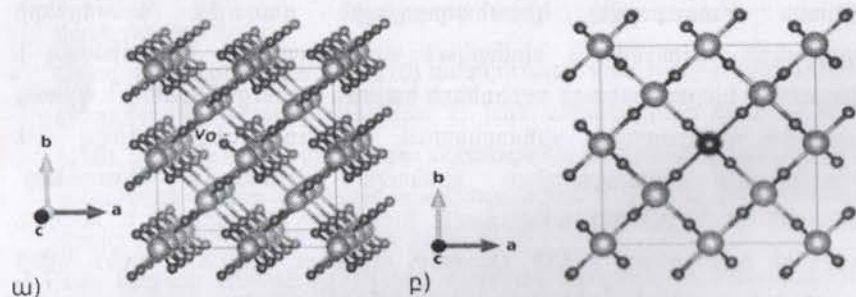
Երկրորդ գլուխում ուսումնասիրվել է ջրածնի պերօքսիդի փոխազդեցությունը անագի երկօքսիդի և կոբալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդի մակերևույթների հետ:

2.1-ում ներկայացվել են հաշվարկային մեթոդները, օգտագործված գործիքները և մուտքային պարամետրերը: Խտության ֆունկցիոնալի տեսությամբ հաշվարկները իրականացվել են Quantum Espresso ծրագրային փաթեթով:

2.2-ում ուսումնասիրվել է կոբալտով լեգիրացված ծավալային անագի երկօքսիդի կառուցվածքը: Հնարավոր տարբեր կառուցվածքների համար հաշվարկվել է արատների ձևավորման էներգիան հետևյալ բանաձևով՝

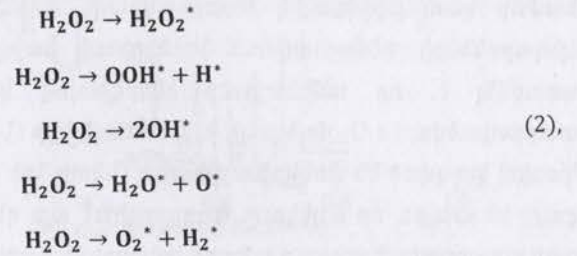
$$E_{\text{արատ}}^{\text{ձևավորման}} = E_{\text{արատ}} - E_{\text{մաքուր}} - \sum_x \Delta n_x \mu_x + q \mu_e \quad (1),$$

որտեղ $E_{\text{մաքուր}}$ -ը և $E_{\text{արատ}}$ -ը մաքուր և արատով կառուցվածքների համար խտության ֆունկցիոնալի տեսությամբ հաշվարկված էներգիաներն են, Δn_x -ը՝ μ_e -ն քիմիական պոտենցիալով, x տեսակի ($x=\text{Sn, Co, O}$) ատոմների թվի փոփոխությունն է: Հաշվարկների արդյունքում ստացվել է, որ սեփական արատների դեպքում էներգիապես ամենաշահավետ կառուցվածքը թթվածնի վականսիայով կառուցվածքն է (Նկար 1ա), իսկ կոբալտով լեգիրացման դեպքում էներգիապես ամենաշահավետ կառուցվածքում կոբալտը անագի հանգույցում է, իսկ նրա շրջակայքում թթվածնի վականսիաներ չկան (Նկար 1բ):



Նկար 1. ա) Թթվածնի վականսիայով և բ) կոբալտով լեգիրացված անագի երկօքսիդի կառուցվածքները:

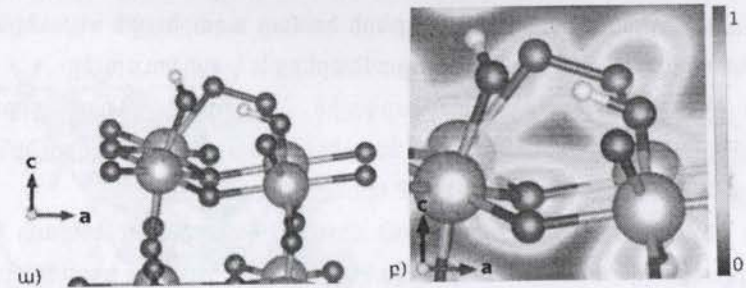
2.3-ում ուսումնասիրվել է ջրածնի պերօքսիդի ադսորբցիան մաքուր անագի երկօքսիդի վրա: Դիտարկվել է ջրածնի պերօքսիդի տարրալուծման հնարավոր մի քանի տարբերակներ՝



որտեղ “*”-ը նշանակում է մակերևույթի վրա ադսորբցիան: Հնարավոր տարբեր դիրքերում կատարվել են կառուցվածքային ռելաքսացիայի հաշվարկներ և հաշվարկվել են ադսորբցիայի էներգիաները՝ հետևյալ բանաձևով.

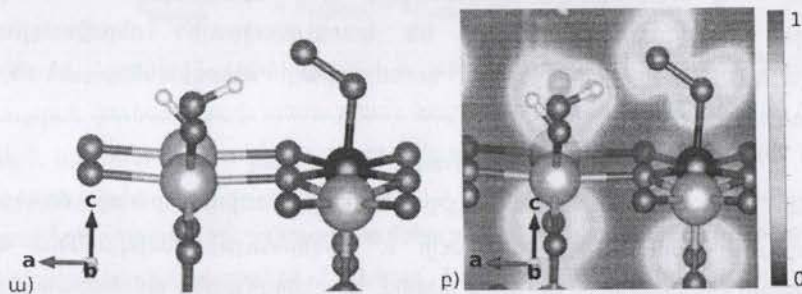
$$E_{\text{ադս}} = E_{\text{մոլ+մակ}} - E_{\text{մոլ}} - E_{\text{մակ}} \quad (3),$$

որտեղ $E_{\text{մոլ+մակ}}$ -ը, $E_{\text{մոլ}}$ -ն ու $E_{\text{մակ}}$ -ը համապատասխանաբար մոլեկուլ-մակերևույթ համակարգի, մոլեկուլի և մակերևույթի էներգիաներն են: Ստացված էներգիաները ցույց են տալիս, որ էներգիապես ամենաշահավետ ադսորբցիան մոլեկուլի տարրալուծումն է OH մոլեկուլի և H, O ատոմների (Նկար 2ա), որոնք՝ ըստ էլեկտրոնների տեղայնացման ֆունկցիայի (electron localization function) կովալենտ կապով կապված են մակերևույթի հետ (Նկար 2բ):



Նկար 2. Մաքուր անագի երկօքսիդի վրա ջրածնի պերօքսիդի ադսորբցիայի ա) վերջնական կառուցվածքը և բ) էլեկտրոնների տեղայնացման ֆունկցիան

2.4 բաժնում ներկայացված է կորալտով լեզիրացված անագի երկօքսիդի վրա ջրածնի պերօքսիդի ադսորբցիան: Մոլեկուլի տարրալուծման եղանակից և նախնական դիրքերից կախված՝ հնարավոր տարբեր կառուցվածքների համար կառուցվածքային ռելաքսացիայի, ադսորբցիայի էներգիաների և էլեկտրոնների տեղայնացման ֆունկցիայի հաշվարկների արդյունքներում ստացվել է, որ ամենացածր էներգիայով կառուցվածքում մոլեկուլը տարրալուծվում է O_2 մոլեկուլի և $2H$ ատոմների (Նկար 3ա), որոնք կովալենտ կապով կապված են մակերևույթի հետ (Նկար 3բ): Ադսորբցիայի էներգիաները ջրային ջրից են տալիս, որ մոլեկուլի ադսորբցիան այս դեպքում ավելի շահավետ է, քան ադսորբցիան մաքուր անագի երկօքսիդի մակերևույթի վրա:

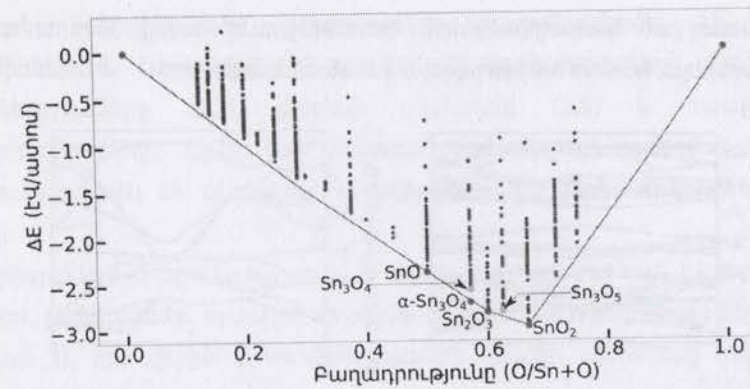


Նկար 3. Կորալտով լեզիրացված անագի երկօքսիդի վրա ջրածնի պերօքսիդի ադսորբցիայի ա) վերջնական կառուցվածքը և բ) էլեկտրոնների տեղայնացման ֆունկցիան

Երրորդ գլխում կատարվել է նոր երկչափ անագի օքսիդների հաշվարկային որոնում, այնուհետև ստացված նյութերի համար առաջնային սկրինինգներով ուսումնասիրվել են ֆիզիկական պարամետրերը և կայունությունը:

3.1-ում ներկայացվել են հաշվարկային մեթոդները, օգտագործված գործիքները և մուտքային պարամետրերը: Առաջնային սկրինինգներով հաշվարկները իրականացվել են VASP ծրագրային փաթեթով:

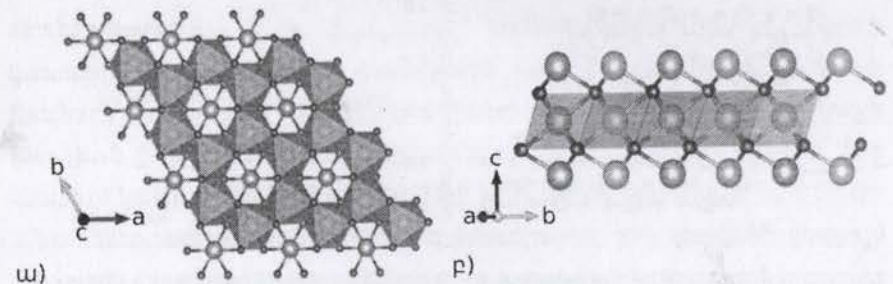
3.2-ում USPEX էվոլյուցիոն ալգորիթմի միջոցով կատարվել է երկչափ Sn_xO_y կառուցվածքների որոնում: Ստացված կառուցվածքների թերմոդինամիկ կայունությունը հասկանալու համար կառուցվել է կայունության ուռուցիկ կորը (Նկար 4):



Նկար 4. Երկչափ անագի օքսիդների կայունության ուռուցիկ կորը

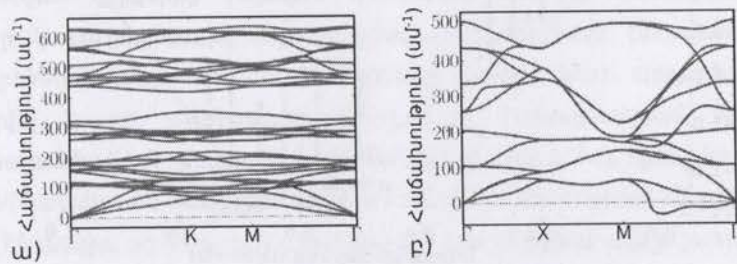
Որոնման արդյունքում, բացի արդեն հայտնի երչափ SnO -ի, $\alpha-Sn_3O_4$ -ի և SnO_2 -ի կառուցվածքներից, ստացվել են երեք նոր կառուցվածքներ՝ Sn_2O_3 -ը, Sn_3O_5 -ը և $P2/m Sn_3O_4$ -ը, որոնցից Sn_2O_3 -ը կորի վրա է գտնվում, իսկ Sn_3O_5 -ը և $P2/m Sn_3O_4$ -ը՝ ոչ: SnO -ի համար երկու կարուցվածք է ստացվել՝ օքթոդրոմբիկ ($o-SnO$) և տետրագոնային ($t-SnO$), որոնցից առաջինն է կորի վրա գտնվում:

Sn_2O_3 -ը ունի տրիգոնային համակարգի կառուցվածք, որը նման է երկչափ SnO_2 -ի կառուցվածքին: Այն կազմված է բազմանիստերից, որոնց կենտրոնում գտնվում են անագի ատոմները և որոնք իրար հետ կապված են թթվածնի ատոմներով (Նկար 5բ): Բազմանիստերը կազմում են վեցանկյուններ, որոնց կենտրոնում գտնվում են վերին և ստորին շերտի անագի ատոմները (Նկար 5ա):



Նկար 5. Sn_2O_3 -ի կառուցվածքը ա) վերևից, բ) կողքից

3.3-ում ստացված կառուցվածքների կայունությունը ավելի մանրամասն ուսումնասիրելու համար հաշվարկվել է ֆոնոնային սպեկտրը:

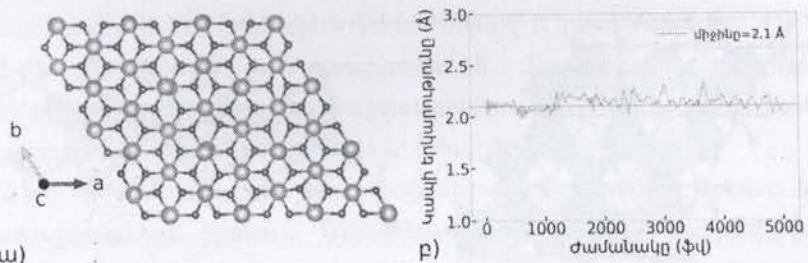


Նկար 6. Հաշվարկված ֆոնոնային հաճախությունները երկչափ ա) Sn₂O₃-ի և բ) t-SnO-ի համար

Ֆոնոնային հաճախությունների հաշվարկները ցույց են տալիս, որ բոլոր նյութերը, բացառությամբ P2/m Sn₃O₄-ի և t-SnO-ի՝ կայուն են (Նկար 6): Sn₂O₃-ի համար քվադր-հարմոնիկ մոտարկմամբ հաշվարկվել է ջերմային ընդարձակման գործակիցը, որի արդյունքում ստացվել է, որ սենյակային ջերմաստիճանում (300Կ) $\beta = 1.67 \cdot 10^{-5} \text{ Կ}^{-1}$:

Նյութերի կայունությունը տարբեր ջերմաստիճաններում ուսումնասիրելու համար 3.4-ում առաջնային սկզբունքներով մոլեկուլային դինամիկայի (AIMD) հաշվարկներ են արվել երկու ջերմաստիճանային տիրույթներում՝ 300Կ և 700Կ:

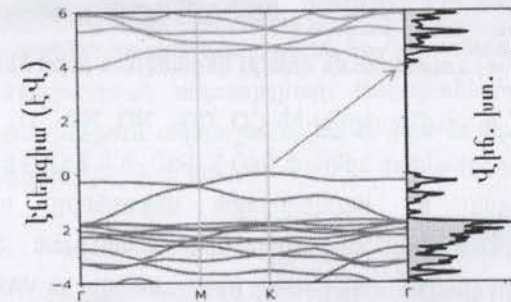
Արդյունքում ստացվել է, որ 300Կ ջերմաստիճանում բոլոր նյութերը կայուն են (Նկար 7), իսկ 700Կ-ում միայն Sn₃O₅-ն է քանդվում:



Նկար 7. ա) Sn₂O₃-ի կառուցվածքը 300Կ-ում, 5սվ AIMD հաշվարկի վերջում, բ) Sn-O կապի երկարության փոփոխությունը

Նյութերի ֆիզիկական պարամետրերը ուսումնասիրվել են 3.5-3.8 բաժիններում: Հաշվարկվել են գոտիական կառուցվածքները, վիճակների խտությունները (3.5), լիցքերի բաշխումը (3.6) և օպտիկական հատկությունները (3.7): Նոր հայտարարված Sn₂O₃-ի աճեցման համար ուսումնասիրվել են թեկնածու տակդիրների հետ փոխազդեցությունները (3.8):

Հաշվարկների արդյունքում ցույց է տրվել, որ Sn₂O₃-ը 3.92 էՎ արգելված գոտու լայնությամբ, ոչ ուղիղ գոտիական կառուցվածքով կիսահաղորդիչ է (Նկար 8), որի վերին և ստորին շերտերի անագի առումները ունեն մեկ չլրացված կապ:



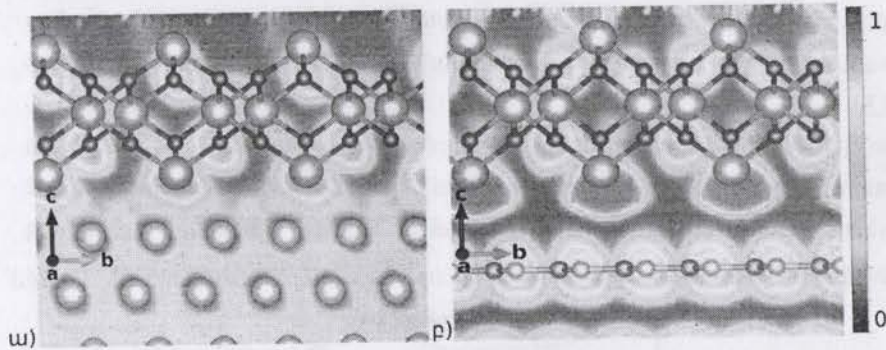
Նկար 8. Sn₂O₃-ի գոտիական կառուցվածքը և վիճակների խտությունը

Sn₂O₃-ի աճեցման համար ուսումնասիրվել են հինգ թեկնածու տակդիրներ՝ Ru, Re, Zn, h-BN և գրաֆեն: Միաշերտ կառուցվածք-տակդիր համակարգերի համար հաշվարկվել է կապի էներգիան, հետևյալ բանաձևով՝

$$\Delta E_{\text{կապ}} = (E_{2D} + E_{\text{տակ}} - E_{2D+\text{տակ}}) / N_{2D} \quad (4)$$

որտեղ E_{2D} -ն $E_{\text{տակ}}$ -ը և $E_{2D+\text{տակ}}$ -ը համապատասխանաբար երկչափ կառուցվածքի, տակդիրի և գումարային համակարգի էներգիաներն են: Որպեսզի կապը լինի էներգիապես շահավետ՝ հարկավոր է, որ կապի էներգիան լինի դրական, իսկ փոխազդեցությունը՝ թույլ: Ru-ի, Re-ի և Zn-ի դեպքում կապը ուժեղ է (Նկար 9ա), ինչի հետևանքով փոխվում է նաև Sn₂O₃-ի հատկությունները՝ այն դառնում է մետաղական, իսկ գրաֆենի դեպքում կապը թույլ է, սակայն կապի էներգիան բացասական է: Փոխազդեցությունը թույլ է նաև վեցանկյուն բորի նիտրիդի դեպքում, որի համար կապի

Էներգիան դրական արժեք ունի (Նկար 9ա): Արդյունքում ցույց է տրվում, որ Sn_2O_3 -ի անեցման համար կարող է օգտագործվել h-BN-ը:



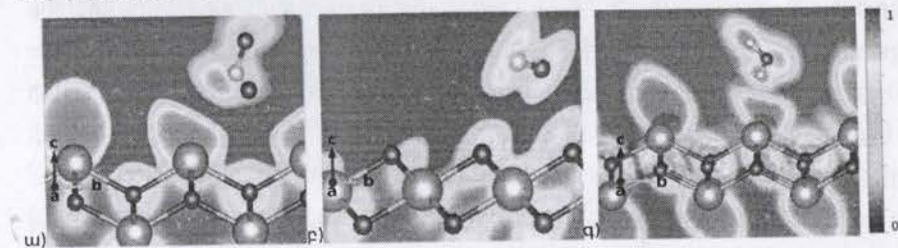
Նկար 9. Sn_2O_3 -ը ա) ուռթենիումի վրա բ) վեցանկյուն բորի նիտրիդի վրա

Չորրորդ գլխում ուսումնասիրվել են CO , CO_2 , NO , NO_2 , O_2 , H_2O և H_2O_2 մոլեկուլների ադսորբցիաները երկչափ SnO -ի, SnO_2 -ի և Sn_2O_3 -ի վրա:

4.1-ում ներկայացվել են հաշվարկային մեթոդները, օգտագործված գործիքները և մուտքային պարամետրերը: Խտության ֆունկցիոնալի տեսությամբ ադսորբցիայի հաշվարկները իրականացվել են VASP ծրագրային փաթեթով:

Ադսորբցիայի համար ընտրվել են երեք տեսակի կենտրոններ՝ վերին շերտի ատոմներ, կամրջային ատոմներ և խոռոչային ատոմներ, որոնք ներկայացված են 4.2-ում:

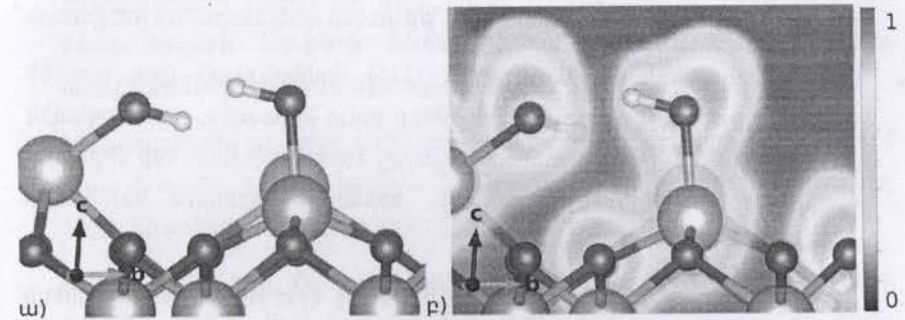
Ընտրված գազերի մոլեկուլների ադսորբցիան երկչափ SnO -ի և SnO_2 -ի վրա ներկայացված է 4.3-ում:



Նկար 10. Ադսորբցիայի վերջնական կառուցվածքները ա) NO_2 -ն SnO -ի վրա, բ) NO -ն SnO_2 -ի վրա, գ) H_2O -ն SnO -ի վրա

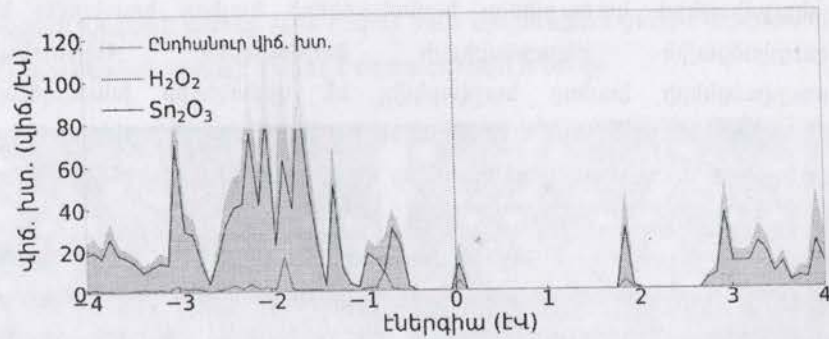
Մոլեկուլ-միաշերտ կառուցվածք համակարգերի համար կատարվել են կառուցվածքային ուլտրաբացահայտ հաշվարկներ: Վերջնական կառուցվածքների համար հաշվարկվել են վիճակների խտությունը, ադսորբցիայի էներգիաները և էլեկտրոնների տեղայնացման ֆունկցիաները: Ցույց է տրվել, որ ադսորբցիաները բոլոր դեպքերում ֆիզիկական են (Նկար 10):

Մոլեկուլների ադսորբցիան Sn_2O_3 -ի վրա դիտարկվել է 4.4-ում: CO , CO_2 , NO , NO_2 , O_2 , H_2O մոլեկուլների համար ադսորբցիաները կրկին ֆիզիկական են ստացվել, իսկ H_2O_2 -ի դեպքում էներգիապես ամենաշահավետ կառուցվածքում մոլեկուլը տարրալուծվում է երկու OH մոլեկուլների (Նկար 11ա): Էլեկտրոնների տեղայնացման ֆունկցիայից երևում է, որ OH մոլեկուլները կովալենտ կապով կապված են Sn_2O_3 -ի անագի ատոմների հետ (Նկար 11բ): Հաշվարկված ադսորբցիայի էներգիաներից երևում է, որ ադսորբցիան այս դեպքում ավելի շահավետ է, քան մոլեկուլի ադսորբցիան ծավալային անագի երկօքսիդի վրա:



Նկար 11. Երկչափ Sn_2O_3 -ի վրա ջրածնի պերօքսիդի ադսորբցիայի ա) վերջնական կառուցվածքը և բ) էլեկտրոնների տեղայնացման ֆունկցիան

Կապի քիմիական բնույթը փաստվում է նաև վիճակների խտության հաշվարկներից, որտեղից երևում է, որ փոխազդեցության արդյունքում Sn_2O_3 -ի արգելված գոտում նոր մակարդակներ են առաջանում (Նկար 12), ինչի հետևանքով կփոխվի նաև նյութի հաղորդականությունը:



Նկար 12. Sn_2O_3 -ի վրա H_2O_2 -ի ադսորբցիայի վերջնական կառուցվածքի վիճակների խտությունը

Եզրակացությունում ամփոփված են աշխատանքում ստացված արդյունքների գլխավոր եզրահանգումները

- Անագի երկօքսիդի՝ կորալտով լեգիրացման դեպքում, կորալտի դեֆեկտի համար ամենաձեռնառու տարրերակն այն է, երբ կորալտը նստում է անագի հանգույցում, իսկ նրա կողքը թթվածնի վականսիաներ չեն լինում:
- Անագի երկօքսիդի ստեխիոմետրիկ (110) մակերևույթի վրա ջրածնի պերօքսիդի ադսորբցիայի հաշվարկները ցույց են տալիս, որ էներգետիկ առումով առավել շահավետ կառուցվածքը ձեռք է բերվում, երբ մոլեկուլը տարրալուծվում է OH, H և O-ի, որոնք ադսորբվում են SnO_2 -ի մակերևույթի վրա:
- Co-ով լեգիրացված SnO_2 -ի (110) մակերևույթի վրա H_2O_2 -ի ադսորբցիայի հաշվարկների արդյունքները ցույց են տալիս, որ ադսորբցիան էներգետիկ տեսակետից առավել շահավետ է, քան ադսորբցիան մաքուր SnO_2 -ի (110) մակերևույթի վրա, իսկ ամենացածր էներգիաով կառուցվածքը ստացվում է, երբ մոլեկուլը տարրալուծվում է O_2 -ի և 2H-ի, որոնք ադսորբվում են մակերևույթի վրա:

- USPEX էվոլյուցիոն ալգորիթմի միջոցով նոր երկչափ անագի օքսիդների որոնման արդյունքում հայտնաբերել է նոր կայուն երկչափ Sn_2O_3 -ը և մետակայուն Sn_3O_5 :
- USPEX-ը կանխատեսում է կայուն օրթոռոմբիկ SnO -ը: Տեսրագոնայինի SnO -ի համար կեղծ ֆոնոնային հաճախություններ են ստացվում:
- Համաձայն ֆոնոնային հաճախությունների և առաջնային սկզբունքներով (ab-initio) մոլեկուլային դինամիկայի (AIMD) հաշվարկների արդյունքների Sn_2O_3 -ը ցուցաբերում է մեխանիկ և ջերմային կայունություն:
- Էլեկտրոնային կառուցվածքի վերլուծությունները ցույց են տալիս, որ Sn_2O_3 -ը 3,92 eV ոչ ուղիղ արգելված գոտով կիսահաղորդիչ է:
- AIMD հաշվարկների արդյունքում երևում է, որ օրթոռոմբիկ SnO -ն և α - Sn_3O_4 -ն կայուն են:
- Էքստինկցիայի գործակցի սպեկտրերի հաշվարկներից հետևում է, որ բոլոր երկչափ նյութերի ճառագայթման կլանման մաքսիմումները ուլտրամանուշակագույն տիրույթում են:
- Կիսահաղորդիչ-տակդիր փոխազդեցության հաշվարկների արդյունքում ցույց է տրվել, որ նոր երկչափ Sn_2O_3 -ի աճեցման համար հեքսագոնալ բորի նիտրիդը համապատասխան տակդիր է:
- CO, CO_2 , NO, NO_2 , O_2 և H_2O մոլեկուլների ադսորբցիայի հաշվարկները երկչափ SnO -ի, SnO_2 -ի և Sn_2O_3 -ի վրա ցույց են տալիս, որ բոլոր դեպքերում ադսորբցիաները ֆիզիկական են:
- H_2O_2 -ի ադսորբցիան SnO -ի և SnO_2 -ի վրա ֆիզիկական է: Sn_2O_3 -ի վրա ստացվում է երեք հնարավոր տարրերակ, որոնցից երկուսում մոլեկուլը ջրածնային կապով է կապված միաշերտ նյութի հետ, իսկ երրորդում մոլեկուլը տարրալուծվում է երկու OH մոլեկուլների, որոնք ադսորբվում են Sn_2O_3 -ի վրա: Ադսորբցիան, այս դեպքում, էներգետիկ առումով առավել շահավետ է, քան ադսորբցիան մաքուր SnO_2 (110)-ի վրա:

Ատենախոսության հիմնական արդյունքները տպագրված են հետևյալ աշխատանքներում՝

- A. A. Hunanyan, M. A. Aghamalyan, V. M. Aroutiounian, and H. A. Zakaryan, "Formation Energy of Intrinsic and Impurity Defects in Tin Dioxide," Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences), vol. 54, no. 3, pp. 282-286, 2019, doi: 10.3103/S1068337219030083.
A. A. Унанян, М. А. Агамалян, В. М. Арутюнян, and А. А. Закарян, "Энергия формирования собственных и примесных дефектов диоксида олова," Известия НАН РА. Физика, том 54, no. 3, стр. 378-383, 2019.
- M. A. Aghamalyan, A. A. Hunanyan, V. M. Aroutiounian, M. S. Aleksanyan, A. G. Sayunts, and H. A. Zakaryan, "First-Principles Study of the Interaction of H₂O₂ with the SnO₂ (110) Surface," Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences), vol. 55, no. 3, pp. 235-239, 2020, doi: 10.3103/S1068337220030020.
M. A. Агамалян, А. А. Унанян, В. М. Арутюнян, М. С. Алексанян, А. Г. Саюнц, and А. А. Закарян, "Исследования взаимодействия H₂O₂ с поверхностью SnO₂ (110) из первых принципов," Известия НАН РА. Физика, том. 55, no. 3, стр. 358-365, 2020.
- A. A. Hunanyan, V. M. Aroutiounian, and H. A. Zakaryan, "Computational Search and Stability Analysis of Two-Dimensional Tin Oxides," J. Phys. Chem. C, Feb. 2022, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c10252.
- A. A. Hunanyan, "Interaction of Water Molecule with Two-Dimensional Tin Dioxide," J. Contemp. Phys. (Armenian Acad. Sci.), vol. 56, no. 3, pp. 265-268, 2021, doi: 10.3103/S106833722103021X.
A. A. Унанян, "ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ ВОДЫ С ДВУМЕРНЫМ ДИОКСИДОМ ОЛОВА," Известия НАН РА. Физика, том 56, no. 3, стр. 399-404, 2021.

Аннотация

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ПОИСК НОВЫХ ДВУМЕРНЫХ ОКСИДОВ ОЛОВА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРАХ

Унанян Арег Ашотович

Ниже приведены основные выводы из результатов исследований.

- Собственные и примесные дефекты в диоксиде олова исследованы с помощью теории функционала плотности. В результате, оказалось, что атомы кобальта при образовании примесных дефектов занимают узлы атомов олова. Рассчитанные энергии формирования дефектов, где вакансии атомов кислорода не присутствует вблизи кобальта, меньше, что означает, что количество вакансии кислорода уменьшается.
- Расчеты адсорбции пероксида водорода на стехиометрической (110) поверхности диоксида олова показывают, что наиболее энергетически выгодной конечной структурой является диссоциация молекул на OH, H и O, адсорбированные на поверхности.
- Расчеты адсорбции пероксида водорода на (110) поверхности SnO₂, легированным Co, показывают, что по сравнению с нелегированным SnO₂ взаимодействие является энергетически более благоприятным, а самой низкоэнергетической структурой является диссоциация молекул на O₂ и 2H, которые адсорбируются на поверхности.
- В результате эволюционного поиска новых двумерных оксидов олова с помощью алгоритма USPEX, был получен новый Sn₂O₃ с тригональной кристаллической системой и метастабильный моноклинный Sn₃O₅.
- USPEX предсказал стабильный орторомбический двумерный SnO, в отличие от монослоев объемного тетрагонального SnO, для которых были получены мнимые фононные частоты.
- Расчеты дисперсии фононов и симуляции AIMD показывают, что Sn₂O₃ динамически и термально стабилен.

- Sn_2O_3 имеет непрямую запрещенную зону 3,92 эВ и ненасыщенную связь на верхних атомах Sn.
- AIMD расчеты показывают, что двумерный орторомбический SnO и $\alpha\text{-Sn}_3\text{O}_4$ стабильны при 300K и 700K.
- Расчеты спектров коэффициента экстинкции показывают, что для всех монослоев основной пик поглощения наблюдается в зоне ультрафиолетового излучения.
- Расчеты DFT для определения подходящих подложек для роста Sn_2O_3 показали, что гексагональный нитрид бора является хорошим кандидатом для роста монослоя.
- При взаимодействии молекул CO, CO_2 , NO, NO_2 , O_2 и H_2O с монослоями SnO, SnO₂ и Sn_2O_3 , энергии адсорбции, анализ заряда Бейдера, функции локализации электронов и PDOS показывают, что процессы адсорбции являются физическими.
- Адсорбция H_2O_2 на двумерных SnO и SnO₂ являются физическими. Адсорбция молекулы H_2O_2 на 2D Sn_2O_3 дает три возможных случая. В двух из них адсорбция является физической и образуется водородная связь, а в третьем случае молекула диссоциирует на две молекулы OH, а между молекулами OH и монослоем происходит химическая адсорбция. Энергия адсорбции в этом случае ниже, чем при адсорбции на объемном SnO₂, что указывает на то, что 2D Sn_2O_3 является хорошим материалом для сенсоров газа H_2O_2 .

Summary

COMPUTATIONAL SEARCH FOR NOVEL TWO DIMENSIONAL TIN OXIDES AND THEIR APPLICATION IN SEMICONDUCTOR GAS SENSORS

Hunanyan Areg Ashot

The following are the key conclusions derived from the dissertation results.

- The study of intrinsic and impurity defects in tin dioxide, using the density functional theory shows that cobalt atoms in the creation of impurity defects occupy the positions of tin atoms. The computed formation energy of defects is lower where the vacancy of the oxygen atoms is absent in the vicinity of cobalt, implying that the amount of oxygen vacancy reduces, which agrees with the experimental results.
- The adsorption calculations of hydrogen peroxide on the stoichiometric (110) surface of tin dioxide shows, that the most energetically favorable final structure is the molecule dissociation into OH, H and O, adsorbed on the surface.
- The adsorption calculations of hydrogen peroxide on Co-doped SnO₂ (110) show, that compared to pure SnO₂ the interaction is favorable, and the lowest energy structure is the molecule dissociation into O_2 and 2H, adsorbed on the surface.
- The evolutionary search resulted in a new Sn_2O_3 , with a trigonal crystal system, and the metastable monoclinic Sn_3O_5 .
- USPEX predicts stable orthorhombic 2D SnO, in contrast to monolayers of bulk tetragonal SnO, which exhibit negative phonon frequencies.
- According to phonon and AIMD simulations, Sn_2O_3 is both dynamically and thermally stable.
- Sn_2O_3 has a 3.92 eV indirect band gap and disconnected bond on the top Sn atoms.
- The AIMD simulations indicate that 2D orthorhombic SnO and $\alpha\text{-Sn}_3\text{O}_4$ are stable at 300K and 700K, respectively.
- The extinction coefficient spectra calculations show that for all the monolayers the main absorption peak is observed in the zone of ultraviolet radiation
- DFT calculations to find out the appropriate substrates for Sn_2O_3 growth have shown that the hexagonal boron-nitride is a good candidate substrate for the growth of the monolayer.

- During the molecule-monolayer interaction the adsorption energies, the Bader charge analysis, electron localization functions and PDOS shows that for CO, CO₂, NO, NO₂, O₂ and H₂O molecules the adsorption processes on 2D SnO, SnO₂ and Sn₂O₃ are physical
- The adsorption of H₂O₂ on 2D SnO and SnO₂ is physical. The H₂O₂ molecule adsorption on 2D Sn₂O₃ yields three probable cases. In two of them the adsorption is physical and hydrogen bonding is formed and in one case the molecule is dissociated into two OH molecules, and chemical adsorption occurs between the OH molecules and the monolayer. The adsorption energy, in this case, is lower than for the adsorption on bulk SnO₂, which indicates the 2D Sn₂O₃ is a good candidate sensing material for H₂O₂ gas detection.

