





دانشکده فیزیک

گرایش حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی خواص الکترونی و اپتیکی سریم اکساید

مهیا زارع طیلان

اساتید راهنما :

دکتر محمد ابراهیم قاضی

دکتر مرتضی ایزدی فرد

بهمن ۹۴

تقدیم بہ:

پدرم بہ استواری کوہ

مادرم بہ زلالی چشمہ

ہمسرم بہ صمیمیت باران

پاسکزاری:

پاس بی کران پروردگار که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش را، نمونه‌مان شد و به ہمیشگی رحوان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه‌چینی از علم و معرفت را روزی‌مان ساخت.

با پاس از پدر و مادر و همسر عزیزم که نفس خیرشان و دعای روح پرورشان بدرقه‌ی راهم بوده و وجودشان بهترین دگر می‌زندگی ام است.

و برادران عزیزم که همواره بهترین پشتوانه‌ی زندگی ام بوده. بی‌نهایت پاسکزارم.

از استادان فریخته و فرزانه خود جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد که در کمال سعه صدر با حسن خل و فروتنی از هیچ کجی در این عرصه بر من دریغ ننمودند

و همواره راه‌نما و راه‌کشای محارزه در اتمام و اکمال پایان نامه بوده‌اند. کمال تشکر را دارم.

از دوستان کران یار ام که مرا صمیمانه و مشتقانه در این مسیر یاری دادند پاسکزارم.

از خداوند منان برای تمامی این عزیزان حسن عاقبت، سلامت و سعادت خواستارم.

تعهد نامه

اینجانب مهیا زارع طیلان دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه ی بررسی خواص الکترونی و اپتیکی سرب اکساید تحت راهنمایی دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابطو اصول اخلاقی رعایت شده است

تاریخ ۱۳۹۴/۱۱/۲۸

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

در این کار خواص اپتیکی و الکترونی سریم اکساید در حالت حجمی و نانو صفحه به صورت نظری بررسی شده است. در فصل اول کارهای انجام شده روی خواص ساختاری و اپتیکی اکسید سریم مورد بررسی قرار گرفته است و در فصل دوم به معرفی نظریه ی تابعی چگالی و همچنین نرم افزار کوانتوم اسپرسو پرداخته شده است و در فصل سوم و چهارم، ساختار الکترونی و خواص اپتیکی CeO_2 در حالت حجمی و نانو صفحه با استفاده از نظریه ی تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبات مربوطه با استفاده از شبه پتانسیل فوق نرم و با کمک کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو (Quantum espresso) انجام شده اند. در بررسی خواص اپتیکی، گاف انرژی، چگالی حالات، ضریب شکست، ضریب خاموشی، جذب، رسانندگی، تابع اتلاف انرژی و طیف بازتابندگی بررسی شدند. در انجام محاسبات فوق از تقریب های GGA و LDA استفاده شد. بررسی نمودار چگالی حالت ها نشان داد که قسمت پایینی نوار رسانش (نزدیک تراز فرمی) از حالت های $4f$ اتم سریم و حالت های لبه ای نوار ظرفیت از حالت های $2p$ اتم اکسیژن تشکیل شده است. نتایج نشان دادند که گاف نواری محاسبه شده با تقریب LDA نسبت به تقریب GGA به مقدار تجربی نزدیک تر و گاف نواری حالت نانو صفحه نسبت به حالت حجمی کاهش چشمگیری می یابد.

کلمات کلیدی: نظریه تابعی چگالی، اکسید سریم، خواص اپتیکی، نانو صفحه اکسید سریم

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه:

۱- زارع طیلان, مهیا ; قاضی, محمد ابراهیم ; ایزدی فرد , مرتضی (۱۳۹۴),

Investigation of electronic and optical properties of Cerium oxide

کنفرانس سیستم های بس ذره ای (کپه ای و نانو مقیاس) , دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

۲- زارع طیلان, مهیا ; قاضی, محمد ابراهیم ; ایزدی فرد , مرتضی (۱۳۹۴),

Investigation of electronic and optical properties of Cerium oxide nanosheetes (110)

کنفرانس سیستم های بس ذره ای (کپه ای و نانو مقیاس) , دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مروری بر کارهای انجام گرفته و معرفی خواص اپتیکی

۱-۱-۱-۱	مقدمه	۲
۲-۱-۲-۱	کاربردهای سریم اکساید	۳
۳-۱-۳-۱	مروری بر کارهای انجام شده	۳
۴-۱-۴-۱	معرفی کمیت های اپتیکی	۶
۴-۱-۴-۱	تابع دی الکتریک	۷
۴-۱-۴-۱	ضریب شکست و ضریب خاموشی	۸
۴-۱-۴-۱	بازتابندگی	۹
۴-۱-۴-۱	جذب	۱۰
۴-۱-۴-۱	اتلاف انرژی	۱۰
۴-۱-۴-۱	رسانندگی اپتیکی	۱۰

فصل دوم: نظریه تابعی چگالی

۱-۲-۱-۲	نظریه تابعی چگالی	۱۴
۱-۲-۱-۲	سیستم بس ذره ای	۱۴
۲-۱-۲-۲	تقریب بورن-اپونهایمر	۱۵
۳-۱-۲-۲	تقریب الکترون مستقل	۱۶
۴-۱-۲-۲	قضایای هوهنبرگ-کوهن	۱۷
۵-۱-۲-۲	ریافت کوهن-شم	۱۹
۶-۱-۲-۲	روش های حل معادله تک ذره ای کوهن-شم	۱۹

۲۰	۲-۲ نظریه ساختار نواری
۲۱	۲-۲-۱ امواج تخت
۲۱	۲-۲-۲ انرژی قطع
۲۲	۲-۲-۳ شبه پتانسیل
۲۳	۲-۲-۴ شبه پتانسیل فوق هموار
۲۶	۳-۲ تقریب چگالی موضعی
۲۷	۴-۲ تقریب شیب تعمیم یافته
۲۸	۵-۲ معرفی نرم افزار مورد استفاده برای انجام محاسبات در این پایان نامه
۲۸	۲-۵-۱ کد اسپرسو
۲۸	۲-۵-۲ توانایی زیر برنامه های کوانتوم اسپرسو
۲۸	۳-۵-۲ توانایی زیر برنامه ی PWSCF

فصل سوم: بررسی خواص الکترونی و اپتیکی سریم اکساید در حالت حجمی

۳۲	۱-۳ مقدمه
۳۲	۲-۳ تعیین پارامترهای ورودی
۳۳	۳-۳ بهینه سازی پارامترهای ورودی مورد نیاز برای انجام محاسبات
۳۳	۱-۳-۳ بهینه سازی انرژی قطع
۳۴	۲-۳-۳ بهینه سازی تعداد نقاط k معین در منطقه اول بریلوئن
۳۵	۳-۳-۴ محاسبه ی پارامتر تعادلی شبکه
۳۵	۴-۳ طول پیوند
۳۶	۵-۳ : بررسی ساختار الکترونی CeO_2 با استفاده از تقریب LDA
۳۶	۱-۵-۳ ساختار نواری
۳۸	۲-۵-۳ چگالی حالت ها
۴۰	۶-۳ بررسی ساختار الکترونی CeO_2 با استفاده از تقریب GGA

۴۰	 ۱-۶-۳ ساختار نواری
۴۱	 ۲-۶-۳ چگالی حالت ها
۴۲	 ۷-۳ بررسی خواص اپتیکی نیمرسانای CeO_2 با استفاده از تقریب LDA
۴۲	 ۱-۷-۳ تابع دی الکتریک
۴۴	 ۲-۷-۳ ضریب شکست و ضریب خاموشی
۴۶	 ۳-۷-۳ طیف بازتابندگی
۴۷	 ۴-۷-۳ اتلاف انرژی
۴۷	 ۵-۷-۳ رسانندگی اپتیکی
۴۸	 ۶-۷-۳ جذب اپتیکی
۴۹	 ۸-۳ بررسی کمیت های اپتیکی با استفاده از تقریب GGA
۴۹	 ۱-۸-۳ تابع دی الکتریک
۵۰	 ۲-۸-۳ ضریب شکست و ضریب خاموشی
۵۱	 ۳-۸-۳ بازتابندگی
۵۲	 ۴-۸-۳ اتلاف انرژی
۵۳	 ۵-۸-۳ جذب اپتیکی
۵۴	 ۶-۸-۳ رسانندگی اپتیکی
۵۵	 ۹-۳ نتیجه گیری

فصل چهارم : بررسی خواص اپتیکی و الکترونی نانو صفحات (۱۱۰) و (۰۰۱) سریم اکساید

۵۸	 ۱-۴ مقدمه
۵۹	 ۲-۴ تعیین پارامترهای ورودی صفحه (۱۱۰)
۶۰	 ۳-۴ تعیین پارامترهای ورودی مورد نیاز برای انجام محاسبات
۶۰	 ۱-۳-۴ بهینه سازی انرژی قطع
۶۱	 ۲-۳-۴ بهینه سازی تعداد نقاط k در منطقه ی اول بریلوئن

۳-۳-۴	محاسبه ثابت شبکه بهینه شده.....	۶۲
۴-۴	بررسی ساختار الکترونی نانو صفحه (۱۱۰) CeO_2 با استفاده از تقریب LDA.....	۶۲
۱-۴-۴	ساختار نواری.....	۶۲
۲-۴-۴	محاسبه ی چگالی حالت ها.....	۶۴
۵-۴	بررسی خواص اپتیکی نانو صفحه ی (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.....	۶۵
۱-۵-۴	تابع دی الکترونیک.....	۶۶
۲-۵-۴	طیف جذب.....	۶۸
۳-۵-۴	ضریب شکست و خاموشی.....	۶۸
۴-۵-۴	بازتابندگی.....	۷۰
۵-۵-۴	رسانندگی اپتیکی.....	۷۰
۶-۵-۴	اتلاف انرژی.....	۷۱
۶-۴	بررسی ساختار الکترونی نانو صفحه (۱۱۰) CeO_2 با استفاده از تقریب GGA.....	۷۲
۱-۶-۴	ساختار نواری.....	۷۲
۲-۶-۴	چگالی حالت های جزئی و کلی.....	۷۲
۷-۴	بررسی خواص اپتیکی نانو صفحه (۱۱۰) CeO_2 با استفاده از تقریب GGA.....	۷۴
۱-۷-۴	تابع دی الکترونیک.....	۷۴
۲-۷-۴	ضریب شکست و ضریب خاموشی.....	۷۵
۳-۷-۴	طیف جذب.....	۷۷
۴-۷-۴	بازتابندگی.....	۷۸
۵-۷-۴	اتلاف انرژی.....	۷۹
۶-۷-۴	طیف رسانندگی.....	۷۹
۸-۴	نتیجه گیری.....	۸۰
۹-۴	بررسی خواص الکترونی و اپتیکی نانو صفحه (۰۰۱) CeO_2 با استفاده از تقریب GGA.....	۸۱
۱-۹-۴	مقدمه.....	۸۱
۲-۹-۴	تعیین پارامترهای ورودی.....	۸۱

- ۳-۹-۴ بهینه سازی پارامترهای مورد نیاز برای انجام محاسبات..... ۸۲
- ۳-۱-۹-۴ بهینه سازی انرژی قطع ۸۲
- ۳-۲-۹-۴ بهینه سازی تعداد نقاط k بهینه شده در منطقه اول بریلوئن ۸۳
- ۳-۳-۹-۴ بهینه سازی پارامتر شبکه ۸۴
- ۱۰-۴ بررسی ساختار الکترونی CeO_2 با استفاده از تقریب GGA ۸۵
- ۱۰-۱-۴ ساختار نواری..... ۸۵
- ۱۰-۲-۴ چگالی حالت ها..... ۸۶
- ۱۱-۴ بررسی خواص اپتیکی نانو صفحه (۰۰۱) CeO_2 با استفاده از تقریب GGA ۸۷
- ۱-۱۱-۴ تابع دی الکترونیک..... ۸۸
- ۲-۱۱-۴ ضریب شکست و خاموشی..... ۸۹
- ۳-۱۱-۴ طیف بازتابندگی..... ۹۱
- ۴-۱۱-۴ رسانندگی..... ۹۱
- ۵-۱۱-۴ طیف جذب اپتیکی..... ۹۲
- ۶-۱۱-۴ اتلاف انرژی..... ۹۳
- ۱۲-۴ بررسی خواص الکترونی نانو صفحه (۰۰۱) CeO_2 با استفاده از تقریب LDA ۹۳
- ۱۲-۱-۴ ساختار نواری..... ۹۳
- ۱۲-۲-۴ چگالی حالت ها..... ۹۴
- ۱۳-۴ بررسی خواص اپتیکی نانو صفحه (۰۰۱) CeO_2 با استفاده از تقریب LDA ۹۵
- ۱۳-۱-۴ تابع دی الکترونیک..... ۹۶
- ۱۳-۲-۴ ضریب شکست و ضریب خاموشی..... ۹۷
- ۱۳-۳-۴ جذب..... ۹۹
- ۱۳-۴-۴ طیف بازتابندگی..... ۹۹
- ۱۳-۵-۴ رسانندگی..... ۱۰۰
- ۱۳-۶-۴ اتلاف انرژی..... ۱۰۱
- ۱۴-۴ نتیجه گیری..... ۱۰۲

۵ جمع بندی..... ۱۰۳

پیشنهادات..... ۱۰۵

مراجع..... ۱۰۶

فهرست شکل ها

- شکل (۱-۱): سریم اکساید در فاز مکعبی شکل (۱-۱-ب): ساختار مکعبی..... ۲
- شکل (۲-۲) الف: نمودار چگالی حالت کلی و جزئی سیم اکساید (ب): نمودار ساختار نواری..... ۴
- شکل (۳-۱) الف: نمودار تابع دی الکتریک قسمت حقیقی سریم اکساید (ب): نمودار تابع دی الکتریک قسمت موهومی سریم اکساید..... ۵
- شکل (۴-۱) نمودار چگالی حالت جزئی و کلی سریم اکساید..... ۶
- شکل (۱-۳) سلول واحد بلور سریم اکساید در فاز مکعبی..... ۳۲
- شکل (۲-۳): نمودار انرژی قطع برای سریم اکساید..... ۳۴
- شکل (۳-۳) نمودار تعداد نقاط k بهینه شده برای سریم اکساید..... ۳۴
- شکل (۴-۳) مسیر انتگرال گیری در فضای وارون در فاز مکعبی..... ۳۷
- شکل (۵-۳) نمودار ساختار نواری CeO_2 محاسبه شده در این کار با استفاده از تقریب LDA..... ۳۸
- شکل (۶-۳) نمودار چگالی حالت کلی سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA..... ۳۹
- شکل (۷-۳) نمودار چگالی حالت جزئی سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA..... ۳۹
- شکل (۸-۳) نمودار ساختار نواری CeO_2 محاسبه شده در این کار با استفاده از تقریب GGA..... ۴۰
- شکل (۹-۳) نمودار چگالی حالت های CeO_2 با استفاده از تقریب GGA..... ۴۱
- شکل (۱۰-۳) نمودار چگالی حالت جزئی سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA..... ۴۲
- شکل (۱۱-۳) نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک CeO_2 با استفاده از تقریب LDA..... ۴۳
- شکل (۱۲-۳) نمودار قسمت حقیقی تابع دی الکتریک سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA..... ۴۴
- شکل (۱۳-۳) نمودار ضریب شکست سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA..... ۴۵
- شکل (۱۴-۳) نمودار ضریب خاموشی سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA..... ۴۵
- شکل (۱۵-۳) نمودار ضریب بازتابندگی سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA..... ۴۶
- شکل (۱۶-۳) نمودار اتلاف انرژی سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA..... ۴۷

- شکل (۳-۱۷) نمودار رسانندگی اپتیکی سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA ۴۸
- شکل (۳-۱۸) نمودار ضریب جذب سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA ۴۸
- شکل (۳-۱۹) نمودار تابع دی الکتریک سهم موهومی سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۴۹
- شکل (۳-۲۰) نمودار تابع دی الکتریک سهم حقیقی سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۵۰
- شکل (۳-۲۱) نمودار ضریب شکست سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۵۱
- شکل (۳-۲۲) نمودار ضریب خاموشی سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۵۱
- شکل (۳-۲۳) نمودار ضریب بازتابندگی سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۵۲
- شکل (۳-۲۴) نمودار اتلاف انرژی سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۵۳
- شکل (۳-۲۵) نمودار ضریب جذب سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۵۴
- شکل (۳-۲۶) نمودار ضریب رسانندگی سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۵۴
- شکل (۴-۱) : سلول واحد بلور سریم اکساید در فاز راست گوشه ۵۹
- شکل (۴-۲) : نمودار انرژی قطع سریم اکساید برحسب انرژی کل ۶۱
- شکل (۴-۳) : نمودار تعداد نقاط بهینه شده سریم اکساید برحسب انرژی کل ۶۱
- شکل (۴-۴) : مسیر انتگرال گیری در فضای وارون ساختار راست گوشه ۶۳
- شکل (۴-۵) : نمودار ساختار نواری نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA ۶۴
- شکل (۴-۶) : نمودار چگالی حالت کلی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA ۶۵
- شکل (۴-۷) : نمودار چگالی حالت جزئی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA ۶۵
- شکل (۴-۸) : نمودار قسمت حقیقی تابع دی الکتریک نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA ۶۷
- شکل (۴-۹) : نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA ۶۷
- شکل (۴-۱۰) : نمودار جذب اپتیکی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA ۶۸
- شکل (۴-۱۱) : نمودار ضریب شکست نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA ۶۹
- شکل (۴-۱۲) : نمودار ضریب خاموشی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA ۶۹

- شکل (۴-۱۳) : نمودار بازتابندگی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA ۷۰
- شکل (۴-۱۴) : نمودار رسانندگی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA ۷۱
- شکل (۴-۱۵) : نمودار اتلاف انرژی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA ۷۱
- شکل (۴-۱۶) : نمودار ساختار نواری نانو صفحه (CeO_2) (۱۱۰) با استفاده از تقریب GGA ۷۲
- شکل (۴-۱۷) : نمودار چگالی حالت های کلی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۷۳
- شکل (۴-۱۸) : نمودار چگالی حالت های جزئی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۷۳
- شکل (۴-۱۹) : نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۷۴
- شکل (۴-۲۰) : نمودار قسمت حقیقی تابع دی الکتریک نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۷۵
- شکل (۴-۲۱) : نمودار ضریب شکست نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۷۶
- شکل (۴-۲۲) : نمودار ضریب خاموشی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۷۷
- شکل (۴-۲۴) : نمودار جذب اپتیکی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۷۸
- شکل (۴-۲۴) : نمودار بازتابندگی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۷۸
- شکل (۴-۲۵) : نمودار اتلاف انرژی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۷۹
- شکل (۴-۲۶) : نمودار رسانندگی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۸۰
- شکل (۴-۲۷-الف) : سلول واحد بلور سریم اکساید در فاز مکعبی شکل (۴-۲۷-ب) سلول بلور نانو صفحه (۰۰۱) در فاز تتراگونال ۸۲
- شکل (۴-۲۸) : نمودار انرژی قطع بهینه شده بر حسب انرژی کل برای نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۸۳
- شکل (۴-۲۹) : نمودار تعداد نقاط بهینه شده بر حسب انرژی کل برای نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۸۴
- شکل (۴-۳۰) : مسیر انتگرال گیری در فضای وارون ساختار تتراگونال ۸۵
- شکل (۴-۳۱) : نمودار ساختار نواری نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۸۶

- شکل (۴-۳۲): نمودار چگالی حالات کلی محاسبه شده نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA..... ۸۶
- شکل (۴-۳۳): نمودار چگالی حالت جزئی نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA..... ۸۷
- شکل (۴-۳۴): نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA..... ۸۸
- شکل (۴-۳۵): نمودار قسمت حقیقی تابع دی الکتریک نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA..... ۸۹
- شکل (۴-۳۶): نمودار ضریب شکست نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۹۰
- شکل (۴-۳۷): نمودار ضریب خاموشی نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA ۹۰.....
- شکل (۴-۳۸): نمودار بازتاب نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA..... ۹۱
- شکل (۴-۳۹): نمودار رسانندگی نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA..... ۹۲
- شکل (۴-۴۰): نمودار جذب نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA..... ۹۲
- شکل (۴-۴۱): نمودار اتلاف انرژی نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA... ۹۳
- شکل (۴-۴۲): نمودار ساختار نواری نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA..... ۹۴
- شکل (۴-۴۳): نمودار چگالی حالت های کلی نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA..... ۹۴
- شکل (۴-۴۴): نمودار چگالی حالت های جزئی نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA..... ۹۵
- شکل (۴-۴۵): نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA..... ۹۶
- شکل (۴-۴۶): نمودار قسمت حقیقی تابع دی الکتریک نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA..... ۹۷
- شکل (۴-۴۷): نمودار ضریب شکست نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA... ۹۸
- شکل (۴-۴۸): نمودار ضریب خاموشی نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA ۹۸.....

- شکل (۴-۴۹): نمودار جذب نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.....۹۹
- شکل (۴-۵۰): نمودار بازتابندگی نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.....۱۰۰
- شکل (۴-۵۱): نمودار رسانندگی نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.....۱۰۱
- شکل (۴-۵۲): نمودار اتلاف انرژی نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.....۱۰۲

فهرست جدول ها

- جدول (۱-۱) ویژگی های ساختاری سریم اکساید در فاز مکعبی.....۲
- جدول (۲-۱) ثابت شبکه.....۳
- جدول (۳-۱) مقدار گاف نواری بدست آمده توسط گروه اسکرودمو و همکاران.....۴
- جدول (۱-۳) مقادیر ثابت شبکه محاسبه شده برای CeO_2 با استفاده از دو تقریب LDA, GGA.....۳۵
- جدول (۲-۳) طول پیوند محاسبه شده برای سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA, GGA.....۳۶
- جدول (۳-۳): مقایسه گاف نواری محاسبه شده با کار دیگران.....۳۷
- جدول (۴-۳): مقایسه گاف نواری محاسبه شده با دیگران.....۴۱
- جدول (۵-۳): مقایسه ضریب دی الکتریک و ضریب شکست استاتیک سریم اکساید در این کار و کار دیگران.....۴۵
- جدول (۱-۴): موقعیت اتم های CeO_2 در فاز راست گوشه.....۶۰
- جدول (۲-۴): مقادیر ثابت شبکه ی بهینه شده برای CeO_2 با استفاده از تقریب LDA و GGA.....۶۲
- جدول (۳-۴): مقایسه ی گاف نواری محاسبه شده با دیگران.....۶۳
- جدول (۴-۴): مقادیر ثابت دی الکتریک استاتیک نانو صفحه سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.....۶۶
- جدول (۵-۴): مقدار ضریب استاتیک بدست آمده در این کار.....۶۹
- جدول (۶-۴): مقدار گاف نواری بدست آمده برای نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید.....۷۲
- جدول (۷-۴): مقدار ثابت دی الکتریک استاتیک در این کار.....۷۵

جدول (۴-۸) : مقادیر ضریب شکست استاتیک بدست آمده..... ۷۶

جدول (۴-۱۰) : مقادیر ثابت شبکه ی بهینه شده برای CeO_2 با استفاده از تقریب LDA و GGA.... ۸۴

جدول (۴-۱۱) : مقدار ثابت دی الکتریک نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید در این کار..... ۸۹

جدول (۴-۱۲) : مقدار ضریب شکست استاتیک محاسبه شده..... ۸۹

فصل اول

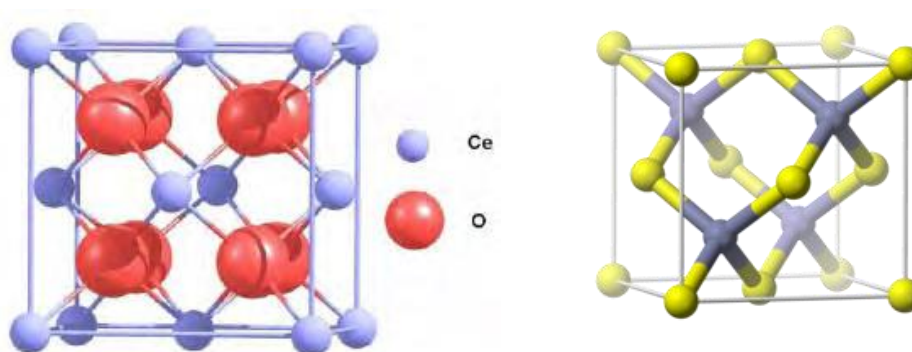
مروری بر کارهای نظری و تجربی انجام گرفته

و

معرفی خواص لمبیک

۱-۱ مقدمه :

سریم اکساید با فرمول شیمیایی (CeO_2) دارای ثابت شبکه ی تجربی برابر $a=b=c=5/411 \text{ \AA}^0$ می باشد. در سلول واحد اولیه ی آن موقعیت اتم O و Ce به ترتیب $(0/25, 0/25, 0/25)$ و $(0, 0, 0)$ بوده و $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ می باشد [۱]. سریم (Ce) یک نیمرسانا و دارای آرایش الکترونی $[\text{Xe}] 4f^2 6s^2 5d^0$ و اکسیژن (O) یک عنصر غیر فلزی با آرایش الکترونی $1s^2 2s^2 2p^4$ است. سلول واحد بلور سریم اکساید در فاز مکعبی در شکل (۱-۳) نشان داده شده است.



شکل (۱-۱): سریم اکساید در فاز مکعبی شکل (۱-۱-ب): ساختار مکعبی

بعضی از خصوصیات ساختاری سریم اکساید در ساختار مکعبی در جدول (۱-۱)، ذکر شده است :

جدول (۱-۱): ویژگی های ساختاری سریم اکساید در فاز مکعبی [۲]

Fm- $\bar{3}m$	گروه فضایی
۵/۴۱۱	ثابت شبکه ($\text{\AA}^0$)
۷/۶۵	چگالی جرمی (g/cm^3)
۱۷۲/۱۲	جرم مولی (g/mol)
۳-۳/۳	گاف نواری (eV)

۲-۱ کاربردهای سریم اکساید

این ترکیب به علت داشتن گاف نواری پهن، برای ساخت قطعات دستگاه های فوتو الکترونیکی کاندیدای مناسبی می باشد [۳]. همچنین به دلیل اینکه سریم اکساید در محدوده ی فرابنفش و ناحیه ی مرئی از شفافیت خوبی برخوردار است از آن برای ساخت سنسور های شناساگر اکسیژن استفاده می کنند. یکی دیگر از ویژگی های پر کاربرد سریم اکساید ویژگی کاتالیزور بودن آن است که بستگی شدیدی به سطح دارد [۴]. از طرفی سریم اکساید یکی از اکسیدهای کمیاب مهم خاکی است که بدلیل خواص منحصر بفردی چون هدایت الکترونی بسیار خوب و توانایی تبادل یونی خوب، کاربردهای فراوانی در ساخت سرامیک و شیشه، ساینده های مورد استفاده در مسطح سازی های مکانیکی- شیمیایی، سلول های خورشیدی و همچنین جاذب های فرابنفش در ساخت صفحات خورشیدی دارد.

۳-۱ مروری بر کارهای انجام شده

گروه اسکرودمووا^۱ و همکاران خواص الکترونی و اپتیکی سریم اکساید را با استفاده از تقریب های LDA+U و GGA+U بررسی کرده اند. در اینکار ابتدا ثابت شبکه CeO_2 در فاز مکعبی محاسبه شد که نتایج آن در جدول (۲-۱) گزارش شده است.

جدول (۲-۱): ثابت شبکه (a) [۵].

نتایج	پارامتر	ماده
$5/48^1, 5/39^2$	$a(\text{\AA})$	CeO_2

۱: GGA ۲: LDA

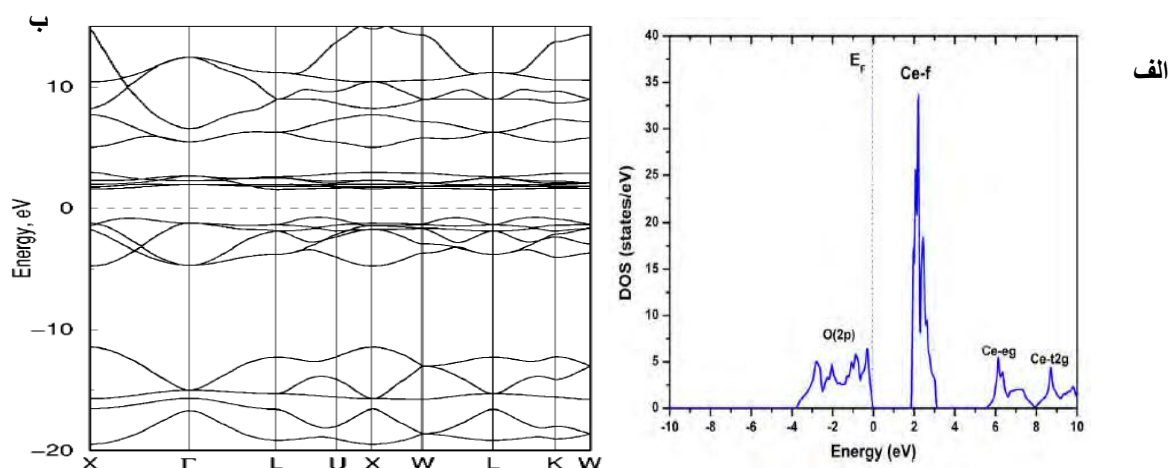
¹ N. V. Skorodumova

آنها در محاسبه ی چگالی حالت کلی (شکل الف-۱-۲) در بازه ی انرژی ۲۰- تا ۱۰ eV شاهد یک قله ی تیز در محدوده ی ۲ eV و قله های کوچک در محدوده ی ۲- تا ۵ eV بودند و با نگاهی دقیق تر در نمودار چگالی حالت های جزئی، به این نتیجه دست یافتند که قله ی تیز مشاهده شده در انرژی حدود ۲ eV ناشی از اوربیتال ۴f اتم Ce می باشد. قله های بین تراز فرمی و حدود ۵ eV ناشی از اوربیتال Ce-۴f و O-۲p بودند که نقش زیادی در نوار رسانش ایفا می کنند. در این کار ساختار نواری CeO₂ محاسبه شد (شکل ب-۱-۲) گاف نواری بدست آمده غیر مستقیم بوده و بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش در نقطه ی Γ به ازای یک بردار موج رخ نمی دهد. در جدول (۱-۲) گاف نواری محاسبه شده گزارش شده است.

جدول (۱-۳): مقدار گاف نواری بدست آمده توسط گروه اسکرودمو و همکاران [۵]

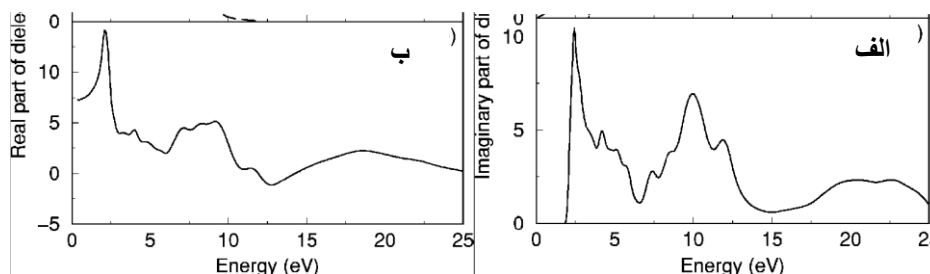
نتایج	پارامتر	ماده
1.5^1 , 2.5^2	$E_g(\text{eV})$	CeO ₂

۱:GGA ۲:LDA



شکل (۱-۲): (الف) نمودار چگالی حالت کلی و جزئی (ب) نمودار ساختار نواری سریم اکساید [۵]

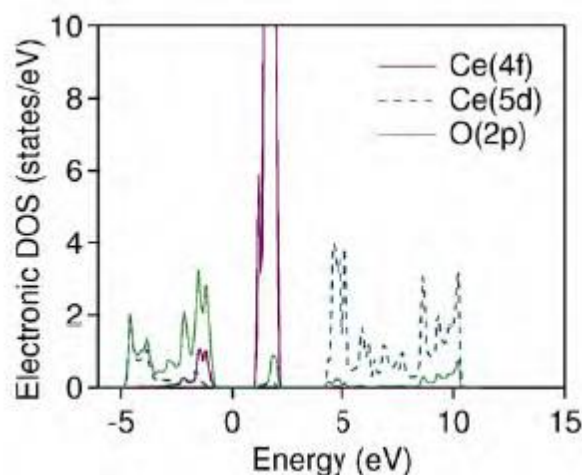
در بررسی خواص اپتیکی، تابع دی الکتریک CeO_2 نیز محاسبه شد (شکل الف ۱-۳). همانطور که در شکل (۱-۳) دیده می شود در قسمت موهومی تابع دی الکتریک، یک گاف انرژی مشاهده می شود که مقدار آن $2/3 \text{ eV}$ که در توافق با مقدار گاف نواری از ساختار نواری است. انرژی وابسته به قله های مشاهده شده در طیف موهومی تابع دی الکتریک متناظر با انرژی فوتون های جذب شده توسط الکترون هایی است که بین حالت های اشغال شده و اشغال نشده گذار انجام می دهند. مقدار طیف حقیقی تابع دی الکتریک در انرژی صفر معرف ثابت دی الکتریک استاتیک است. مقدار ثابت دی الکتریک استاتیک در اینکار برابر $7/2$ بدست آمد. مطابق شکل (ب-۱-۳) تابع دی الکتریک در حدود انرژی 12 eV منفی می شود که نشان دهنده ی رفتار فلزی CeO_2 در این محدوده ی انرژی است.



شکل (۱-۳): (الف) نمودار قسمت موهومی سریم اکساید (ب) نمودار قسمت حقیقی سریم اکساید [۶]
ریزو^۲ و همکارانش خواص الکترونی سریم اکساید را به طور نظری بررسی کردند [۶]. مقدار ثابت شبکه بدست آمده در این کار با استفاده از تقریب $GGA, A^0_{5/518}$ است. در محاسبه چگالی حالت ها یک قله ی تیز در بازه ی انرژی بین ۵- تا 15 eV مشاهده می شود (شکل ۱-۴). در نمودار چگالی حالت های جزئی در بازه ی انرژی ۵ تا 10 eV نیز قله های ضعیف تری مشاهده می شود که از اوربیتال p اتم های اکسیژن و f اتم های سریم ناشی می شود. قله ی تیز مشاهده شده در این شکل مربوط به اوربیتال f اتم سریم می باشد که نقش مهمی را در نوار رسانش ایفا می کند. همچنین در موقعیت انرژی حدود 5 eV شاهد یک قله ی نسبتاً بزرگ دیگری هستیم که از اوربیتال d اتم سریم ناشی میشود.

² F. Rizzo

حضور قله در نمودار چگالی حالت ها بدین معنی است که تعداد حالات اشغال شده برای الکترون بیشینه است. مقدار گاف نواری با استفاده از نمودار چگالی حالت های کلی در اینکار برابر 2 eV گزارش شده است.



شکل (۴-۱): نمودار چگالی حالت های جزئی و کلی سرب اکساید [۶]

۴-۱ معرفی کمیت های اپتیکی

رفتار الکتریکی هر ماده را می توان باتوجه به خصوصیات اپتیکی آن مشخص کرد. ثابت های اپتیکی نظیر ضرایب شکست و خاموشی، برای توصیف انتشار و پراکندگی امواج الکترومغناطیسی در ماده بکار می روند. در این قسمت ابتدا روابط کرامرز-کرونیک که نقش مهمی در خواص اپتیکی داشته معرفی شده اند. روابط کرامرز-کرونیک^۳ یکی از مهمترین روش های تعیین ثابت های اپتیکی می باشد. این روش اولین بار توسط کرامرز در سال ۱۹۲۹ معرفی و سپس توسط کرونیک در سال ۱۹۳۱ اثبات شد. این روش ما را قادر می سازد که ثابت های اپتیکی را در هر بسامدی از بازه ی صفر تا مقادیر خیلی زیاد و به طور نظری تا بینهایت محاسبه کنیم. توابع اپتیکی قابل استفاده در محاسبات به این روش می توانند: بازتاب، عبور، جذب، تغییر فاز روی بازتاب و عبور و یا هر تابع اپتیکی که به صورت تابعی از فرکانس است باشند. روابط کرامرز-کرونیک در واقع دو رابطه انتگرال گیری بصورت زیر می باشند [۷،۸]:

$$R_r = \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' R_i(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (1-1)$$

³ Kramers-Kronig

$$R_i = -\frac{2}{\pi} \omega p \int_0^\infty \frac{R_r(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2-1)$$

در این روابط بالا R_i و R_r به ترتیب معرف قسمت حقیقی و موهومی توابع اپتیکی، ω معرف بسامد و ω' معرف متغیر انتگرال گیری و p نشان دهنده ی مقدار اصلی کوشی است. روش های مختلف عددی برای حل انتگرال های بالا وجود دارد و برای حذف نقطه تکینگی $i=j$ ، i را به دو قسمت زوج و فرد تقسیم می کنند. اگر i فرد باشد داریم:

$$j=2,4,6,8,\dots i-1,i+1,\dots$$

و اگر i زوج باشد:

$$j=1,3,5,7,\dots i-1,i+1,\dots$$

با این روش بدون در نظر گرفتن رفتار $i=j$ انتگرال مربوط به رابطه کرامرز-کرونیک را می توان حل کرد

۱-۴-۱: تابع دی الکتریک

رفتار الکتریکی هر ماده با تابع دی الکتریک آن مشخص می شود. تابع دی الکتریک مختلط عرضی $\epsilon(\omega)$ توصیف گرخواص اپتیکی یک ترکیب است، که می توان آن را بصورت معادله ی زیر نوشت [۹].

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (3-1)$$

تابع دی الکتریک $\epsilon(\omega, k)$ گاز الکترون، که وابستگی آن به بسامد و بردار موج، قوی است پیامدهای چشمگیری در مورد ویژگی های فیزیکی جامدات در برداشته و برای توصیف پاسخ بلور به میدان الکترومغناطیسی بکار برده می شود و به ساختار نواری الکترونی بلور بستگی دارد. بررسی تابع دی الکتریک، با استفاده از طیف نمایی اپتیکی در تعیین ساختار نواری کل بسیار سودمند است. تابع دی الکتریک دارای دو سهم گذار بین نواری و درون نواری می باشد. بخش موهومی تابع دی الکتریک با در نظر گرفتن همه ی گذارهای ممکن از حالت های اشغال شده به حالت های اشغال نشده در سهم درون نواری محاسبه می شود. همچنین بخش موهومی تابع دی الکتریک $\epsilon_2(\omega)$ اختلال وابسته به زمان برای

حالت های الکترونی در وضعیت پایه می باشد. به دلیل فاز مکعبی ساختار سریم اکساید تانسور دی الکتریک این ماده قطری و همگن است. قسمت موهومی تابع دی الکتریک با رابطه ی زیر داده می شود:

$$\epsilon_2(\omega) = \left[\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right] \sum \int \langle i | M | j \rangle^2 f_i (1 - f_i) \times \delta(E_f - E_i - \omega) d^3(k) \quad (۴-۱)$$

که در این رابطه M معرف ماتریس دوقطبی، i و j به ترتیب حالت اولیه و نهایی، f_i تابع توزیع فرمی برای حالت اولیه و E_i انرژی الکترون در حالت اولیه می باشد. سهم قسمت حقیقی تابع دی الکتریک $\epsilon_1(\omega)$ با استفاده از روابط کرامرز-کرونیک بدست می آید [۱۰]. گذار بین نواری ناشی از تحریک لبه های جذب و گذار درون نواری ناشی از تحریک پلاسمون^۴ حجمی می باشد.

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{(\omega'^2 - \omega^2)} \quad (۵-۱)$$

۱-۴-۲ ضریب شکست و ضریب خاموشی

چگونگی انتشار و گسیل امواج الکترومغناطیسی به ضریب شکست $n(\omega)$ و $k(\omega)$ بستگی دارد. ضریب شکست میزان انتشار امواج و ضریب خاموشی پاشندگی امواج را نشان می دهد. ثابت های اپتیکی مانند ضریب شکست و ضریب خاموشی را میتوان برحسب سهم های موهومی و حقیقی تابع دی الکتریک مختلط بیان نمود. رابطه ی ضریب شکست و ضریب خاموشی با تابع دی الکتریک بصورت زیر است [9].

$$n(\omega) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \sqrt{\epsilon_1(\omega) + \sqrt{(\epsilon_1(\omega))^2 + (\epsilon_2(\omega))^2}} \quad (۶-۱)$$

$$k(\omega) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \sqrt{-\epsilon_1(\omega) + \sqrt{(\epsilon_1(\omega))^2 + (\epsilon_2(\omega))^2}} \quad (۷-۱)$$

⁴ Plasmon

ضریب خاموشی معیاری از میزان جذب پرتو الکترومغناطیسی توسط آن ماده است. ضریب خاموشی کوچک، بمعنای عبور راحت امواج از درون محیط و ضریب خاموشی بزرگ، به معنای نفوذ سخت امواج به درون محیط است [۱۱]. نمودار ضریب شکست بر حسب انرژی فوتون همان پاشندگی است. در مواردی که ضریب شکست با افزایش انرژی و فرکانس زیاد شود، ماده شفاف است و پاشندگی بهنجار داریم. در مواردی که ضریب شکست با افزایش انرژی کم می شود جذب اتفاق می افتد و پاشندگی نابهنجار داریم [۱۲].

۱-۴-۳ بازتابندگی

اندازه گیری ضریب بازتاب نور، تحت تابش عمودی بر روی یک ساختار بلوری می تواند اطلاعات جامعی را در مورد این سیستم در اختیار ما بگذارد. ضریب بازتاب $R(\omega)$ ، تابعی مختلط است که در سطح بلور به صورت نسبت میدان الکتریکی بازتابیده $E(\text{ref})$ به میدان الکتریکی فرودی $E(\text{inc})$ تعریف شده و با رابطه ی (۱-۸) داده می شود [۱۳].

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (۱-۸)$$

ضریب شکست $n(\omega)$ ، ضریب خاموشی $k(\omega)$ با رابطه ی (۱-۹) به ضریب بازتاب تحت تابش عمودی مربوط می شوند [۱۴].

$$R(\omega) = \frac{(-1+n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} \quad (۱-۹)$$

۱-۴-۴ جذب

ضریب جذب یک ماده تعداد فوتون های جذب شده بر واحد طول است. در اثر جذب فوتون، الکترون ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیخته می شوند. جذب فوتون توسط الکترون ها جذب بین نواری نامیده می شود [۱۵]. ضریب جذب با رابطه ی زیر به قسمت های حقیقی $\epsilon_1(\omega)$ و موهومی $\epsilon_2(\omega)$ تابع دی الکتریک مربوط می شود [۱۶].

$$I(\omega) = \sqrt{2} \frac{\omega}{c} [(\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega))^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1(\omega)]^{\frac{1}{2}} \quad (10-1)$$

۱-۴-۵ اتلاف انرژی^۵

طیف اتلاف انرژی دربردارنده ی تحریک دسته جمعی الکترون های ظرفیت (پلاسمون ها) به داخل حالت های اشغال شده در نوار ظرفیت است. فرکانس پلاسما^۶، فرکانس نوسان دسته جمعی گاز الکترونی و فرکانس آستانه بین انتشار امواج درون ماده و انعکاس قوی از سطح آن می باشد. بنابراین الکترون های فروودی مقداری انرژی، معادل مضرب صحیحی از انرژی پلاسمونی، را از دست می دهند تا پلاسمون ها را تحریک کنند. این پلاسمون ها به صورت قله های متوالی در طیف اتلاف انرژی الکترون ها ظاهر می شوند. طیف اتلاف انرژی با رابطه ی زیر داده می شود [۱۳، ۱۶].

$$L(\omega) = \text{Im} \left[-\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right] = \frac{\epsilon_2^2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (11-1)$$

۱-۴-۶ رسانندگی اپتیکی

یک فوتون می تواند الکترون را از حالت اشغال شده در نوار ظرفیت به حالت اشغال نشده در نوار رسانش برانگیخته می کند، به این گذار بین نواری رسانندگی اپتیکی و به جذب فوتون توسط الکترون ها جذب

^۵ Electron energy loss spectra

^۶ Plasma Frequency

بین نواری گفته می شود. در نمودار رسانندگی در نقاطی که شاهد حضور قله هستیم، بیشترین میزان جریان رسانشی الکترون ها وجود دارد. موقعیت قله ها در قسمت حقیقی رسانندگی اپتیکی، قسمت موهومی تابع دی الکتریک و ضریب خاموشی، در انرژی های مشابه اتفاق می افتد. بنابراین رسانندگی اپتیکی مربوط به گذارهای بین نواری مربوط می باشد و با معادله ی زیر تعیین می شود [۱۷].

$$\sigma(\omega) = (i\frac{\omega}{4\pi})(1-\epsilon_2(\omega)) \quad (12-1)$$

فصل دوم

نظریه تابعی چکالی

۱-۲ نظریه تابعی چگالی^۷

در این قسمت به معرفی نظریه تابعی چگالی برای حل مسائل بس ذره ای کوانتومی شامل مولکول ها و جامدات در حالت پایه دستگاه می پردازیم. نظریه های کلاسیک و مکانیک کوانتومی دو نظریه اصلی مورد استفاده برای توصیف اکثر قریب به اتفاق سیستم های فیزیکی می باشد. اما محدودیت اصلی آن ها این است که تنها مساله های تک ذره ای و دو ذره ای در این چارچوب ها دارای حل دقیقی هستند. برای بررسی سیستم های با بیش از دو ذره در حالت کلی بایستی از نظریه ها و تقریب های توسعه یافته و روش های محاسباتی استفاده کرد. راه کار های متعددی و مختلفی برای توصیف محاسباتی سیستم های بس ذره ای بوجود آمده است که هر یک با توجه به مسائل و خواص مورد مطالعه، از تقریب ها و مدل های نظری استفاده می کند. یکی از نظریه های مهم و اساسی برای بررسی بسیاری از سیستم های بس ذره ای نظیر مولکول ها و بلورها نظریه تابعی چگالی است. استفاده از این نظریه به همراه رهیافت کوهن-شم^۸ منجر به یک توصیف تک ذره ای از سیستم بس ذره ای می شود [۱۸].

۱-۱-۲ سیستم بس ذره ای

یک سیستم بس ذره ای از تعداد زیادی (بیش از سه ذره) برهم کنش دهنده تشکیل شده است. چنین سیستمی می تواند یک اتم، مولکول، یا یک بلور باشد در این جا بحث ما در مورد بلور است و برای یک سیستم بس ذره ای نظیر بلور بر مبنای اصول اولیه مکانیک کوانتومی، اولین گام نوشتن هامیلتونی سیستم می باشد.

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_I \frac{-\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} e^2 + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{I,J} Z_I Z_J \frac{e^2}{|R_I - R_J|} \quad (۱-۲)$$

⁷ Density Function Theory

⁸ Kohn-Sham Theory

در این رابطه m_i و M_i به ترتیب معرف جرم الکترون و یون، R_i و r_i به ترتیب مکان یون I و الکترون i می باشد. جمله ی طرف راست رابطه ی بالا به ترتیب توصیف کننده انرژی جنبشی الکترون ها و یون ها و برهمکنش های الکترون-یون، الکترون-الکترون و یون-یون هستند [۱۹].

۲-۱-۲ تقریب بورن-اپونهایمر^۹

هامیلتونی بالا همزمان دینامیک الکترون ها و یون ها را توصیف می کند برای ساده کردن و حل آن از این نکته استفاده می شود که چون جرم نوعی یون ها خیلی سنگین تر از الکترون هاست حدود (۲۰۰۰) برابر لذا تنها جمله کوچک در عبارت مذکور، ضریب $\frac{1}{M_i}$ در جمله ی دوم را می توان بصورت یک جمله ی اختلالی در نظر گرفت و کل هامیلتونی را برحسب آن بسط داد [۲۰].

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} e^2 + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2-2)$$

در رابطه (۲-۲) از جمله $\sum_I \frac{-\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$ به علت کوچک بودن در مقایسه با $\sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$ صرف نظر شده است. با توجه به ثابت بودن مقادیر R_I و R_J ، جمله ی $\sum_{I,J} Z_I Z_J \frac{e^2}{|R_I - R_J|}$ نیز بصورت مقدار ثابتی به هامیلتونی اضافه شده است، که در ویژه توابع تغییری ایجاد نمی کند. هرچند اعمال تقریب بی درو، هامیلتونی بس ذره ای را به هامیلتونی بس الکترونی کاهش می دهد اما حل بخش الکترونی دستگاه های بس ذره ای نیز بسیار مشکل است. با کمی دقت می توان دید که منشا پیچیدگی این هامیلتونی مربوط به جمله ی سوم است که مربوط به برهمکنش الکترون ها با هم است و در صورت حذف آن، هامیلتونی را بصورت جمع هامیلتونی های تک الکترونی نوشت ($H = \sum_I h_i$) بنابراین حل دستگاه N الکترونی به حل N دستگاه تک الکترونی کاهش می یابد. اما حضور برهمکنش الکترون-الکترون مانع از جداسازی دستگاه به بخش تک الکترونی می شود. به عبارت دیگر این جمله منشا پدیده ی مهمی به

⁹ Born-Openheimer Approximation

نام همبستگی بین الکترون ها می شود که موجب نوعی حرکت و دینامیک جمعی در الکترون ها شده و توصیف سیستم را با استفاده از معادله های تک الکترونی ناممکن می سازد [۲۰].

۳-۱-۲ تقریب الکترون مستقل^{۱۰}

یکی از راه کارهای مهم برای غلبه بر مشکلات ناشی از حضور همبستگی در هامیلتونی بس الکترونی، جایگزینی آن با جمله هایی از نوع برهمکنش الکترون با یک پتانسیل خارجی است. در این راه کار فرض میشود که هر الکترون با پتانسیل موثر ناشی از بقیه الکترون ها برهمکنش می کند. اولین مدل در چارچوب روش پتانسیل موثر را هارتری^{۱۱} در سال ۱۹۲۸ ارائه داد که در آن برهمکنش الکترون – الکترون با معادل آن در الکترومغناطیس کلاسیک که پتانسیل هارتری (V_H) نامیده می شود جایگزین کرد [۱۸].

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(r_i) + \sum_i V_H(r_i) \quad (3-2)$$

$$V_H(r) = \int dr' \frac{en(r')}{|r-r'|} \quad (4-2)$$

در این رابطه $n(r)$ چگالی الکترونی است. به وضوح هامیلتونی بدست آمده جدا پذیر بوده و به بخش های تک الکترونی تقسیم می شود. به همین دلیل به این تقریب (و همه ی تقریب های مبتنی بر روش شبه پتانسیل موثر) تقریب الکترون مستقل (یا غیر برهمکنشی) گفته می شود. دلیل این نامگذاری بخاطر حذف برهمکنش الکترون – الکترون در دستگاه بس الکترونی است. هامیلتونی هارتری با توجه به حذف برهمکنش الکترون – الکترون قادر به تولید تابع موج واقعی دستگاه نیست اما با قبول این فرض که پتانسیل هارتری قسمت اعظم پتانسیل برهمکنش الکترون – الکترون را شامل می شود میتوان انتظار داشت که انرژی کل و چگالی الکترونی بدست آمده در تقریب هارتری^۴ فاصله کمی با مقادیر واقعی

¹⁰ Independent (noninteracting) electron approximation

¹¹ Hartree

داشته باشند. هامیلتونی کاملتری که در چارچوب تقریب الکترون مستقل ارایه شده و امروزه مبنای بسیاری از کارهای نظری و محاسباتی می باشد هامیلتونی کوهن-شم است [۱۸]. این هامیلتونی بر پایه نظریه تابعی چگالی و برای توصیف حالت پایه دستگاه های بس الکترونی توسعه پیدا کرده است.

۴-۱-۲ قضایای هوهنبرگ-کوهن^{۱۲}

نظریه تابعی چگالی از دو قضیه اساسی تشکیل شده است که قضیه نخست بیان می کند که در دستگاه های بس الکترونی چگالی حالت پایه یک متغیر اساسی است و با استفاده از آن، کلیه ویژگی های دستگاه قابل استخراج است. هوهنبرگ و کوهن در سال ۱۹۶۴ این دو قضیه را مطرح کردند. در قضیه اول ثابت شد که چگالی حالت پایه بصورت یکتایی هامیلتونی حاکم بر دستگاه بس الکترونی را تعیین می کند. ارزش اصلی این قضیه این است که به ما اجازه می دهد تا هنگام حل دستگاه های بس ذره ای به جای جستجوی توابع موج دستگاه بدنبال چگالی حالت پایه ی دستگاه باشیم که به مراتب پیچیدگی های ریاضی کمتری از تابع موج بس ذره ای دارد. تابع موج یک دستگاه بس الکترونی به مختصات فضایی تمام الکترون ها وابسته است در حالی که چگالی فقط به یک مختصه مکان بستگی دارد. در قضیه ی دوم این مطلب اثبات می شود که انرژی کل هر سیستم بس الکترونی نسبت به چگالی حالت پایه ی آن از یک اصل وردشی تبعیت می کند یعنی [۱۹]:

$$E[n \rightarrow I] = T[n \rightarrow(r)] + \int d^3 r n(r \rightarrow) V_{ext}(r \rightarrow) + E_{int}[n(r \rightarrow)] \quad (5-2)$$

دستگاهی متشکل از N الکترون که تحت پتانسیل خارجی $V_{ext}(r \rightarrow)$ قرار دارد و چگالی الکترون های آن دستگاه $\rho(r)$ و تابع موج حالت زمینه غیر تبهگن بصورت $\psi(r_1 \rightarrow, r_2 \rightarrow \dots r_N \rightarrow)$ است را در نظر می گیریم. هامیلتونی دستگاه H و انرژی حالت زمینه را E_0 است. فرض می کنیم پتانسیل خارجی دیگری مانند $V'(r \rightarrow)$ همان چگالی $\rho(r \rightarrow)$ با حالت زمینه غیر تبهگن $\psi'(r_1 \rightarrow, r_2 \rightarrow \dots r_N \rightarrow)$ را ایجاد کند.

¹² Hohenberg-Kohn Theorem

در این حالت هامیلتونی دستگاه را با H' نشان می دهیم . واضح است که $(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)$ $\psi'(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) = \psi$ زیرا این دو ویژه توابع غیرهمگن دو هامیلتونی H و H' هستند.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}} + V_{\text{e-e}} \quad (6-2)$$

$$H' = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V'_{\text{ext}} + V_{\text{e-e}} \quad (7-2)$$

طبق ویژگی انرژی حالت زمینه و برای تابع موج حالت زمینه ی غیرتبهگن داریم

$$E_{\text{el}} = \langle \psi | H | \psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle \quad (8-2)$$

$$E_{\text{el}} = \langle \psi' | H - H' + H' | \psi' \rangle = \langle \psi' | H - H' | \psi' \rangle + \langle \psi' | H' | \psi' \rangle = \langle \psi' | V'_{\text{ext}} - V_{\text{ext}} | \psi' \rangle + E'_{\text{el}}$$

$$= \int \psi'^* (V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}}) \psi' d\vec{r} + E'_{\text{el}} = \int \rho(r) (V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}}) d\vec{r} + E'_{\text{el}}$$

$$E'_{\text{el}} = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle < \langle \psi | H' | \psi \rangle$$

$$E'_{\text{el}} < \langle \psi' | H' - H + H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' - H | \psi' \rangle + \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | V'_{\text{ext}} - V_{\text{ext}} | \psi' \rangle + E_{\text{el}}$$

$$= \int \psi'^* (V'_{\text{ext}} - V_{\text{ext}}) \psi d\vec{r} + E_{\text{el}} = \int \rho(r) (V'_{\text{ext}} - V_{\text{ext}}) d\vec{r} + E_{\text{el}}$$

اگر طرفین نامعادله ها را با هم جمع کنیم :

$$E_{\text{el}} + E'_{\text{el}} < E_{\text{el}} + E'_{\text{el}} \quad (9-2)$$

نتیجه رابطه متناقضی است. بنابراین فرض اینکه پتانسیل خارجی گوناگون منجر به چگالی الکترونی یکسان در حالت زمینه می شود صحیح نیست بلکه چگالی با پتانسیل خارجی یکتای $V_{\text{ext}}(r^{-})$ متناظر است.

۵-۱-۲ رهیافت کوهن-شم^{۱۳}

در سال ۱۹۶۵ کوهن و شم روشی را برای کاربردی کردن نظریه تابعی چگالی ابداع کردند. آن ها یک سیستم کلی برای حل مسئله بس الکترونی در نظر گرفتند که چگالی حالت پایه آن با چگالی حالت پایه سیستم اصلی یکسان بود، اما تابع موج آن ساده تر است.

۶-۱-۲ روش های حل معادله تک ذره ای کوهن-شم

معادلات تک ذره ای کوهن-شم توسط نظریه تابعی چگالی و رهیافتی که کوهن و شم ارائه دادند بدست آمد. اکنون آنچه برای ما اهمیت دارد شناخت روش های حل این معادلات و انتخاب روشی است که مطابق با خواسته های مساله ما می باشد. با توجه به اینکه برای بدست آوردن توابع موج الکترونی $\psi_i(r)$ باید هامیلتونی را بدانیم و از طرف دیگر جملات پتانسیل در هامیلتونی به چگالی ابر الکترونی و در نتیجه به $\psi_i(r)$ بستگی دارند. لذا این معادلات بصورت خودسازگار حل می شوند به این معنی که در شروع محاسبات باید با یک حدس اولیه چگالی الکترونی انتخاب شود و از روی این حدس اولیه پتانسیل موثر (منظور مجموع پتانسیل های هارتری (V_H) ، پتانسیل خارجی (V) و پتانسیل تبادل همبستگی (V_{xc}) است) بدست آید. با حل معادله شرودینگر شامل پتانسیل موثر بدست آمده در مرحله قبل، انرژی و چگالی الکترونی جدیدی بدست می آید.

$$H = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (10-2)$$

¹³ Kohn-Sham Theory

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}(r)}{\delta n(r)} \quad (۱۱-۲)$$

در اینجا بجای d از δ استفاده می کنند که تاکید کنند که این مشتق معمولی نیست. معادله کوهن-شم برای توابع موج تک ذره را حل می کنیم [۲۲]:

$$n_{ks}(r) = 2 \sum_i \psi_i(r) \psi_i^* \quad (۱۲-۲)$$

چگالی الکترونی محاسبه شده با چگالی الکترونی بالا مقایسه می شود. اگر هر دو چگالی یکسان باشند پس این چگالی چگالی حالت پایه است و می توان آن را برای محاسبه انرژی کل مورد استفاده قرار داد و اگر دو چگالی متفاوت باشند چگالی آزمایشی الکترونی باید تغییر کند.

۲-۲ نظریه ساختار نواری^{۱۴}

خواص الکترون ها در داخل نیمرسانا با استفاده از جواب معادله شرودینگر توصیف می شود. جواب های معادله ی شرودینگر، ساختار نواری مربوط به الکترون ها را به دست خواهد داد. مسئله ی مربوط به تعیین ساختار نواری در مواد بلوری، به طور فزاینده ای نسبت به دیگر مسائل که مربوط به ساختار غیر بلوری هستند، ساده خواهد شد زیرا توابع موج مربوط به الکترون ها در یک ساختار بلوری، از نظریه بلوخ^{۱۵} پیروی می کنند. در محاسبه ی ساختار نواری مربوط به مواد نیمرسانا دو روش کلی وجود دارد: الف) روشی که نوار رسانش و نوار ظرفیت را بطور کامل توصیف می کند. ب) روشی که ساختار نواری را در لبه ی نواری توصیف می کند. این روش روش دقیق تری است و نظیر روش اختلالی است که مدل $k.p$ نامیده می شود. مدل شبه پتانسیل و مدل امواج تخت در زمره ی روش های اول هستند. در ادامه این مدل ها به اجمال معرفی شده اند [۲۳].

¹⁴ Theory of Band Structure

¹⁵ Theory of Ernst Bloch

۲-۲-۱ امواج تخت^{۱۶}

اگر بخواهیم یک سیستم متناوب مانند بلور را مطالعه کنیم بر طبق قضیه بلوخ توابع موج باید از یک فاز و یک بخش تناوبی $u_k(a_i + r) = u_k$ که a_i بردار شبکه می باشد، تشکیل می شود. موج تخت که جواب معادله شرودینگر در حضور یک پتانسیل خارجی ثابت است از جمله توابعی است که قضیه بلوخ برای آن برقرار می باشد. بنابراین از این تابع پایه برای سیستم های متناوب استفاده میشود. علاوه بر این امواج تخت متعامد بوده و یک مجموع پایه کامل تشکیل می دهند. بنابراین با استفاده از امواج تخت، در محاسبات مربوط به انرژی، خطای ناشی از برهم نهی توابع پایه رخ نمی دهد. با توجه به اینکه مشتق گیری از موج تخت ساده است و لذا محاسبات مشتقات انرژی (نیرو و تنش) بطور تحلیلی و کاملاً ساده می باشد. همچنین از آن جایی که این امواج با اتم حرکت نمی کنند، همه فضای یک سیستم را با دقت یکسان توصیف میکنند. البته برای توصیف دقیق تابع موج در نزدیکی هسته که تغییرات تابع موج زیاد است و همچنین برای توصیف سیستم های کم بعد مانند مولکول ها، لوله ها و سطوح به تعداد زیادی تابع موج تخت نیاز است که این امر، باعث افزایش محاسبات می شود [۲۴]. در بسته های محاسباتی که از امواج تخت برای بسط تابع موج کوهن-شم استفاده می کنند برای از بین بردن این مشکل شگردهای متفاوتی را بکار می گیرند مثلاً در بسته های محاسباتی کوانتوم اسپرسو^{۱۷} در نزدیکی هسته از شبه پتانسیل استفاده می کنند.

۲-۲-۲ انرژی قطع^{۱۸}

می توان تابع یک موج تخت در حالت پایه را بصورت زیر نیز نوشت:

$$\psi_{n,k}(r^{\rightarrow}) = \sum_{G^{\rightarrow}} C_{n,k}(G^{\rightarrow}) e^{i(k^{\rightarrow} + G^{\rightarrow})r^{\rightarrow}} \quad (2-13)$$

¹⁶ Tight binding method

¹⁷ QUANTUMESPRESSO

¹⁸ Cut of energy

که در آن k بردار موج و n شماره نوارهایی است که توسط الکترون اشغال شده است. کمیت G نیز بردار شبکه وارون در منطقه اول بریلوئن است. برای اینکه این توابع موج محدود شوند از این نکته استفاده می شود که ضرایب بسط یعنی $C_{n,k}$ برای صفحات با انرژی جنبشی زیاد کوچکتر از ضرایب نظیر برای صفحات با انرژی جنبشی کم است.

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} |k \rightarrow + G \rightarrow|^2 \right) \quad (2-14)$$

لذا در رابطه ی (2-9) بجای آنکه جمع بندی روی تمام مقادیر مجاز $G \rightarrow$ انجام شود فقط جملاتی نگه داشته می شود که انرژی جنبشی آن ها از یک حد معین، که انرژی قطع نامیده می شود کمتر باشند. بنابراین با انتخاب حد بالای انرژی جنبشی امواج تخت، عملاً تعداد امواج تخت پایه را محدود کرده و حجم محاسبات کاهش می یابد. برای انتخاب مناسب انرژی قطع معمولاً از یک مقدار اولیه شروع کرده و به تدریج مقدار را افزایش می دهیم، هر جا که با افزایش بیشتر تغییرات انرژی کل سیستم قابل اغماض شود، کمترین مقدار به عنوان انرژی قطع انتخاب می شود [24].

۲-۳-۲ شبه پتانسیل^{۱۹}

شبه پتانسیل، پتانسیل موثری است که برهمکنش بین الکترون های ظرفیت را با یون های یک بلور (هسته و الکترون های نوارهای کاملاً پر) به گونه ای بیان می کند که استفاده از آن بجای پتانسیل واقعی منجر به پیدایش شبه تابعی می شود که در خارج از ناحیه مغزه بر تابع موج اصلی منطبق و در داخل ناحیه مغزه صاف و بدون گره است. بنابراین در محاسبات بلوری که با شبه پتانسیل انجام می گیرد به تعداد امواج تخت کمتری (جهت بسط تابع موج) در مقایسه با پتانسیل اصلی نیاز است. در نتیجه شبه تابع موج ضمن انعکاس خواص واقعی بلور، حجم محاسبات را نیز کاهش می دهد. از میان انواع

¹⁹ Pseudopotential

شبه پتانسیل ها، شبه پتانسیل های ابتدا به ساکن از اهمیت بیشتری برخوردار هستند. محاسبات مربوط به این نوع شبه پتانسیل ها بر اصول اولیه کوانتومی استوارند [۲۵].

۴-۲-۲ شبه پتانسیل فوق هموار

یکی از اهداف شبه پتانسیل ها، تولید شبه پتانسیل هایی است که تا حد امکان هموار باشند و در عین حال دقیق بمانند. برای مثال در محاسبه موج تخت، توابع ظرفیت در مولفه های فوریه بسط داده میشوند. بنابراین مفهوم بیشترین همواری، رسیدن به کمترین فضای مورد نیاز فوریه برای توصیف ویژگی های ظرفیتی است. در این روش پتانسیل ها به حالت پایسته می رسند، اما معمولاً همواری از بین می رود. راه دیگر مرسوم، برای رسیدن به محاسبات دقیق استفاده از یک نوع تبدیل است. این تبدیل تغییرات سریع چگالی حول هر یون را بطور سریع بیان میکند. این تبدیل توسط بلاخ و واتربیل^{۲۰} پیشنهاد شد. در این تبدیل میتوان پتانسیل غیر موضعی را به فرم یک تابع هموار نوشت، این تابع دیگر پایسته نیست. تفاوت تابع پایسته با تابعی که پیوسته نیست (هم برای تابع تمام الکترونی و هم برای شبه تابع) با استفاده از رابطه ی زیر نشان داده می شود [۲۶-۲۷]:

$$\varphi^{\sim} = R\psi^{\sim} \quad (۱۵-۲)$$

$$\Delta Q_{s,s'} = \int_0^{R_c} dr \Delta Q_{s,s'} I \quad (۱۶-۲)$$

که :

$$\Delta Q_{s,s'}(r) = \phi_s^*(r)\phi_{s'}(r) - \phi_s^{\sim*} I \phi_{s'}^{\sim} I \quad (۱۷-۲)$$

پتانسیل جدید غیر موضعی که روی $\psi^{\sim}$ عمل میکند به این ترتیب تعریف میشود [۲۸]:

$$\Delta v_{NL}^{us} = \sum_{s,s'} D_{s,s'} |\beta_s\rangle \langle \beta_{s'}| \quad (۱۸-۲)$$

²⁰ Vanderbilt

که در آن :

$$D_{s,s'} = \beta_{s,s'} + \epsilon_{s,s'} \Delta Q_{s,s'} \quad (19-2)$$

میتوان نشان داد که توابع هموار دارای ویژه مقادیر کلی هستند.

$$[H - \epsilon_s S] \psi = 0 \quad (20-2)$$

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{local} + \delta V_{NL}^{us} \quad (21-2)$$

که S عملگر همپوشانی برای هر حالت اتمی است.

$$S = 1 + \sum_{s,s'} \Delta Q_{s,s'} |\beta_s\rangle \langle \beta_{s'}| \quad (22-2)$$

ویژه مقادیر ϵ در توافق با محاسبات الکترونی در بیشتر انرژی های مورد نظر است. چگالی کل با استفاده از توابع $\Delta Q_{s,s'}(r)$ ساخته می شوند. که می توانند با بخش هموار چگالی تمام الکترونی جایگزین شوند. مزیت شرط $\Delta Q_{s,s'} = 0$ این است که می توان شبه تابع های هموار را بطور مستقل ساخت. تنها محدودیت این است که مقدار توابع در شعاع R_C تعیین شوند [28].

$$\hat{\psi}_s(R_c) = \psi_s(R_c)$$

بنابراین میتوان شعاع را خیلی بزرگتر از مقدار آن در شبه پتانسیل پایسته انتخاب کرد در حالی که دقت مورد نظر با کمک توابع $\Delta Q_{s,s'}$ و عملگر S حفظ شود. در محاسباتی که از شبه پتانسیل فوق هموار استفاده میشود جوابها برای توابع هموار $\psi_i(r)$ بر طبق شرایط زیر راست هنجار می شوند

$$\langle \hat{\psi}_i | \hat{s} | \hat{\psi}_i \rangle = \delta_{i,i'}$$

و چگالی ظرفیت به این ترتیب تعریف میشود:

$$n_v(r) = \sum_i^{occ} \hat{\psi}_i^*(\vec{r}) \hat{\psi}_i(\vec{r}) + \sum_{s,s'} \rho_{s,s'} \Delta Q_{s,s'}(r) \quad (23-2)$$

که در آن :

$$\rho_{s,s'} = \sum_i \langle \hat{\psi}_i | \beta_{s'} \rangle \langle \beta_s | \hat{\psi}_i \rangle \quad (24-2)$$

جواب ها با کمینه کردن انرژی کل بدست می آیند:

$$E_{total} = \sum_i^{occ} \langle \hat{\psi}_i | (-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{local}^{ion} + \sum_{s,s'} D_{s,s'}^{ion} | \beta_s \rangle \langle \beta_{s'} |) | \hat{\psi}_i \rangle + E_{hartree}[n_v] + E_{II} + E_{XC}[n_v] \quad (25-2)$$

اگر شبه پتانسیل یون بدون استتار را با رابطه ی زیر تعریف کنیم :

$$V_{local}^{ion} \equiv V_{local} - V_{Hxc} \quad (26-2)$$

$$V_{Hxc} = V_H + V_{xc}$$

و همین طور

$$D_{s,s'}^{ion} \equiv D_{s,s'} - D_{s,s'}^{Hxc} \quad (27-2)$$

$$D_{s,s'}^{Hxc} = \int dr V_{Hxc}(r) \Delta Q_{s,s'}(r) \quad (28-2)$$

این روابط به مسئله ویژه مقدار کلی زیر می رسند

$$[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{local} + \delta V_{NL}^{us} - \epsilon_i \hat{s}] \hat{\psi}_i = 0 \quad (29-2)$$

که δV_{NL}^{us} با جمع بر روی یون های معادله (۲-۱۸) بدست می آید. خوشبختانه چنین مساله ای پیچیدگی خاصی را با روش های تکرار شونده ندارد.

۲-۳ تقریب چگالی موضعی^{۲۱} (LDA)

کوهن-شم در سال ۱۹۶۵ بر اساس این که اغلب فلزات را می توان با تقریب مناسبی به منزله ی یک گاز الکترونی آزاد در نظر گرفت که تغییرات چگالی بار در داخل آن ها آرام است، تقریب چگالی موضعی (LDA) را برای توصیف تابعی همبستگی-تبادلی پیشنهاد دادند. در این تقریب، با فرض اینکه سیستم در هر عنصر حجمی مانند یک گاز الکترونی همگن عمل کند تابع E_{xc} بصورت زیر بازنویسی می شود

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int n(r) \epsilon_{xc}^{unif}(n(r)) dr \quad (۲-۳۰)$$

اهمیت LDA متکی بر این واقعیت است که برای گاز الکترونی همگن برهمکنشی با چگالی ثابت، E_{xc} را میتوان بطور دقیق توسط محاسبات بس ذره ای کوانتومی محاسبه کرد. در این تقریب انرژی تبادلی برابر است با :

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int n(r) \epsilon_x^{unif}(n(r)) dr \quad (۲-۳۱)$$

که بصورت تحلیلی قابل حل است. انرژی همبستگی نیز بصورت زیر بیان میشود:

$$E_c^{LDA}[n(r)] = \int n(r) \epsilon_c^{unif}(n(r)) dr \quad (۲-۳۲)$$

محاسبه قسمت همبستگی پیچیده تر است و با استفاده از شبیه سازی مونت کارلوی کوانتومی می توان آن را تخمین زد [۲۹].

²¹ Local Density Approximation (LDA)

۲-۴ تقریب شیب تعمیم یافته^{۲۲} (GGA)

فرض اساسی در روش LDA، چگالی بار یکنواخت یا بعبارت دیگر کند تغییر در سراسر سیستم است. با این وجود در برخی از سیستم ها تغییرات چگالی بار در نواحی مختلف شدید است. و به اصطلاح چگالی بار همگن نیست. تابع همبستگی تعادلی در تقریب GGA علاوه بر خود چگالی الکترونی، تابعی از شیب چگالی الکترونی نیز هست. در مقابل LDA، GGA تمایل به بهبود مقادیر انرژی کل و پارامترهای ساختاری دارد (Perdew et al, 1992). همچنین بطور قابل توجهی خواص حالت پایه اتم های سبک و ترکیبات جامد آن ها و همچنین خواص محاسبه شده ی فلزات واسطه ۳d را بهبود می بخشد انرژی تبادلی در این مدل برابر است با :

$$E_x^{GGA}[n] = \int n(r) \epsilon_x^{unif}(n(r)) F_x(n(r), \nabla n(r)) dr \quad (۳۳-۲)$$

در معادله ی اخیر F_x به عنوان فاکتور بهبود تبادلی در نظر گرفته میشود که تاثیرات شیب چگالی در این جمله گنجانده می شود. و انرژی همبستگی GGA بصورت زیر نوشته می شود:

$$E_c^{GGA}[n] = \int n(r) \{ \epsilon_c^{unif}(nI) + H_c(nI, \nabla n(r)) \} dr \quad (۳۴-۲)$$

آخرین جمله در معادله ی بالا مربوط به تصحیح شیب چگالی است. در طی سال های اخیر نسخه های متفاوتی از روش GGA از جمله PBE, PW91 و PBEsol معرفی شده که سعی در بهبود پیش گویی و توصیف خواص مواد دارند. در تصحیحات شیب چگالی در تابعی انرژی تبادلی -همبستگی^{۲۳} است [۲۹]. در بسیاری از مواد LDA تخمین پایین تری از ثابت شبکه تعادلی دارد. در حالی که در GGA ثابت شبکه بزرگتری نسبت به مقدار تجربی بدست می آید. با توجه به اینکه دیگر خواص

²² Generalized Gradient Approximations (GGA)

²³ Exchange-correlation energy

تعادلی سیستم از قبیل مدول کپه ای، فرکانس های فونونی، مغناطیس و... نسبت به ثابت شبکه هستند، استفاده از تابعی که تخمین نزدیکی به تجربه داشته باشد حائز اهمیت است.

۲-۵ معرفی نرم افزار مورد استفاده برای انجام محاسبات در این پایان نامه

۲-۵-۱ کد اسپرسو (pwscf):

نرم افزار کوانتوم اسپرسو، نرم افزاری چند منظوره برای محاسبات ابتدا به ساکن در سیستم های ماده چگال (تناوبی و بی نظم) می باشد که بر پایه ی نظریه ی تابعی چگالی (DFT) کار می کند. از این نرم افزار بصورت گسترده در بررسی و شبیه سازی نانو ساختارها استفاده می شود. کلمه اسپرسو به معنای قهوه فشرده است که مخفف کلمات زیر می باشد [۳۰]:

(Open Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation and Optimaization)

۲-۵-۲ توانایی زیر برنامه های کوانتوم اسپرسو

این برنامه برای کار در محیط لینوکس نوشته شده و دارای سه کد مجزای pwscf, FPMD و CP می باشد. که هر سه ی آن ها بر پایه ی نظریه تابعی چگالی کار می کنند و برای انجام محاسبات از امواج تخت به همراه شبه پتانسیل استفاده می شوند. همچنین این بسته ی نرم افزار ی قابلیت محاسبه ی اکثر تقریب های انرژی تبادلی-همبستگی مانند LDA, GGA و LDA+U را دارد [۳۰].

۲-۵-۳ توانایی زیر برنامه ی pwscf

۲-۵-۳-۱ محاسبه ی نیروهای بین اتمی، تنش، و بهینه سازی ساختار یونی.

۲-۵-۳-۲ محاسبه دینامیک مولکولی در حالت پایه سطح بورن-اوپنهایمر با تغییرات سلول.

۲-۵-۳-۳ محاسبه قطبش ماکروسکوپی و میدان الکتریکی محدود از طریق تئوری مدرن قطبش.

۲-۵-۳-۴ محاسبه ی انرژی آزاد سطح در سلول ثابت از طریق ترمودینامیک.

۵-۳-۵-۲ محاسبه ی انرژی حالت پایه ی سیستم, ویژه توابع و جوابهای معادلات کوهن-شم با استفاده

از حل خود سازگار سیستم.

۶-۳-۵-۲ محاسبه ی فرکانس فونون ها با استفاده از نظریه اختلالی تابعی چگالی.

فصل سوم

بررسی خواص الکترونی

و

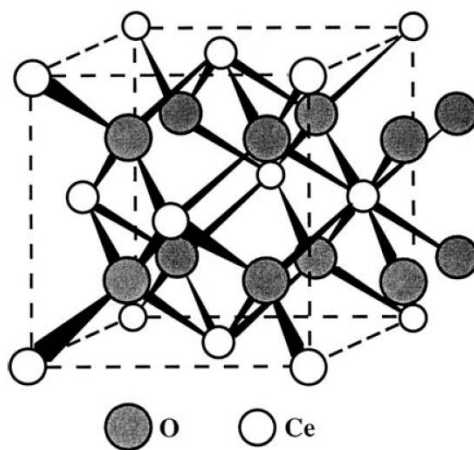
پیشگی سریم اکساید در حالت حجمی

۱-۳ مقدمه

در این کار خواص ساختاری، الکترونی سریم اکساید در حالت حجمی در فاز مکعبی بررسی شدند. محاسبات ساختاری شامل بررسی ثابت شبکه، طول پیوند، در حالت پایه می باشد. محاسبات انجام شده در اینکار الکترونی شامل ساختار نواری و چگالی حالت های جزئی و کلی و محاسبات اپتیکی بررسی تابع دی الکتریک، ضریب جذب، ضریب خاموشی، مقدار بازتابندگی، اتلاف در رسانندگی اپتیکی بودند. این محاسبات با استفاده از شبه پتانسیل فوق هموار در چهارچوب نظریه ی تابعی چگالی و با تقریب های GGA و LDA، و کدمحاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شدند.

۲-۳ تعیین پارامترهای ورودی

سریم اکساید (CeO_2) دارای ثابت شبکه ی تجربی $a=b=c= 5/411 \text{ \AA}$ می باشد. در سلول واحد اولیه ی آن موقعیت اتم های O و Ce به ترتیب $(0/25, 0/25, 0/25)$ و $(0, 0, 0)$ بوده که برای آن ها $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ می باشند [۱]. سریم (Ce) یک فلز و دارای آرایش الکترونی $[\text{Xe}] 4f^2 6s^2 5d^0$ و اکسیژن (O) یک غیر فلز با آرایش الکترونی $1s^2 2s^2 2p^4$ است. سلول واحد بلور سریم اکساید در فاز مکعبی شامل اتم های O و Ce در شکل (۱-۳) نشان داده شده است.



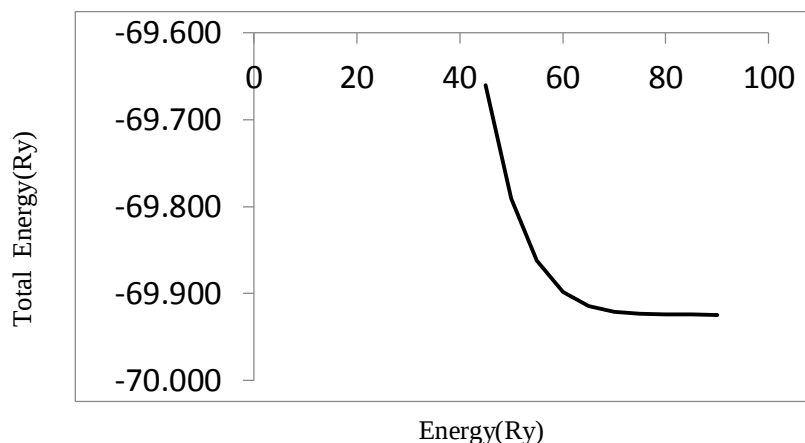
شکل (۱-۳) : سلول واحد بلور سریم اکساید در فاز مکعبی [۱]

۳-۳ بهینه سازی پارامتر های ورودی مورد نیاز برای انجام محاسبات

گام نخست در انجام محاسبات انتخاب شبه پتانسیل مناسب برای انجام محاسبات از مهمترین مراحل انجام کار است زیرا اندازه ی گاف، شکل ساختار نواری و پارامتر تعادلی شبکه به شدت به انتخاب مناسب شبه پتانسیل وابسته است. در این انتخاب باید توجه داشت که شبه پتانسیل بکار رفته برای اتم های یک ترکیب دارای تقریب یکسانی در جمله ی تبادلی-همبستگی باشند. یکی از معیارهای مناسب برای انتخاب شبه پتانسیل نزدیک بودن خواص فیزیکی محاسبه شده نظیر پارامتر تعادلی شبکه با مقادیر تجربی است. شبه پتانسیل های مورد استفاده در این تحقیق همگی از نوع شبه پتانسیل فوق هموار می باشند.

۳-۳-۱ بهینه سازی انرژی قطع

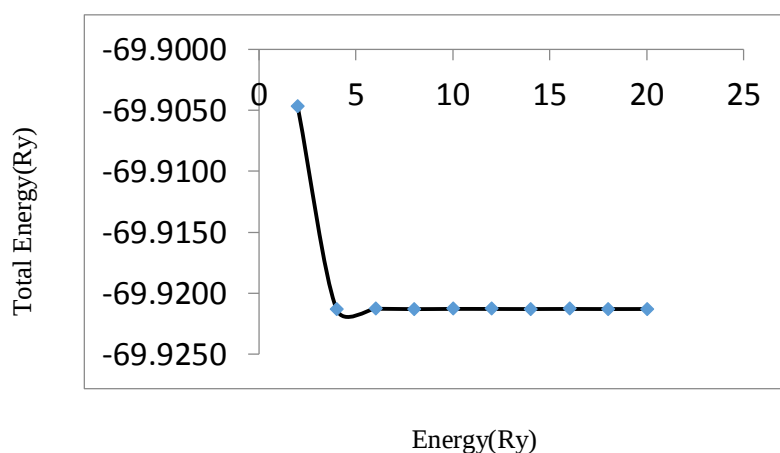
گام دوم در انجام محاسبات بهینه کردن انرژی قطع برای محدود کردن ضرایب بسط امواج تخت می باشد. برای بهینه کردن این پارامتر، از این نکته استفاده شد که چون ضرایب بسط برای امواج تخت با انرژی جنبشی زیاد به تدریج کاهش می یابند، بنابراین می توان این ضرایب را برای صفحاتی که انرژی قطع نامیده می شود و بیشتر می شود صفر در نظر گرفت و تنها جملاتی را نگه داشت که انرژی جنبشی آن ها از انرژی قطع پایین تر است. با این کار تعداد توابع پایه محدود می شود و حجم محاسبات کاهش می یابد. به منظور یافتن انرژی قطع بهینه، به ازای یک تعداد نقاط k معین، محاسبات خودسازگار برای انرژی قطع متفاوت انجام می گیرد و میزان همگرایی انرژی کل هر یاخته برحسب انرژی قطع بررسی می شود. مقدار انرژی قطع برای انجام محاسبات در این کار از شکل (۳-۲) بدست آمد. با توجه به محاسبات انجام شده مقدار انرژی قطع برای سریم اکساید $Ry\ 70$ و انرژی قطع برای محاسبه ی چگالی بار الکترونی حدود $Ry\ 700$ انتخاب شدند.



شکل (۲-۳) : نمودار انرژی قطع برای سرب اکساید

۲-۳-۳ بهینه سازی تعداد نقاط k معین در منطقه اول بریلوئن

بعد از بهینه سازی انرژی قطع گام آخر بهینه سازی تعداد نقاط k به منظور مش بندی این ناحیه است . مش بندی ناحیه ی بریلوئن توسط روش منخوست - پک^{۲۴} انجام شد. برای بهینه کردن تعداد نقاط به ازای یک انرژی قطع بهینه شده و ثابت، با افزایش این تعداد نقاط در هر راستا در منطقه ی اول بریلوئن انرژی یاخته بدست آمده و میزان همگرایی کل یاخته بررسی می شود. در این کار تعداد نقاط k بهینه شده برای سرب اکساید $6*6*6$ بدست آمد. نتایج این بررسی در شکل (۳-۳) نشان داده شده است.



شکل (۳-۳) : نمودار تعداد نقاط k بهینه شده برای سرب اکساید

²⁴ Monkhorst Pack

۳-۳-۴ محاسبه ی پارامتر تعادلی شبکه

بعد از بهینه سازی پارامتر های مورد نیاز برای انجام محاسبات اولین کمیت فیزیکی قابل استخراج که مقدار آن برای انجام مراحل بعدی محاسبات ساختار نواری و چگالی حالات ضروری است بهینه سازی ثابت شبکه می باشد. در واقع این کمیت معیار مناسبی برای تایید مناسب بودن شبه پتانسیل بکار رفته در محاسبات می باشد. برای بهینه سازی ثابت شبکه، با انتخاب پارامتر تعادلی شبکه ی آزمون (که معمولاً همان ثابت شبکه تجربی می باشد) و تغییر آن انرژی کل یاخته بدست می آید و میزان همگرایی آن نسبت به ثابت شبکه سنجیده می شود. در واقع حجمی که به ازای آن انرژی کل یاخته کمینه می شود به عنوان حجم بهینه در نظر گرفته شده و از آن جا ثابت شبکه محاسبه می شود. ثابت شبکه نظری محاسبه شده در این کار با استفاده از دو تقریب GGA و LDA محاسبه شده است. در جدول (۳-۱) گزارش شده و با کارهای دیگران نیز مقایسه شده است.

جدول (۳-۱) : مقادیر ثابت شبکه محاسبه شده برای CeO_2 با استفاده از دو تقریب LDA , GGA

مقدار تجربی	کار دیگران با تقریب $\text{LDA}(A^0)$	کار دیگران با تقریب $\text{GGA}(A^0)$	در این کار با تقریب $(A^0)\text{LDA}$	در این کار با تقریب $(A^0)\text{GGA}$
$5/411[1]$	$5/33[4]$	$5/43[4]$ $5/48[1]$	$5/30$ $5/39[1]$	$5/78$

۳-۴ طول پیوند

از نتایج بدست آمده در اینکار، مقدار طول پیوند بین اتم های Ce و O است که مقادیر آن در جدول (۳-۲) گزارش شده است.

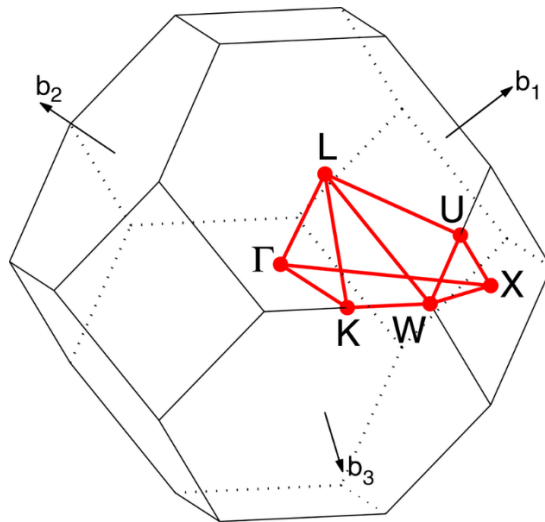
جدول (۲-۳) : طول پیوند محاسبه شده برای CeO_2 با استفاده از تقریب GGA و LDA

طول پیوند Ce-O با استفاده از تقریب GGA (A^0)	۲/۵۱	۲/۳۲ [۳۱]
طول پیوند O-O با استفاده از تقریب GGA (A^0)	۳/۵۱	۲/۷۰ [۳۱]
طول پیوند Ce-O با استفاده از تقریب LDA (A^0)	۲/۲۹	۲/۳۶ [۳۱]
طول پیوند O-O با استفاده از تقریب LDA (A^0)	۳/۳۵	۲/۷۳ [۳۱]

۳-۵: بررسی ساختار الکترونی CeO_2 با استفاده از تقریب LDA

۳-۵-۱ ساختار نواری

برای محاسبه ساختار نواری نیمرسانای CeO_2 لازم است در ابتدا محاسبات خودسازگار انجام گیرد تا انرژی فرمی برای رسم ساختار نواری مشخص شود. نکته ی مهم بعد از انجام محاسبات خودسازگار انتخاب مسیر انتگرال گیری در ناحیه ی کاهش ناپذیر بریلوئن برای محاسبه ی نوارهای انرژی می باشد. در شکل (۳-۴) مسیر انتگرال گیری در فضای وارون برای محاسبات ساختار نواری در فاز مکعبی مشخص شده است. از این مسیر در محاسبات صورت گرفته برای رسم ساختار نواری استفاده شد.



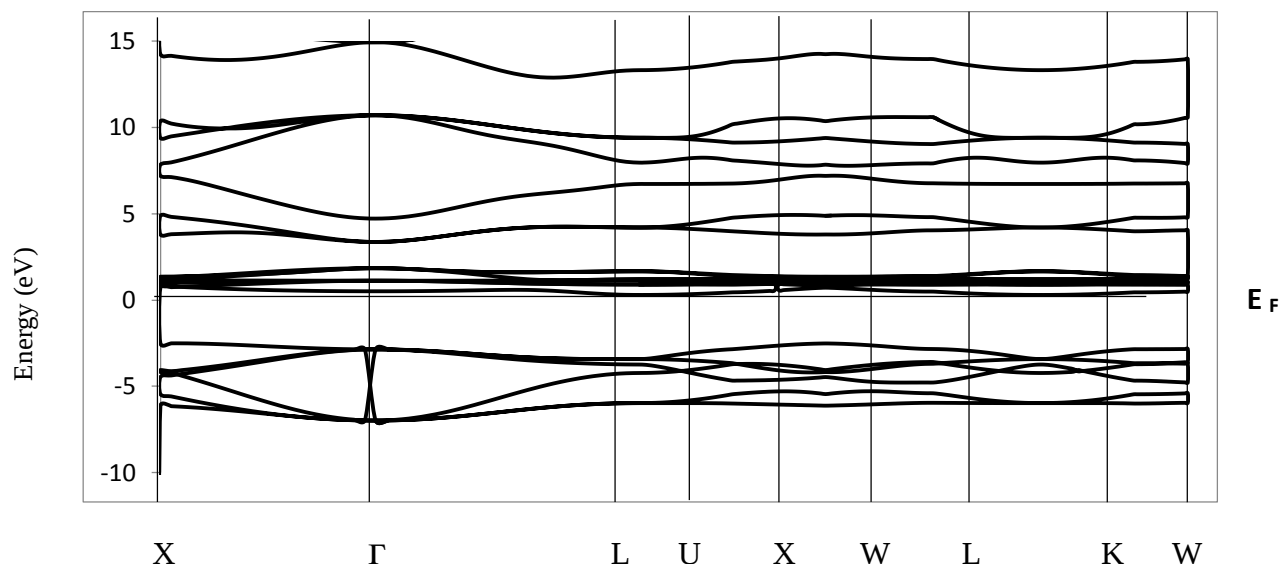
شکل (۳-۴): مسیر انتگرال گیری در فضای وارون در فاز مکعبی [۳۲]

بعد از استخراج داده های ضروری، ساختار نواری سریم اکساید توسط کد محاسباتی اسپرسو محاسبه شد. نتیجه ی این محاسبه در شکل (۳-۵) نشان داده شده است. محاسبات ساختار نواری در محدوده ی انرژی ۱۰- تا ۱۵ eV انجام شد. این محاسبات نشان داد که کمینه نوار رسانش و بیشینه نوار ظرفیت در یک نقطه قرار ندارند، یعنی سریم اکساید یک نیمرسانای با گاف نواری غیر مستقیم است. با استفاده از ساختار نواری محاسبه شده مقدار گاف نواری (غیرمستقیم) این ترکیب ۲/۵۶ eV بدست آمد. که اگرچه با مقادیر تجربی اختلاف دارد، لیکن در توافق خوبی با گزارشات ارائه شده بر پایه محاسبات نظری می باشد. (جدول ۳-۳)

جدول (۳-۳): مقایسه گاف نواری محاسبه شده با کار دیگران

مقدار تجربی	کار دیگران LDA	در این کار LDA	تقریب
۳-۳/۵ [۳۴]	۲/۶۸ [۳۳]	۲/۵۶	$E_g(\text{ev})$

دلیل اختلاف داشتن مقدار بدست آمده با مقدار تجربی وابستگی گاف انرژی به نوع شبه پتانسیل و تقریب بکار رفته در آن می باشد.

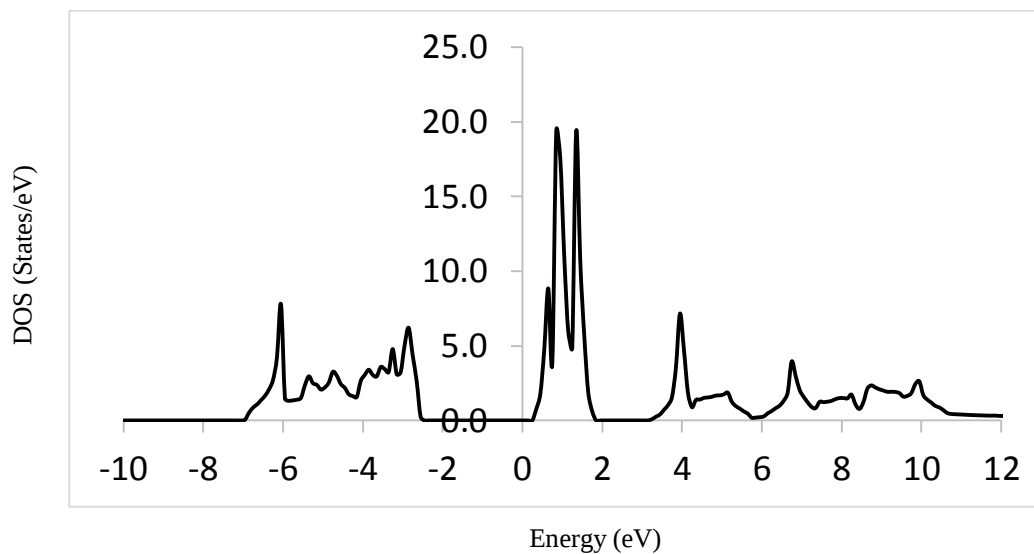


شکل (۳-۵): نمودار ساختار نواری CeO_2 محاسبه شده در اینکار با تقریب LDA

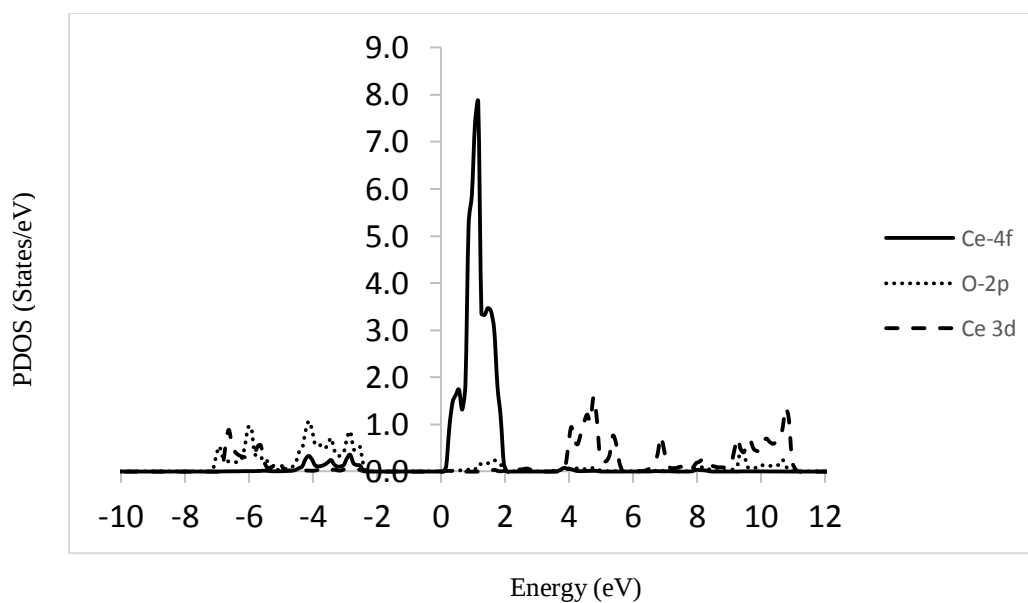
۳-۵-۲ چگالی حالت ها

یکی دیگر از کمیت های محاسبه شده در این تحقیق چگالی حالات جزئی و کلی برای نیمرسانای CeO_2 در حالت حجمی می باشد. منظور از چگالی حالت یک سیستم تعداد حالت های الکترونی در دسترس در واحد حجم در واحد انرژی است. یک چگالی حالت بزرگ در یک نوار انرژی به معنی زیاد بودن تعداد حالت های الکترونی قابل دسترس برای اشغال شدن می باشد. در شکل (۳-۶) و (۳-۷) نتایج مربوط به محاسبه چگالی حالت های جزئی و کلی سریم اکساید نشان داده شده است. تراز فرمی در انرژی صفر در نمودار چگالی حالت ها در نظر گرفته شده است. ترازهای بالای تراز فرمی مربوط به نوار رسانش و ترازهای پایین آن مربوط به نوار ظرفیت است. قسمت بالایی نوار ظرفیت (نزدیک تراز فرمی) از اوربیتال f اتم های سریم و p اتم های اکسیژن ناشی میشود. بنظر می رسد که حالت f اتم سریم سهم موثرتری در کمینه نوار رسانش دارد که منجر به تشکیل گاف نواری بین این حالت و حالت p اتم اکسیژن را شده است. در سایر نواحی نیز بنظر می رسد سهم اوربیتال های $2p$ اتم اکسیژن و $3d$ و $4f$ اتم های سریم در چگالی حالت های کلی چندان قابل توجه نیستند. قله های موجود در محدوده ی انرژی 4 eV تا -5 eV سهم اوربیتال p اتم های اکسیژن بیشتر از اوربیتال $3d$ و $4f$ اتم های سریم است.

جاهایی که با یک چگالی حالت صفر مواجه می شویم، بدین معناست که هیچ حالتی در نوار انرژی برای اشغال شدن وجود ندارد. مقدار گاف نواری CeO_2 را می توان از نمودار چگالی حالت، نیز بدست آورد. گاف انرژی ایجاد شده بین نوار ظرفیت و رسانش از نمودار چگالی حالت‌های کلی نیز در حدود 2.56 eV می باشد که با مقداری که از روی ساختار نواری بدست آوردیم برابر است.



شکل (۳-۶): نمودار چگالی حالت‌های کلی سربیم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

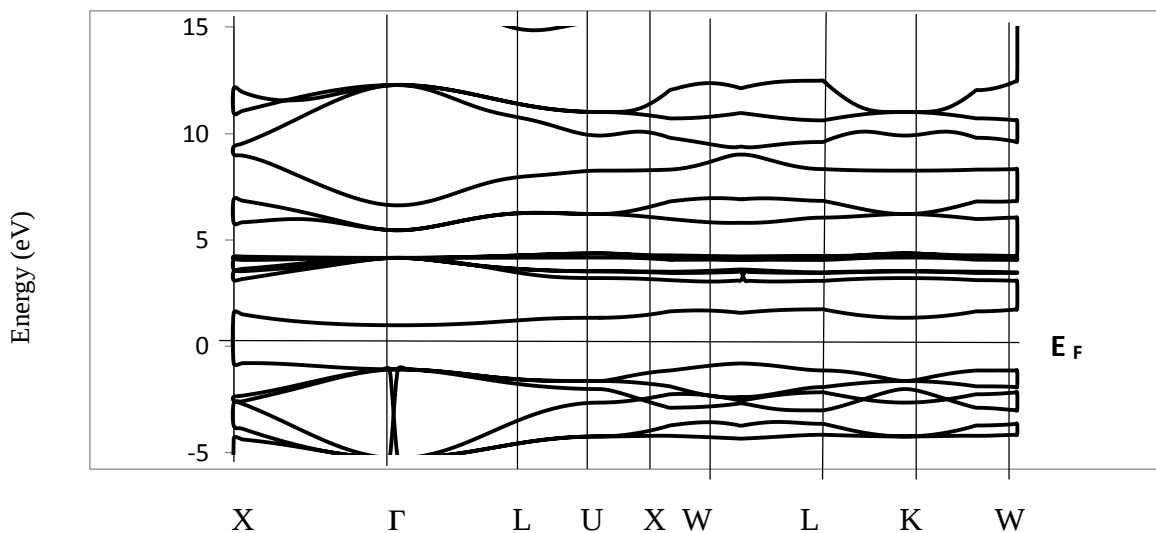


شکل (۳-۷): نمودار چگالی حالت جزئی سربیم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

۳-۶ بررسی ساختار الکترونی CeO_2 با استفاده از تقریب GGA

۳-۶-۱ ساختار نواری

در شکل (۳-۸) نمودار ساختار نواری CeO_2 که با استفاده از تقریب GGA نشان داده شده است. مقدار گاف نواری (غیر مستقیم) بدست آمده در این محاسبات در حدود $1/8 \text{ eV}$ بدست آمد که در توافق با مقادیر گزارش شده در کارهای تئوری است. مقایسه مقدار گاف نواری بدست آمده با مقادیر تجربی نشان می دهد که استفاده از تقریب GGA برای محاسبه ی گاف نواری CeO_2 مناسب نیست (جدول ۳-۴). بنابراین در اینجا وابستگی مقدار گاف انرژی محاسبه شده به تقریب استفاده شده در محاسبات آشکار می شود.



شکل (۳-۸) : نمودار ساختار نواری CeO_2 محاسبه شده در این کار با استفاده از تقریب GGA.

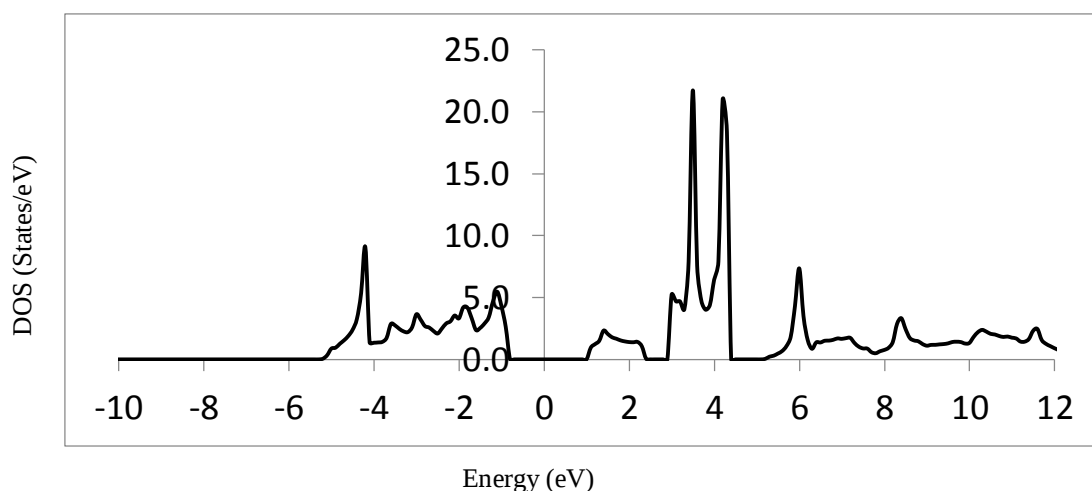
بررسی ساختار نواری اطلاعات مفیدی برای تحلیل رفتار اپتیکی ماده فراهم می کند. با مقایسه ی گاف نواری بدست آمده با استفاده از تقریب GGA با مقادیر تجربی و نظری گزارش شده توسط دیگران در جدول (۳-۴) به این نتیجه می رسیم که گاف نواری با استفاده از این تقریب نیز در توافق خوبی با مقدار تجربی نبود دلیل این موضوع وابستگی گاف انرژی به نوع شبه پتانسیل و تقریب بکار رفته در آن می باشد. ولی از لحاظ نظری در توافق خوبی با مقدار گزارش شده توسط دیگران است.

جدول (۳-۴) : مقایسه گاف نواری محاسبه شده با دیگران

گاف نواری گزارش شده (تجربی)	گاف نواری گزارش شده GGA	گاف نواری محاسبه شده GGA	تقریب
۳-۳/۵ [۳۴]	۲ [۳۳]	۱/۸	$E_g(\text{eV})$

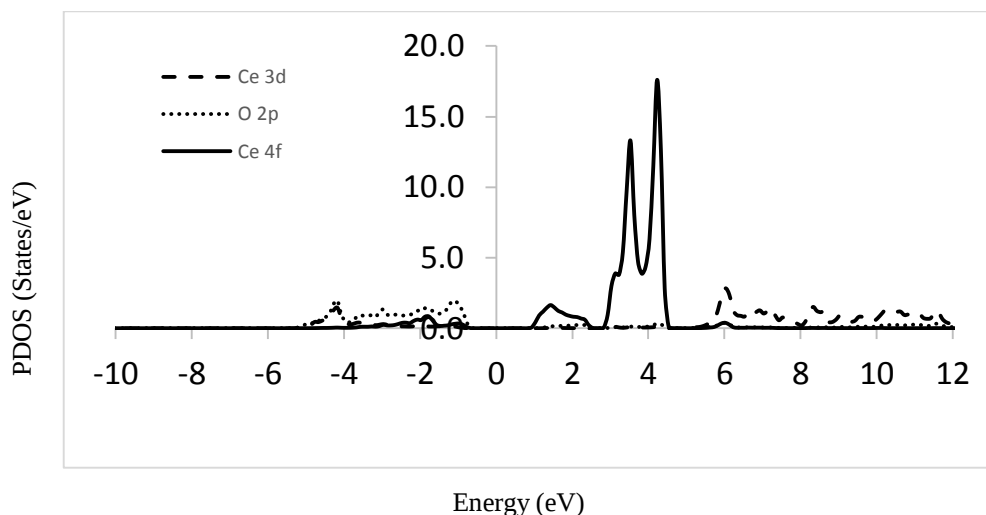
۳-۶-۲ چگالی حالت ها

نمودار چگالی حالت های کلی و جزئی محاسبه شده برای CeO_2 با استفاده از تقریب GGA در شکل های (۳-۹) و (۳-۱۰) نشان داده شده است. در این شکل ها در بازه هایی از انرژی تعداد زیادی قله داریم که به معنای بیشترین تعداد حالتها برای اشغال شدن است. همان طور که در شکل (۳-۹) نیز دیده می شود نوار رسانش و نوار ظرفیت با گافی در حدود $1/8 \text{ eV}$ از یکدیگر جدا شده اند.



شکل (۳-۹) نمودار چگالی حالت های CeO_2 با استفاده از تقریب GGA.

در بررسی چگالی حالت های جزئی همان طور که در شکل (۳-۱۰) مشاهده می شود اوربیتال های اتمی که در نزدیک تراز فرمی قرار دارند اوربیتال f اتم Ce و p اتم O می باشد که نقش مهمی در رسانندگی الکتریکی ایفا می کند. مقایسه چگالی حالت های جزئی مربوط به اوربیتال های اتم های سریم و اکسیژن نشان می دهد که سهم مربوط به اوربیتال f اتم سریم در محدوده ی انرژی بالای تراز فرمی، 5 eV نقش عمده در چگالی حالت های کل ترکیب CeO_2 ایفا می کنند.



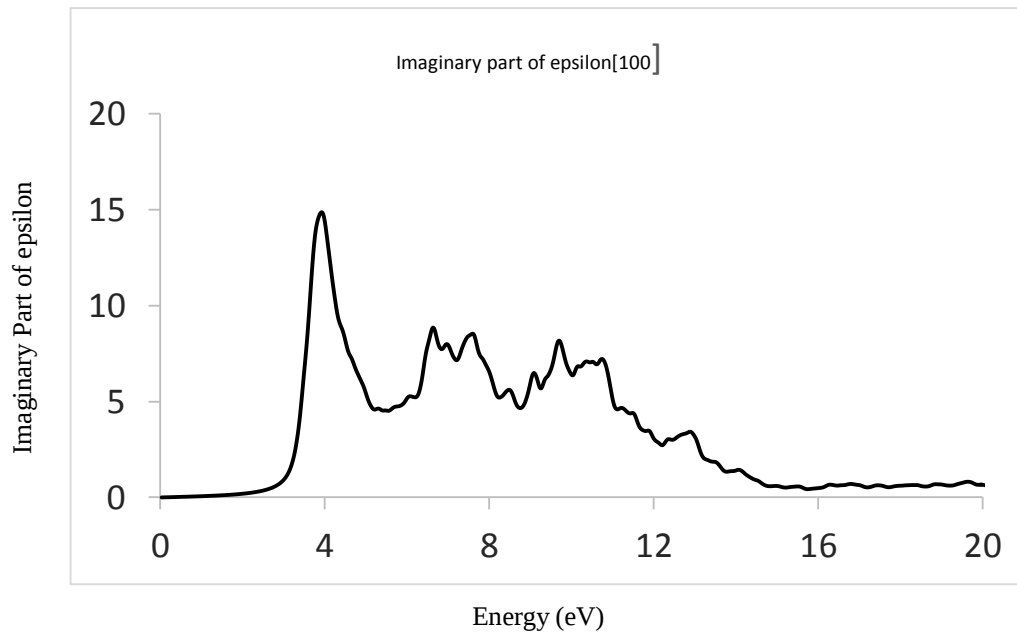
شکل (۳-۱۰): نمودارهای چگالی حالت جزئی سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA.

۳-۷ بررسی خواص اپتیکی نیمرسانای CeO_2 با استفاده از تقریب LDA

۳-۷-۱ تابع دی الکتریک

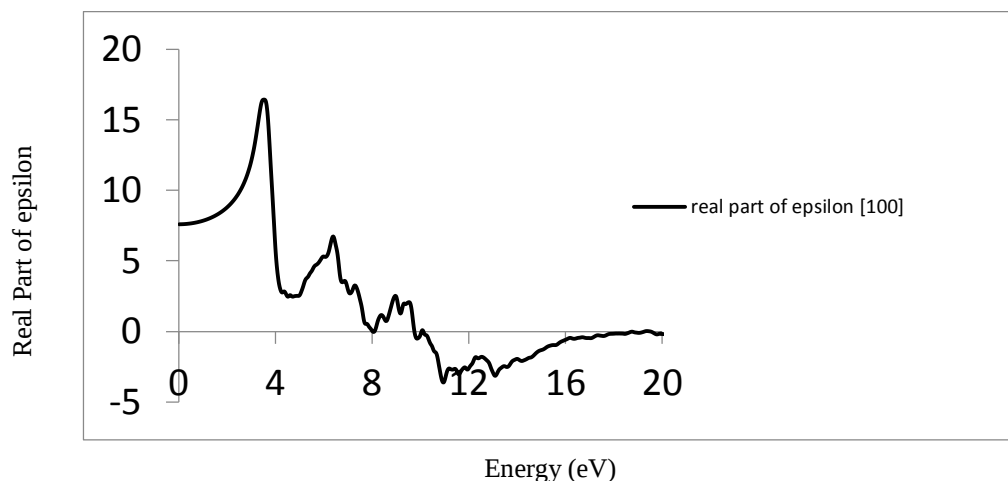
رفتار الکتریکی هر ماده با تابع دی الکتریک آن مشخص می شود. بعبارت دیگر تابع دی الکتریک پاسخ ماده به میدان الکترومغناطیسی ایجاد شده است. در این کار رفتار قسمت حقیقی $(\epsilon_1(\omega))$ و موهومی $(\epsilon_2(\omega))$ تابع دی الکتریک سریم اکساید در راستای [۱۰۰] بررسی شد. علت صرف نظر از دو راستای دیگر، ساختار مکعبی سریم اکساید می باشد $(a=b=c)$. این ویژگی باعث می شود رفتار بلور در سه راستا همسانگرد باشد. بخش موهومی تابع دی الکتریک مربوط به اختلال وابسته به زمان برای حالت های الکترونی در وضعیت پایه می باشد که یک شاخص موثر برای توصیف برهمکنش الکترون ها با فوتون ها است. نمودار مربوط به بخش موهومی تابع دی الکتریک بر حسب انرژی در شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است. همان طور که در این شکل دیده می شود اولین منطقه شروع افزایش $\epsilon_2(\omega)$ در حدود انرژی های منطبق با گاف نواری CeO_2 می باشد. همچنین انرژی های وابسته به قله های مشاهده شده در نمودار $\epsilon_2(\omega)$ متناظر با انرژی فوتون های جذب شده می باشد. این قله ها نشان دهنده ی گذارهای اپتیکی مجاز بین ترازهای اشغال شده در نوار ظرفیت و ترازهای خالی در نوار رسانش است..

اولین قله در نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک در انرژی حدود 4 eV قرار دارد که با توجه به چگالی حالت‌های جزئی بررسی شده نشان دهنده ی اولین گذار ناشی از حالت‌های $\text{O-}2p$ و $\text{Ce-}4f$ می باشد.



شکل (۳-۱۱) : نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک CeO_2 محاسبه شده با استفاده از تقریب LDA.

نمودار مربوط به قسمت حقیقی تابع دی الکتریک ($\epsilon_1(\omega)$) در شکل (۳-۱۲) نشان داده شده است. مقدار بخش حقیقی تابع دی الکتریک در انرژی صفر معرف ثابت دی الکتریک استاتیک می باشد. بررسی رفتار قسمت حقیقی تابع دی الکتریک نشان می دهد که مقادیر ($\epsilon_1(\omega)$) سریم اکساید در حدود انرژی 16 eV منفی می شود. فرکانسی که به ازای آن رفتار تابع دی الکتریک از مقدار مثبت به مقدار منفی تغییر وضعیت می دهد فرکانس پلاسمایی ω_p نامیده می شود. به ازای مقادیر مثبت ($\epsilon_1(\omega)$) ماده رفتار تابع دی الکتریکی و به ازای مقادیر منفی رفتار فلزی از خود نشان می دهد. قسمت حقیقی تابع دی الکتریک، قله ی بزرگی در انرژی حدود 4 eV دارد. در محدوده ی قله این تابع ترازها مانع عبور امواج الکترومغناطیسی شده و آن را جذب می کند.



شکل (۳-۱۲): نمودار قسمت حقیقی تابع دی الکتریک سربیم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

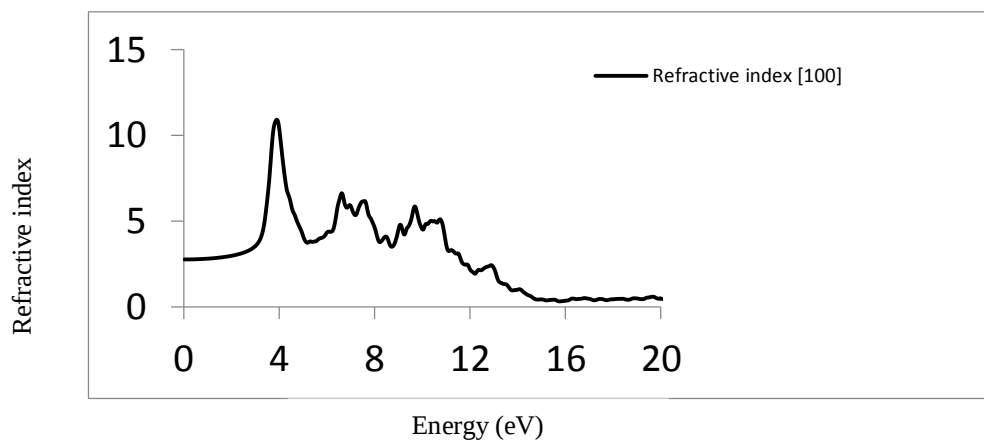
۳-۷-۲ ضریب شکست و ضریب خاموشی

نمودارهای ضرایب شکست و خاموشی محاسبه شده برای CeO_2 در شکل های (۳-۱۳) و (۳-۱۴) نشان داده شده اند. با استفاده از بررسی رفتار ضرایب شکست CeO_2 مقدار ضریب شکست استاتیک (ضریب شکست در انرژی صفر) این نمونه 2.75 eV بدست آمد. در نواحی که ضریب شکست با افزایش انرژی افزایش یابد، ماده شفاف بوده و پاشندگی بهنجار داریم. در نواحی که نمودار ضریب شکست نزولی است جذب اتفاق افتاده و پاشندگی نا هنجار خواهیم داشت. در نمودار ضریب خاموشی، قله ها نشانگر بیشترین میزان پاشندگی فوتون در انرژی مورد نظر می باشد. اگر موج الکترومغناطیسی به سادگی در ماده نفوذ کند ضریب خاموشی کوچک و اگر به سختی عبور کند ضریب خاموشی بزرگ وجود خواهد داشت. در این نمودار در انرژی های حدود 4 eV , 8 eV و 10 eV نیز شاهد حضور قله های اصلی هستیم. که می تواند ناشی از گذار بین نواری از حالت اشغال شده زیر تراز فرمی به حالت اشغال نشده در نوار رسانش باشد. در نمودار ضریب شکست مشاهده می گردد که مقادیر ضرایب شکست و خاموشی در انرژی های بیشتر از 15 eV کوچک است که علت آن جذب فوتون های پراثری بوده و بنابراین در این انرژی ها CeO_2 مات خواهد بود. در جدول (۳-۵) نتایج بدست آمده در این کار با نتایج گزارش

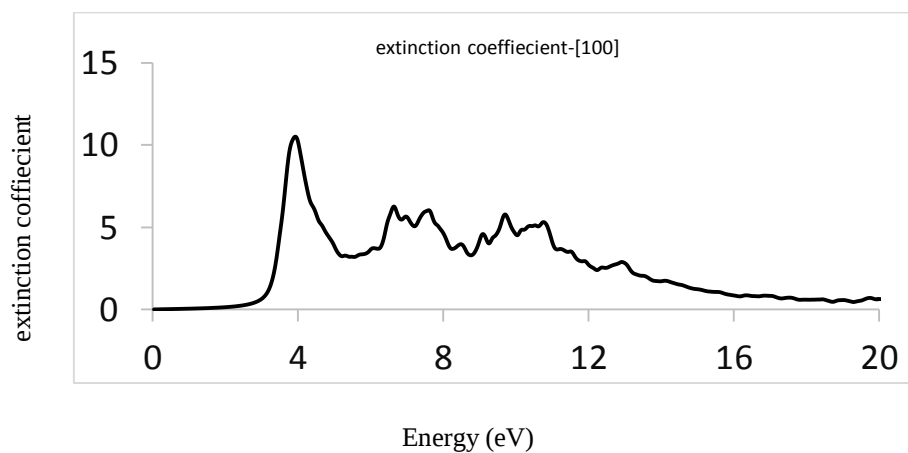
شده توسط دیگران جهت مقایسه ارائه شده است. نتایج بدست آمده در این بررسی با گزارش های ارائه شده در توافق است [۳۶-۳۹].

جدول (۳-۵) : مقایسه ضریب دی الکتریک و ضریب شکست استاتیک سریم اکساید در این کار و کار دیگران

نتیجه کار دیگران	نتیجه در این کار	پارامتر
$5[37], 7/5[36]$	$7/62$	$\epsilon(\omega=0)$
$2/7[39], 2/18[38]$	۳	$n(\omega=0)$



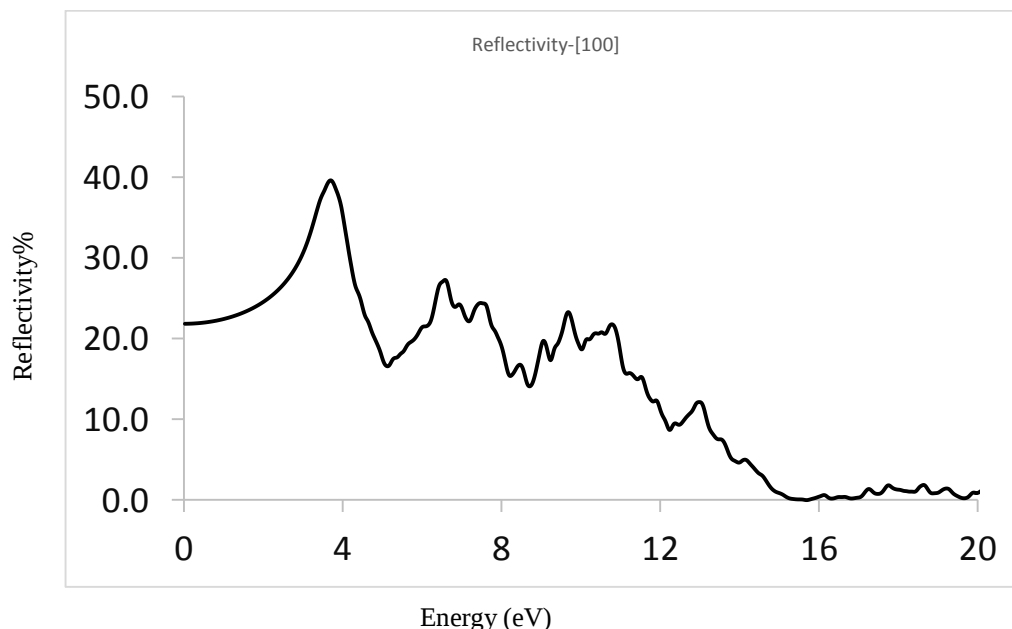
شکل (۳-۱۳) : نمودار ضریب شکست سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.



شکل (۳-۱۴) : نمودار ضریب خاموشی سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

۳-۷-۳ طیف بازتابندگی

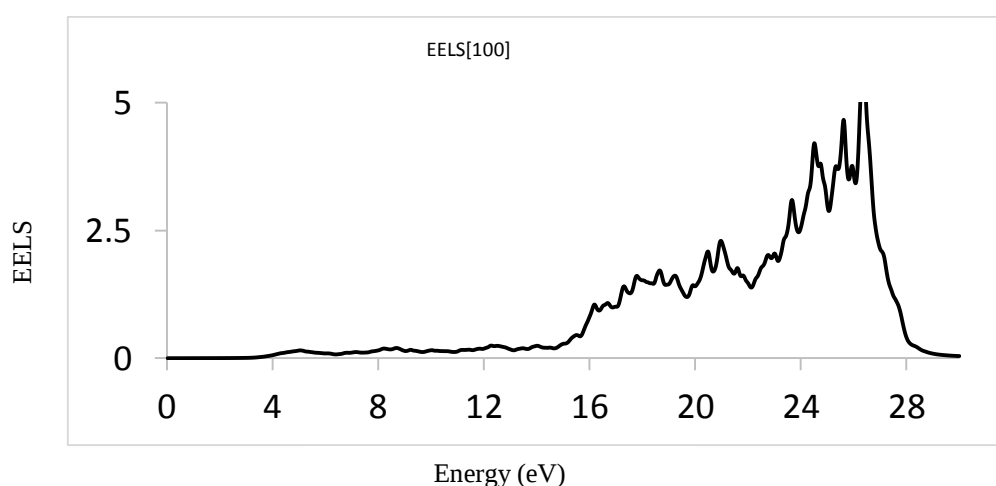
در برخورد موج الکترومغناطیسی با ماده بخشی از فوتون های فرودی جذب و بخشی نیز بازتاب می شوند. میزان بازتابندگی به ضرائب شکست و خاموشی CeO_2 بستگی دارد. رفتار طیف بازتابندگی اپتیکی محاسبه شده در شکل (۳-۱۵) نشان داده شده است. در این نمودار قله ها نمایانگر بیشترین میزان بازتابندگی و دره ها نمایانگر بیشترین جذب می باشد. همان طور که در این شکل مشاهده می شود مقدار بازتابندگی در حدود انرژی 4 eV به بیشینه مقدار خود می رسد، و پس از آن کاهش می یابد. بیشترین افت در انرژی حدود 15 eV اتفاق می افتد. اولین کمینه ها در نمودار بازتابندگی به گذارهای درون نواری بین ترازهای O-2p (زیر تراز فرمی) و Ce-4f (بالای تراز فرمی) مربوط می باشد. طیف بازتابندگی محاسبه شده در این کار در توافق با کارهای گزارش شده توسط دیگران است [۴۰].



شکل (۳-۱۵) : نمودار ضریب بازتابندگی سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA .

۳-۷-۴ اتلاف انرژی

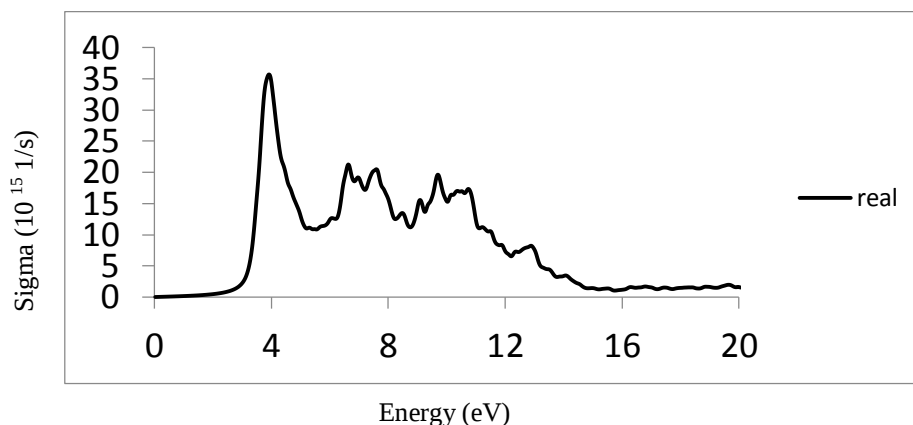
بمنظور بررسی بیشتر خواص اپتیکی این ترکیب تابع اتلاف انرژی (EELS) که یکی از مهمترین کمیت ها بمنظور بررسی خواص ماکروسکوپی و میکروسکوپی جامدات می باشد محاسبه و در شکل (۳-۱۶) نشان داده شده است. در نمودار اتلاف انرژی بیشینه قله مربوط به انرژی حدود ۲۵ eV رخ می دهد که به این انرژی که به ازای آن قسمت حقیقی تابع دی الکتریک منفی می شود انرژی پلاسمون حجمی گفته می شود. این قله بیانگر برانگیختگی های حجمی چگالی بار الکترونی در بلور است.



شکل (۳-۱۶): نمودار اتلاف انرژی سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

۳-۷-۵ رسانندگی اپتیکی

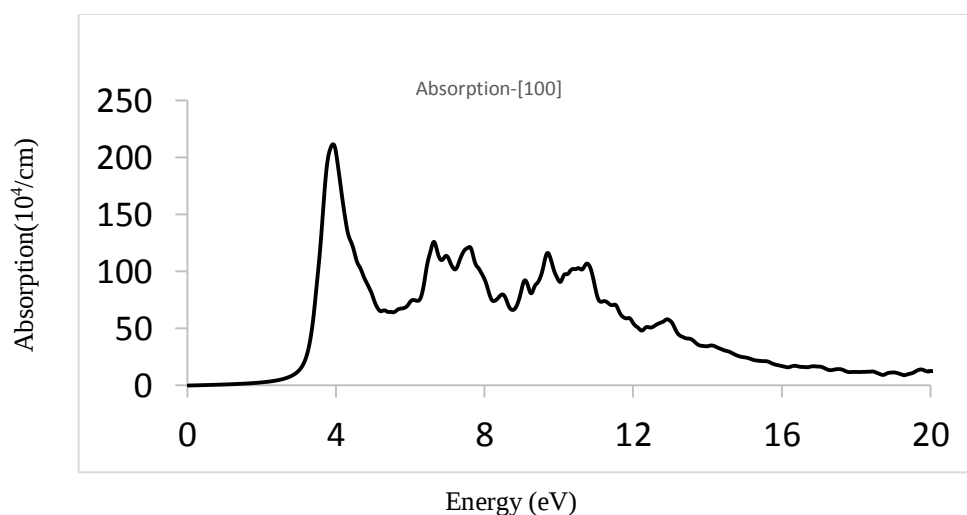
نمودار طیف رسانندگی اپتیکی بر حسب انرژی در شکل (۳-۱۷) نمایش داده شده است. در این نمودار قله ها نشان دهنده ی بیشینه جریان رسانشی الکترون ها می باشند. قله های موجود در نمودار رسانندگی اپتیکی با قله های موجود در نمودار ضریب خاموشی و تابع دی الکتریک همخوانی دارد. همچنین ترتیب گذارهای بین نواری مربوط به این قله ها متناظر با ترتیب گذارهای بین نواری در نمودارهای جذب، ضریب خاموشی و بخش موهومی تابع دی الکتریک است. بیشترین میزان رسانندگی توسط الکترون ها در حدود انرژی ۴ eV رخ می دهد. این قله به سبب گذار الکترون ها از تراز اشغال شده زیر تراز فرمی به اولین ترازهای اشغال نشده در نوار رسانش ناشی می شود.



شکل (۳-۱۷) : نمودار رسانندگی اپتیکی سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

۳-۷-۶ جذب اپتیکی

در شکل (۳-۱۸) نمودار طیف جذب سریم اکساید محاسبه شده با استفاده از تقریب LDA نشان داده شده است. این نمودار نشان می دهد که جذب اپتیکی از محدوده ی گاف نواری آغاز و تا انرژی حدود ۴eV به بیشینه مقدار خود می رسد. با افزایش انرژی میزان جذب کاهش می یابد. قله های مشاهده شده در این نمودار متناظر با قله های مشاهده شده در نمودار موهومی تابع دی الکتریک می باشد. این بررسی نشان داد که تفاوتی بین نمودارهای جذب در راستاهای دیگر وجود ندارد، یعنی جذب فوتون برای انجام گذار بین ترازهای مختلف انرژی بصورت همسانگرد رخ می دهد.

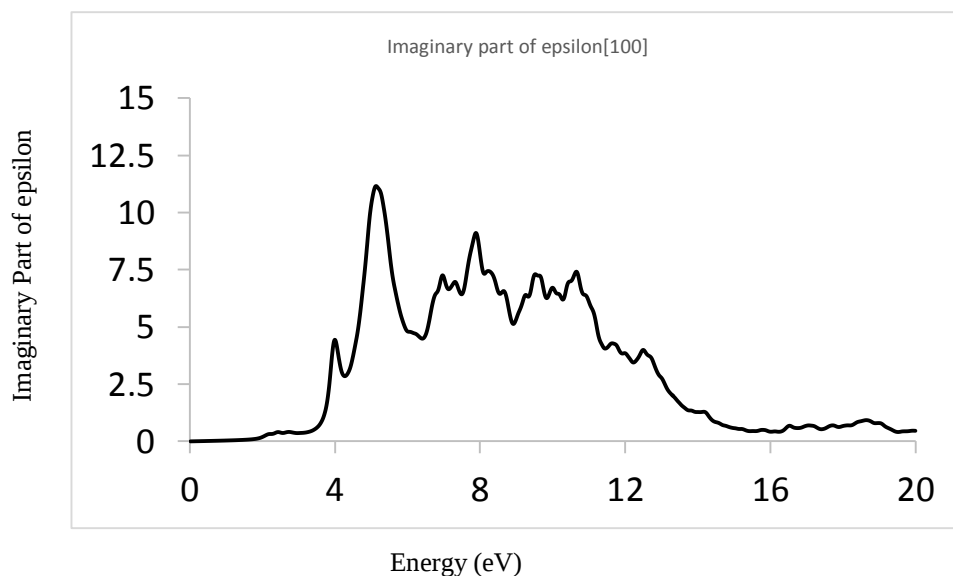


شکل (۳-۱۸) : نمودار ضریب جذب سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

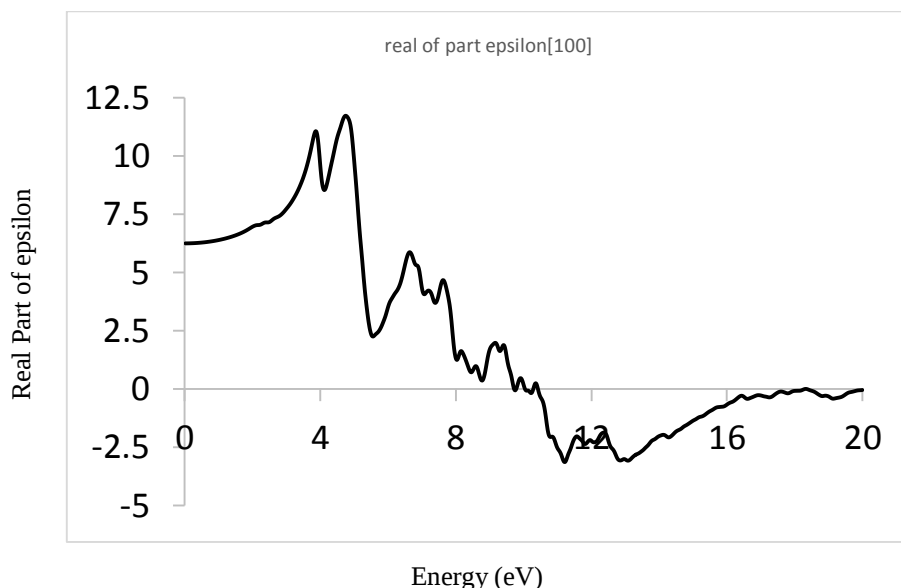
۸-۳ بررسی کمیت های اپتیکی با استفاده از تقریب GGA

۱-۸-۳ تابع دی الکتریک

در شکل (۳-۱۹)، (۳-۲۰) تغییرات تابع دی الکتریک برای هر دوی بخش موهومی و حقیقی در محدوده انرژی ۰ تا ۲۰ eV نشان داده شده است. مقدار حقیقی تابع دی الکتریک به ازای انرژی صفر را (ثابت دی الکتریک استاتیک) می نامند، که برای سرب اکساید با استفاده از تقریب GGA حدود ۶/۲۸ eV بدست آمد. قسمت حقیقی تابع دی الکتریک با افزایش انرژی از محدوده ی انرژی بزرگتر از ۱۰ eV منفی می شود. همان طور که قبلا اشاره شد هنگامی که قسمت حقیقی تابع دی الکتریک منفی می شود ماده رفتار فلزی از خود نشان می دهد و در مقابل نور فرودی کدر خواهد بود. در قسمت موهومی تابع دی الکتریک اولین قله مشاهده شده مربوط به انرژی حدود ۴/۲۷ eV می باشد که نشان دهنده ی گذار از نوار ظرفیت به نوار رسانش است. گذارهای اپتیکی بین ترازهای انرژی اوربیتال های $Ce:4f$ و $O:2p$ نقش مهمی در خواص اپتیکی CeO_2 ایفا می کنند.



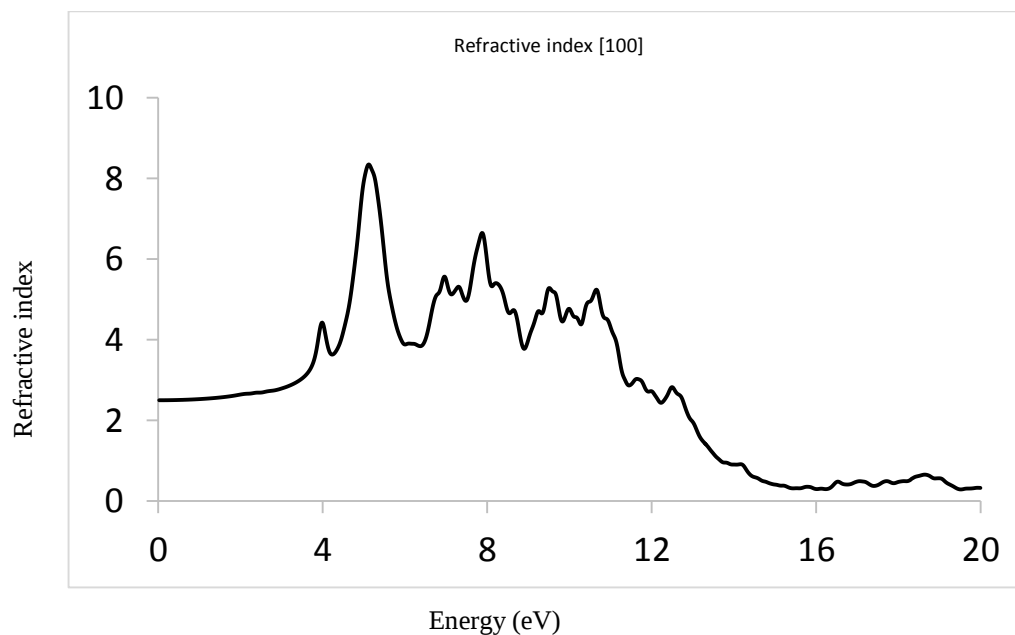
شکل (۳-۱۹) : نمودار تابع دی الکتریک سهم موهومی سرب اکساید با استفاده از تقریب GGA .



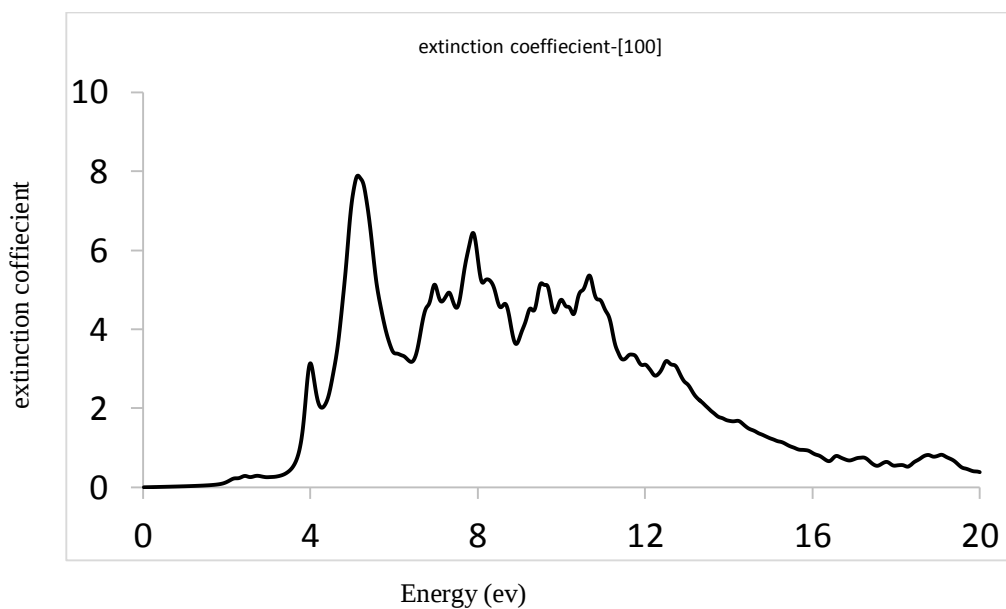
شکل (۳-۲۰) : نمودار تابع دی الکتریک سهم حقیقی سرب اکساید با استفاده از تقریب GGA.

۳-۸-۲ ضریب شکست و ضریب خاموشی

همانطور که قبلاً اشاره کردیم نحوه و میزان انتشار امواج الکترومغناطیسی به ضرایب شکست و خاموشی بستگی دارد. نمودارهای ضریب شکست و ضریب خاموشی که با استفاده از تقریب GGA محاسبه شده اند در شکل (۳-۲۱) و (۳-۲۲) نشان داده شده است. مقدار ضریب شکست استاتیک در این کار حدود $2/\epsilon \text{ eV}$ بدست آمد. در نمودار ضریب شکست در نواحی که حضور قله، بیشترین میزان جذب فوتون وجود دارد. همچنین در نمودار ضریب خاموشی بیشترین میزان پاشندگی فوتون در انرژی حدود 5 eV رخ می دهد. همان طور که در شکل (۳-۲۲) مشاهده میشود با افزایش انرژی مقدار ضریب خاموشی کاهش می یابد که علت آن می تواند برهمکنش ضعیف بین الکترون های رسانشی و فوتون های فرودی باشد. این وضعیت در نمودار ضریب شکست هم مشاهده می شود. در انرژی های زیاد به علت برهمکنش ضعیف فوتون و الکترون ضریب جذب به حداقل مقدار خود می رسد.



شکل (۳-۲۱): نمودار ضریب شکست سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA.

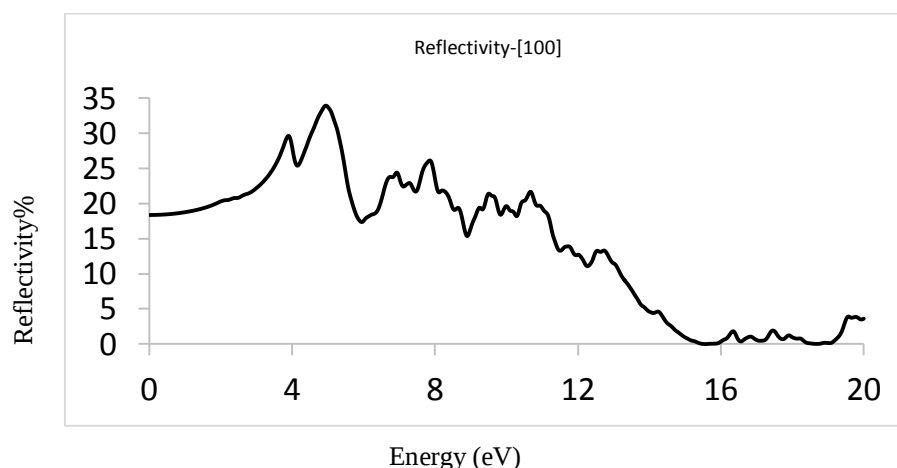


شکل (۳-۲۲): نمودار ضریب خاموشی سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA.

۳-۸-۳ بازتابندگی

در شکل (۳-۲۳) نمودار بازتابندگی اپتیکی CeO_2 با استفاده از تقریب GGA نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل دیده می شود در محدوده انرژی ۰ تا ۴ eV شاهد یک روند افزایشی تا در

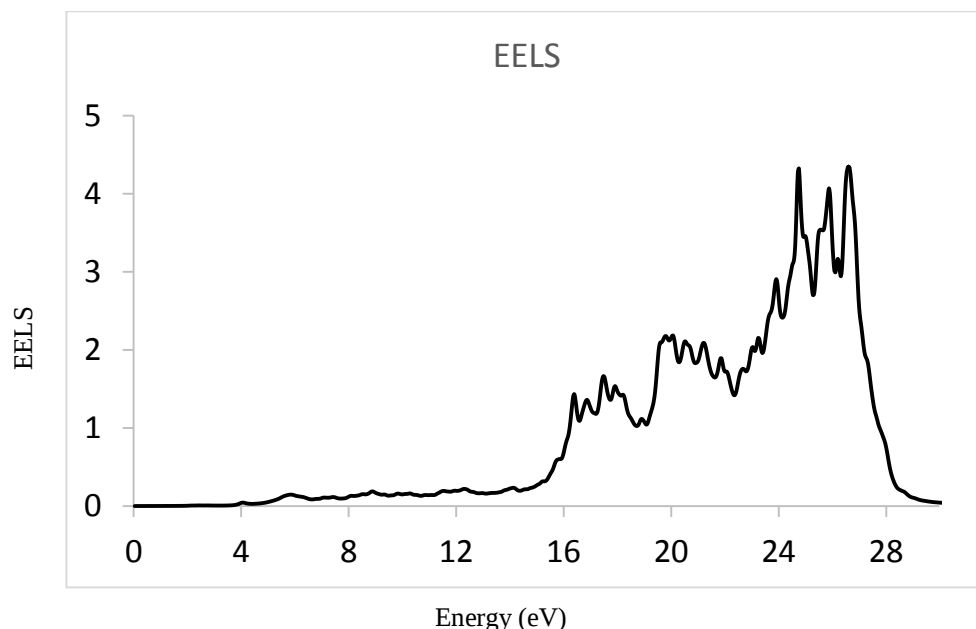
بازتابندگی هستیم. این روند افزایشی نشان می دهد که در این بازه ی انرژی میزان پرتوهای بازتاب شده به علت برهمکنش ضعیف تر الکترون های رسانشی و فوتون های فرودی ضعیف است. با افزایش انرژی تا ۱۵ eV شاهد یک روند کلی در کاهش میزان بازتاب هستیم. با افزایش انرژی بیشتر از ۱۵ eV میزان بازتاب به حداقل ممکن کاهش می یابد.



شکل (۳-۲۳) : نمودار ضریب بازتابندگی سرب اکساید با استفاده از تقریب GGA .

۳-۸-۴ اتلاف انرژی

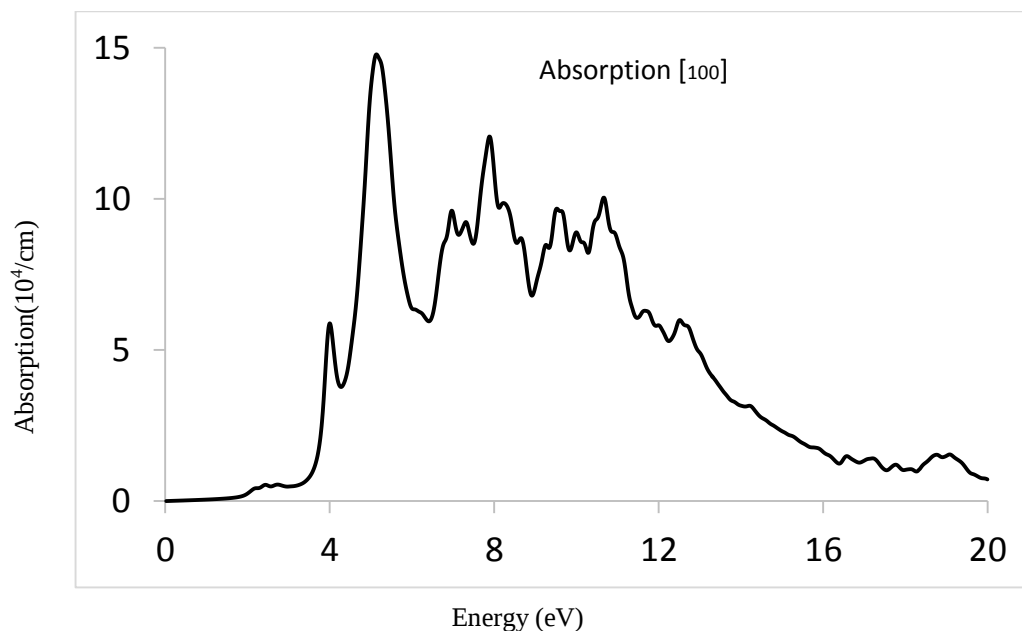
در نمودار اتلاف انرژی محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA شکل (۳-۲۴) بیشینه قله ها در انرژی حدود ۲۰ eV اتفاق می افتد. انرژی که به ازای آن نمودار اتلاف انرژی بیشینه شود و سهم حقیقی تابع دی الکتریک منفی شود انرژی پلاسمون حجمی نامیده می شود. قله های پلاسمونی در طیف اتلاف، در مکان هایی واقع می شوند که دامنه های هر دو تابع $\epsilon_1(\omega)$ و $\epsilon_2(\omega)$ در آن انرژی ها، کوچک است.



شکل (۳-۲۴) : نمودار اتلاف انرژی سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA.

۳-۸-۵ جذب اپتیکی

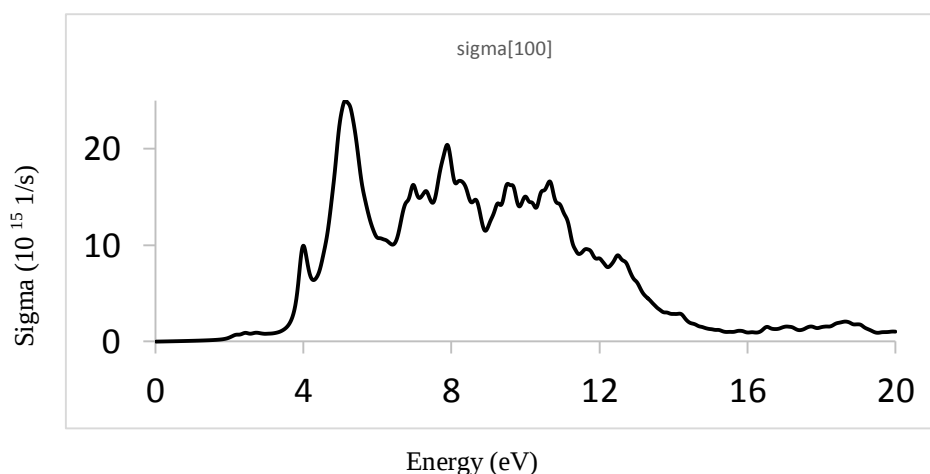
در شکل (۳-۲۵) منحنی ضریب جذب CeO_2 محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA, نشان داده شده است. محدوده ی گاف اپتیکی بدست آمده در توافق خوبی با مقدار گاف نواری در قسمت محاسبه ساختار الکترونی می باشد. همان طور که در این شکل دیده می شود در طیف جذب در انرژی های حدود 6 eV , 4 eV , 10 eV , 12 eV شاهد حضور قله ها هستیم. این قله ها نشان دهنده ی گذارهای الکترونی از تراز اشغال نشده نوار ظرفیت به تراز اشغال شده ی نوار رسانش می باشند، این قله ها متناظر با موقعیت انرژی قله های مشاهده شده در نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک و ضریب خاموشی و رسانندگی اپتیکی است. در نقاطی که ضریب جذب به بیشینه مقدار خود می رسد انتظار می رود که ضریب بازتاب کمینه شود زیرا پرتوهای فرودی جذب شده بازتاب نمی شوند بدلیل برهمکنش قوی بین الکترون های رسانش و فوتون های فرودی در لبه ی جذب بیشترین میزان جذب در انرژی 5 eV رخ می دهد که مقدار آن برابر با $14/5\text{ eV}$ می باشد.



شکل (۳-۲۵): نمودار ضریب جذب سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA.

۳-۸-۶ رسانندگی اپتیکی

نمودار ضریب رسانندگی سریم اکساید بر حسب انرژی در شکل (۳-۲۶) نشان داده شده است همانطور که گفته شد مفهوم رسانندگی اپتیکی همان جریان رسانی الکترون ها می باشد. بنابراین در نقاطی که شاهد بیشینه قله هستیم بیشترین میزان رسانی الکترون ها وجود خواهد داشت. طبق نمودار محاسبه شده قله های موجود در این نمودار با قله های موج در جذب اپتیکی در توافق خوبی می باشد.



شکل (۳-۲۶): نمودار ضریب رسانندگی سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA.

۳-۹ نتیجه گیری

در این کار ساختار الکترونی و خواص اپتیکی CeO_2 با استفاده از نظریه ی تابعی چگالی بررسی شد. محاسبات مربوط به بررسی چگالی حالت ها و ساختار نواری نشان دادند که گاف نواری نمونه از نوع غیرمستقیم است. در تقریب LDA این مقدار برابر 2.54 eV و در تقریب GGA برابر 1.8 eV بدست آمد. مقدار گاف در هر دو تقریب در توافق خوبی با مقادیر تئوری گزارش شده هستند ولی از نظر تجربی مقدار گاف نواری بدست آمده در تقریب LDA با مقدار تجربی گزارش شده در توافق بسیار بهتری است. همچنین خواص اپتیکی نمونه شامل ثابت دی الکتریک، ضریب خاموشی، رسانندگی اپتیکی، اتلاف انرژی و بازتابندگی با استفاده از دو تقریب محاسبه و بررسی شدند. ثابت دی الکتریک استاتیک در تقریب LDA برابر 7.62 eV و در تقریب GGA برابر 6.28 eV بدست آمد. بررسی طیف رسانندگی نشان می دهد که میزان رسانندگی در تقریب LDA در انرژی حدود 4 eV و در تقریب GGA در انرژی حدود 5 eV رخ می دهد که در توافق خوبی با مقادیر نظری گزارش شده است. بیشترین میزان اتلاف در تقریب LDA در حدود انرژی 25 eV و در تقریب GGA در انرژی حدود 20 eV رخ می دهد که به ازای این مقدار انرژی سهم حقیقی تابع دی الکتریک منفی می شود.

فصل چهارم

بررسی خواص الکترونی

و

پیشگی نانو صفحات سریم اکساید

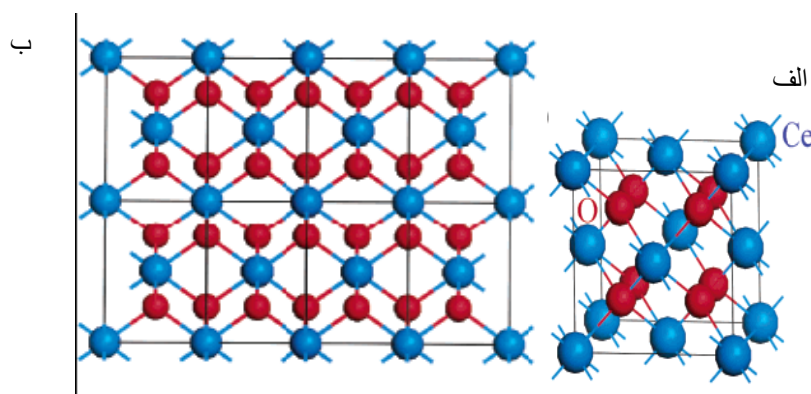
درسال های اخیر پژوهش های گسترده ای در زمینه ی نانو ساختارها انجام شده است. بخصوص با کوچکتر شدن اجزای تشکیل دهنده ی قطعات الکترونیکی، بررسی نانو ساختارها اهمیت زیادی در زمینه ی علوم و صنعت پیدا کرده است. واژه ی نانو از لغت یونانی به معنی قد کوتاه گرفته شده است. که معادل لاتین آن دوارف است^{۲۵}. این پسوند در علم مقیاس ها به معنی یک میلیارد است. بنابراین یک نانومتر، ده مرتبه بزرگتر از قطر اتم هیدورژن می باشد. تولید کارآمد مواد و سیستم ها در مقیاس نانو و همچنین بهره برداری از خواص و پدیده های نوظهوری است که در مقیاس نانومتری توسعه یافتند. امروزه این واژه برای توضیح جامع تمامی فعالیت های انجام شده در ابعاد اتمی و مولکولی که کاربردی در دنیای حقیقی داشته باشند بکار می رود. در حال حاضر علوم بدون کمک گرفتن از فناوری نانو، قدرت جوابگویی به نیازهای روز افزون بشر را ندارند. مطالعه و تحقیق در مورد نانو ذرات به این دلیل که فرصتی برای درک خواص فیزیکی مواد با ابعاد کاهش یافته و همچنین مطالعه خواص سطوح بشمار می آید، از موضوعات جالب و مورد علاقه محققان از دو دهه ی پیش تاکنون بوده است [۴۱]. مهمترین ویژگی نانو ذرات، تابع اندازه بودن خواص آن هاست. هنگامی که اندازه ی ذرات به یک مقدار بحرانی برسد خواص نظیر ترمودینامیکی، مغناطیسی، مکانیکی، ساختاری، اپتیکی و الکتریکی آن دچار تغییر می شود، بنابراین خواص فیزیکی این نانو ساختارها، بویژه خواص الکترونی و اپتیکی آن ها، به رفتار و حالت های الکترونی آن ها بستگی دارد. از آن جا که وابستگی خواص اپتیکی و الکترونی این نانو ساختارها از دو دهه ی پیش مورد توجه محققان بوده است، نانو ساختارها را کاندیدای کاربرد در فوتو کاتالیست ها، حسگرها، قطعات اپتو الکترونیک و سلول های خورشیدی کرده است [۴۲]. یکی از امتیازات استفاده از نانو ساختارها به عنوان کاتالیزور حساس بودن نسبت به نور می باشد که می توان از آن بعنوان فوتو کاتالیزور استفاده کرد. ما در این فصل به بررسی نتایج حاصل از ساختار الکترونی و اپتیکی نانو صفحه (۱۱۰)، CeO_2 (۰۰۱)، می پردازیم. هدف از انتخاب این دو صفحه این است که نسبت به

²⁵ Dwarf

سطوح دیگر پایدار تر هستند [۴۳-۴۶]. در این محاسبات هم از روش شبه پتانسیل فوق نرم استفاده شد. محاسبات با استفاده از نرم افزار کوانتوم اسپرسو و تقریب های LDA, GGA, انجام شد. هدف از اینکه نانو صفحه را انتخاب کردیم، پیش آمدن این سوال در ذهن است که آیا آرایش هندسی و پایداری ذرات با وارد کردن خلاء نسبت به حالت حجمی تغییر میکند؟ آیا خواص اپتیکی و الکترونی مانند گاف اپتیکی، گاف نواری نسبت به حالت کپه ای افزایش می یابد یا خیر .

۲-۴ تعیین پارامترهای ورودی صفحه (۱۱۰)

همان طور که در فصل سوم اشاره گردید سریم اکساید در حالت بالک دارای ساختار مکعبی و ثابت شبکه تجربی $a = 5/411 \text{ \AA}$ می باشد. برای ایجاد نانو صفحه (۱۱۰) CeO_2 با استفاده از نرم افزار VNL سریم اکساید را در راستای $\langle 110 \rangle$ برش دادیم. بعد از برش دادن صفحات، سریم اکساید دیگر دارای ساختار مکعبی نخواهد بود زیرا بردار شبکه های آن $a=c=3/82615$, $b=5/411 \text{ \AA}$ و $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ می باشد [۴۷]. برای ایجاد یک نانوصفحه، در راستای بردار شبکه C خلاء به اندازه $15 \text{ \AA}$ وارد گردید. یعنی $a=3/82615 \text{ \AA}$, $b=5/411 \text{ \AA}$ و $C=18/82615 \text{ \AA}$. برای ساختار نانو صفحه $\langle 110 \rangle$ که ساختار راست گوشه خواهد داشت، در نظر گرفته شد. سلول واحد سریم اکساید در فاز راست گوشه در شکل (۱-۴) نشان داده شده است. همچنین موقعیت اتم های نانو صفحه (۱۱۰) در جدول (۱-۴) گزارش شده است. موقعیت اتم ها نیز با استفاده از نرم افزار VNL بدست آمده است.



شکل (۱-۴): سلول واحد سریم اکساید در فاز مکعبی (الف) سلول واحد بلور سریم اکساید در فاز راست گوشه (ب) [۴۷]

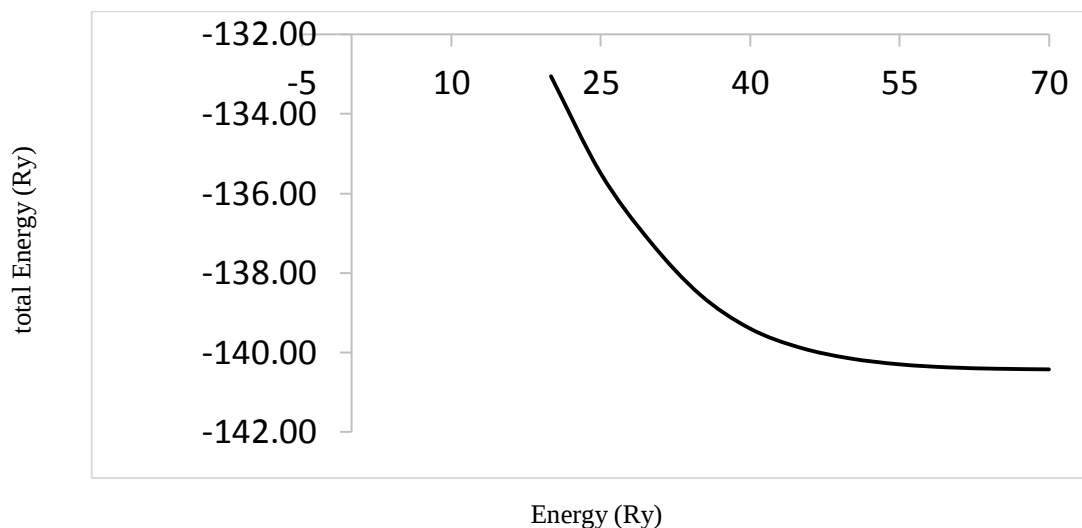
جدول (۴-۱) : موقعیت اتم های CeO_2 در فاز راست گوشه

نام اتم	X	Y	Y
O	۰	۰/۲۵	۰/۵
Ce	۰/۵	۰/۵	۰/۵
O	۰	۰/۷۵	۰/۵
Ce	۰	۰	۱
O	۰/۵	۰/۲۵	۱
O	۰/۵	۰/۷۵	۱

۴-۳ تعیین پارامترهای ورودی مورد نیاز برای انجام محاسبات

۴-۳-۱ بهینه سازی انرژی قطع

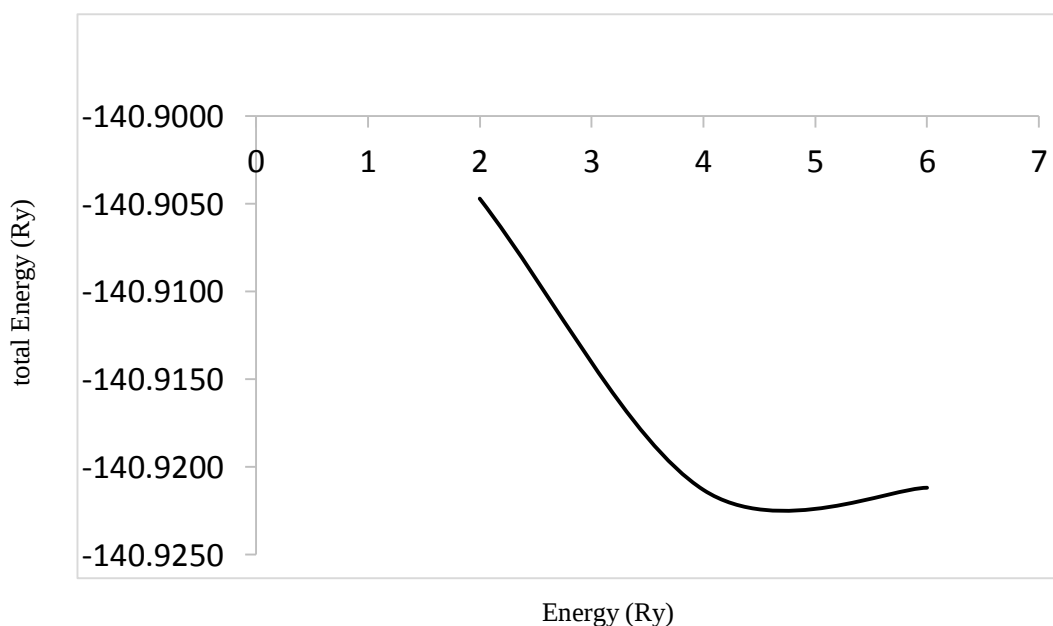
اولین گام بعد از انتخاب شبه پتانسیل مناسب، بهینه کردن انرژی قطع می باشد. هدف ما از بهینه کردن انرژی قطع کاهش یافتن حجم محاسبات و محدود شدن تعداد توابع پایه می باشد. بمنظور یافتن انرژی قطع، ابتدا به ازای یک نقطه k معین، محاسبات خودسازگار برای انرژی های قطع متفاوت انجام می گیرد و میزان همگرایی انرژی کل هر یاخته برحسب انرژی قطع بررسی می شود. مقدار انرژی قطع برای انجام محاسبات در این کار 65 Ry بدست آمد و انرژی قطع برای محاسبه چگالی بار الکترونی 650 Ry محاسبه شد. در شکل (۴-۲) انرژی قطع بر حسب انرژی کل رسم شده است.



شکل (۲-۴): نمودار انرژی قطع سریم اکساید برحسب انرژی کل

۲-۳-۴ بهینه سازی تعداد نقاط k در منطقه ی اول بریلوئن

بعد از بهینه کردن انرژی قطع، گام آخر بهینه سازی تعداد نقاط k در هر راستا در فضای وارون بمنظور مش بندی این ناحیه است. برای بهینه کردن تعداد نقاط k به ازای یک انرژی قطع بهینه، تعداد نقاط k را افزایش داده و میزان همگرایی را بدست می آوریم. تعداد نقاط k بهینه شده برای CeO_2 در این کار $1 \times 4 \times 4$ بدست آمد. (شکل ۳-۴).



شکل (۳-۴): نمودار تعداد نقاط بهینه شده سریم اکساید برحسب انرژی کل

۳-۳-۴ محاسبه ثابت شبکه بهینه شده

کمیت بعدی که برای تایید مناسب بودن شبه پتانسیل نیاز می باشد که انجام شود و برای کمیت های فیزیکی دیگر مورد نیاز در این کار ضروری است، ثابت شبکه بهینه شده می باشد. برای بهینه سازی ثابت شبکه با استفاده از نرم افزار VNL که یکی از کاربردهای آن برش دادن صفحات می باشد، ثابت شبکه ی بدست آمده از این طریق را بهینه کرده و میزان همگرایی آن را می سنجیم. در واقع حجمی که به ازای آن انرژی کل کمینه شود را بعنوان حجم بهینه در نظر می گیریم و از آن جا ثابت شبکه را بدست می آوریم. مقدار ثابت شبکه محاسبه شده با دو تقریب LDA و GGA در جدول (۲-۴) نشان داده شده است.

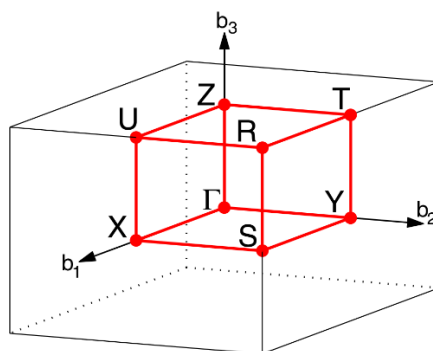
جدول (۲-۴) : مقادیر ثابت شبکه ی بهینه شده برای CeO_2 با استفاده از تقریب LDA و GGA

نتیجه ی این کار در تقریب (A^0) LDA	نتیجه ی این کار در تقریب (A^0) GGA	نتیجه ی کار دیگران در تقریب (A^0) LDA
۳/۶۷	۳/۹۴	۳/۸۳۴ [۴۸]

۴-۴ بررسی ساختار الکترونی نانو صفحه CeO_2 (۱۱۰) با استفاده از تقریب LDA

۴-۴-۱ ساختار نواری

برای محاسبه ی ساختار نواری نیم رسانای مذکور، لازم است ابتدا محاسبات خودسازگار انجام شود. بعد از این محاسبات، انتخاب مسیر انتگرال گیری در ناحیه ی کاهش ناپذیر بریلوئن برای محاسبه ی نوارهای انرژی می باشد. در شکل (۴-۴) مسیر انتگرال گیری برای محاسبات ساختار نواری در فاز راست گوشه نشان داده شده است [۳۲].



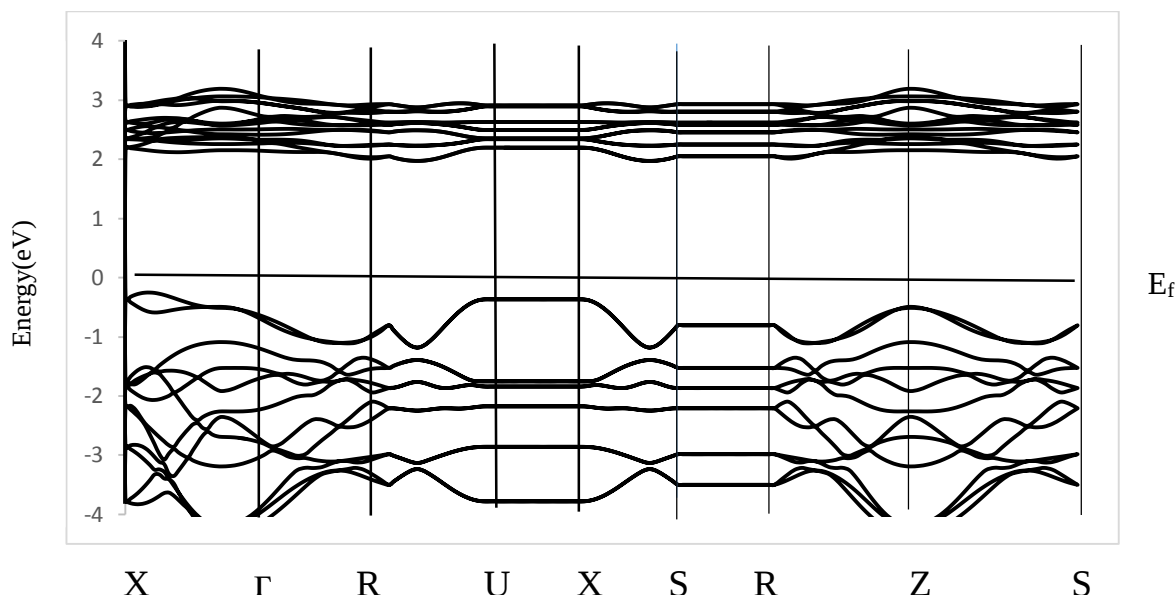
شکل (۴-۴): مسیر انتگرال گیری در فضای وارون ساختار راست گوشه.

نمودار ساختار نواری محاسبه شده برای نانو صفحه ی (۱۱۰) سریم اکساید در شکل (۴-۵) نشان داده شده است. محاسبه ی ساختار نواری نشان می دهد که ماده دارای گاف نواری غیر مستقیم می باشد. گاف نواری محاسبه شده نسبت به حالت حجمی کاهش داشته است که یکی از دلایل آن می تواند برهمکنش نداشتن صفحات، بدلیل وارد کردن خلاء در راستای بردار شبکه C باشد. و دلیل دیگر همپوشانی قوی بین اوربیتال 2p اتم اکسیژن و 4f اتم سریم است. چنانچه به الکترون های نوار ظرفیت حداقل انرژی برابر گاف نواری اعمال شود امکان انتقال الکترونی به نوارهای رسانش وجود خواهد داشت. اگر این تحرک الکترونی به کمک نور مرئی امکان پذیر باشد می توان از این ماده به عنوان سلول خورشیدی استفاده کرد [۴۹]. مقادیر گاف نواری در جدول (۴-۳) گزارش شده است

جدول (۴-۳): مقایسه ی گاف نواری محاسبه شده با دیگران

مقدار تجربی	این کار (LDA)	گاف نواری
۲/۹ [۵۰]	۲/۱	$E_g(\text{ev})$

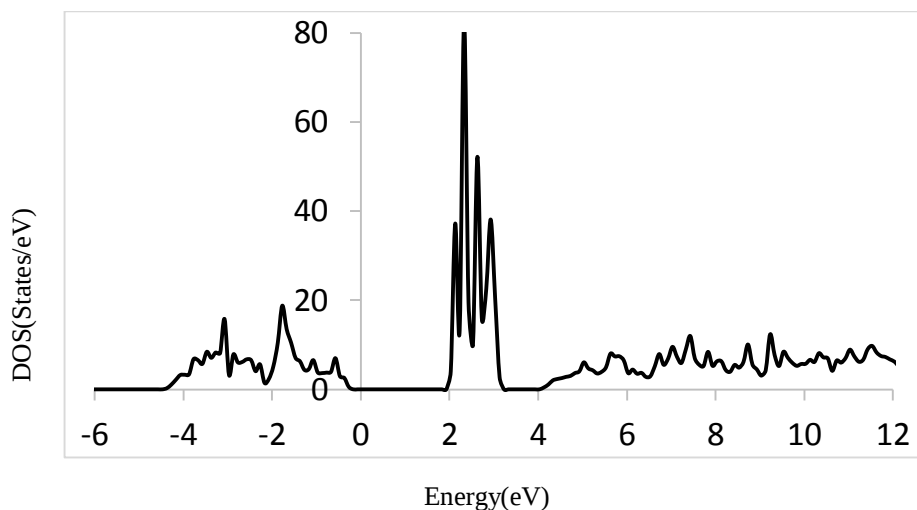
مقدار گاف نواری بدست آمده در این کار در توافق خوبی با مقدار تجربی می باشد.



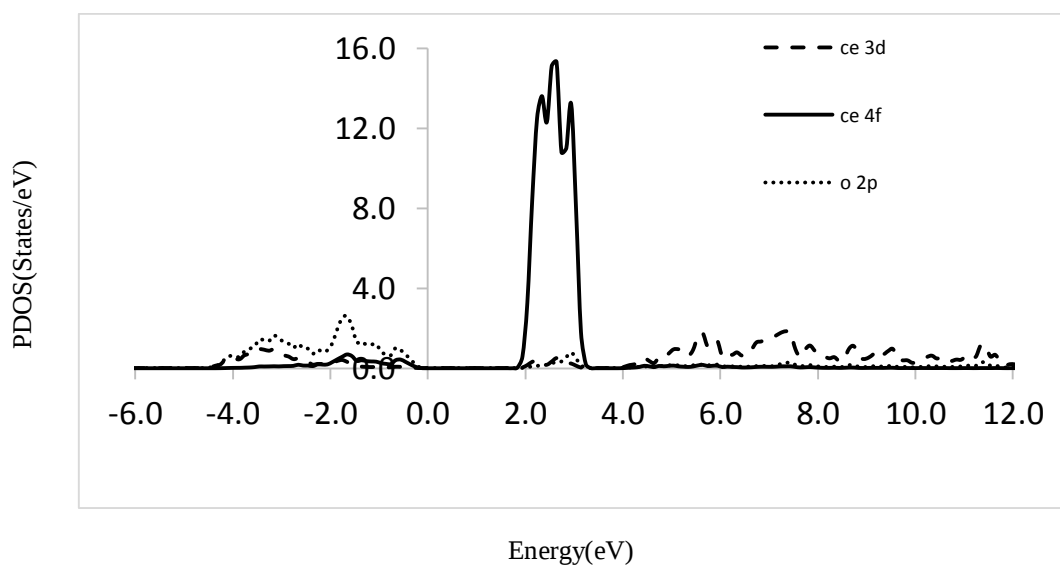
شکل (۴-۵) : نمودار ساختار نواری نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

۲-۴-۴ محاسبه ی چگالی حالت ها

نمودار چگالی حالت های کلی و جزئی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید در شکل های (۴-۶) و (۴-۷) نشان داده شده است. برای بررسی نقش اوربیتال های هریک از عناصر موجود در ترکیب چگالی حالت های جزئی نیز محاسبه شدند. با توجه به چگالی حالت های جزئی بدست آمده، نقش اوربیتالی هریک از اتم ها در چگالی حالت کلی بهتر مشخص می شود. در ابتدا به بررسی نوار ظرفیت می پردازیم. در بازه ی 0.142 eV تا حدود 5 eV نقش اصلی در چگالی حالت کلی ناشی از اوربیتال p اتم O می باشد. در نوار رسانش در محدوده ی انرژی $0-5 \text{ eV}$ مشاهده می شود که سهم اصلی را الکترون های $4f$ اتم سریم دارند. گاف نواری محاسبه شده از چگالی حالت ها در حدود 2.22 eV است که با مقداری که از روی ساختار نواری محاسبه کردیم برابر است.



شکل (۴-۶): نمودار چگالی حالت کلی نانو صفحه (۱۱۰) سربیم اکساید با استفاده از تقریب LDA.



شکل (۴-۷): نمودار های چگالی حالت جزئی نانو صفحه (۱۱۰) سربیم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

۴-۵ بررسی خواص اپتیکی نانو صفحه ی (۱۱۰) سربیم اکساید با استفاده از تقریب LDA

در این بخش به بررسی خواص اپتیکی نانو صفحه ی سربیم اکساید می پردازیم . همان طور که گفته شد سربیم اکساید در حالت حجمی دارای ساختار مکعبی بوده و بردارهای شبکه در آن برابر می باشد و نیازی به محاسبه کردن خواص اپتیکی در راستاهای مختلف نیست چون رفتار بلور هسانگرد است ولی برای نانو صفحه (۱۱۰) سربیم اکساید، ساختار بلور دیگر مکعبی نیست و دارای ساختار راست گوشه می

باشد. یعنی بردارهای شبکه با هم برابر نبوده و بلور در هر سه راستا ناهمسانگرد می باشد بنابراین باید رفتار بلور در هر سه راستای $[100]$, $[010]$ و $[001]$ محاسبه و بررسی گردد.

۴-۵-۱ تابع دی الکتریک

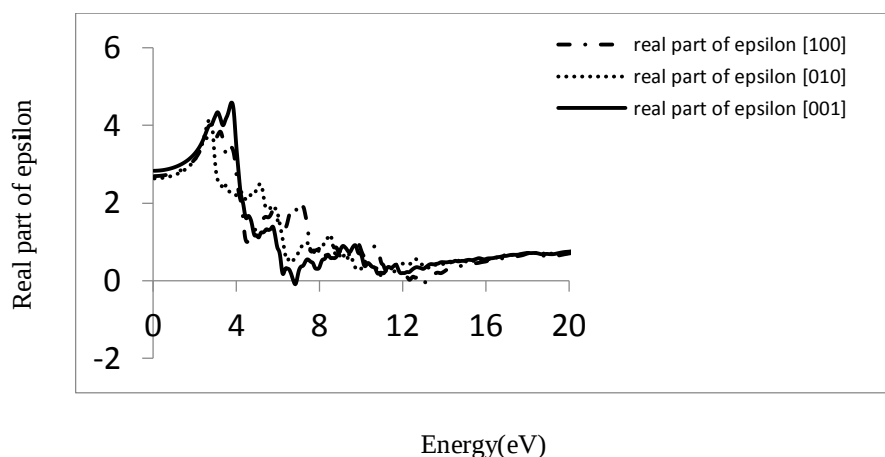
نمودار بدست آمده برای قسمت حقیقی تابع دی الکتریک $\epsilon_1(\omega)$ برحسب انرژی در شکل (۴-۸) نشان داده شده است. مقدارهای ثابت دی الکتریک استاتیک $\epsilon_1(\omega=0)$ در راستاهای مختلف در جدول (۴-۴) گزارش شده است. مقادیر منفی در نمودار قسمت حقیقی تابع دی الکتریک نشان می دهد که موج الکترومغناطیسی منتشر نمی شود و فرآیند های بازتابش و جذب اتفاق می افتد.

جدول (۴-۴) : مقادیر ثابت دی الکتریک استاتیک نانو صفحه سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

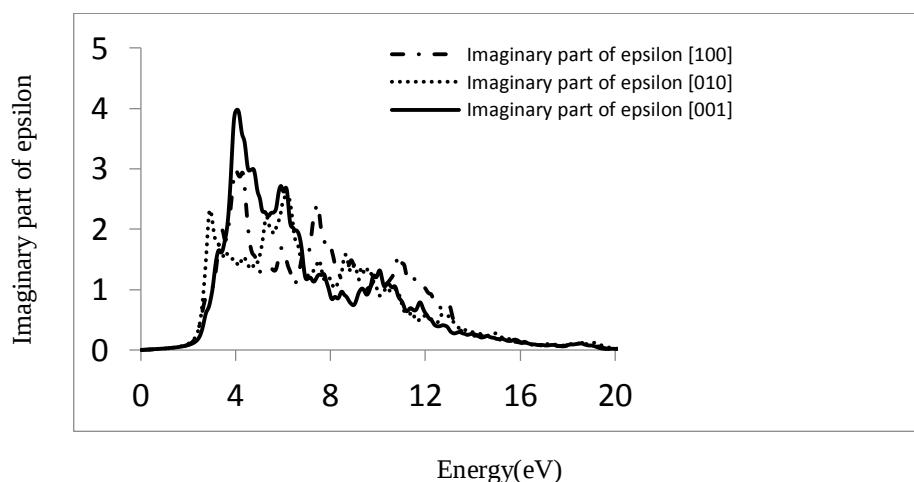
$\epsilon_1(\omega=0)$	راستای بلور
۲/۷۱	[100]
۲/۶۶	[010]
۲/۸۳	[001]

مقایسه این مقدار با مقدار بدست آمده در حالت حجمی (در فصل سوم) نشان می دهد که مقدار ثابت دی الکتریک استاتیک نسبت به حالت حجمی کاهش چشمگیری داشته است. همانطور که در شکل می بینید سریم اکساید در راستای های مختلف رفتار دی الکتریکی از خود نشان میدهد و رفتار فلزی در آن قابل چشمپوشی است. در این کار، قسمت موهومی تابع دی الکتریک نانو صفحه (۱۱۰)، $\epsilon_2(\omega)$ برحسب انرژی نیز محاسبه گردید. و نتیجه ی حاصل از آن در شکل (۴-۹) نشان داده شده است. قله های مشاهده شده در انرژی های مختلف و در راستاهای مختلف ناشی از گذار بین اوربیتال $\text{Ce:}4f$ و $\text{O:}2p$ می باشد. در انرژی حدود 4 eV بدلیل بیشینه گذار بین نواری، بخش موهومی تابع دی الکتریک به ماکزیمم مقدار خود می رسد. این قله مربوط به انتقال غیر مستقیم در طول مسیر $M-\Gamma$ می باشد. قله ی دوم در این طیف ناشی از گذار در راستای $(R \rightarrow X)$ می باشد. با مقایسه ی این

قله ها با قله ها در حالت حجمی در نمودار تابع دی الکتریک قسمت موهومی به این نتیجه می رسیم که ارتفاع قله ها و گاف اپتیکی کاهش داشته است. علت این کاهش هم، وارد کردن خلا در بردار شبکه C به اندازه $A^0 15$ می باشد. زیرا این خلا در راستای بردار C باعث می شود صفحات با یکدیگر برهمکنش نداشته باشند. هنگامی که در یک راستای دلخواه بردار شبکه بزرگ شود اندازه گاف اپتیکی کاهش پیدا می کند [۵۱].



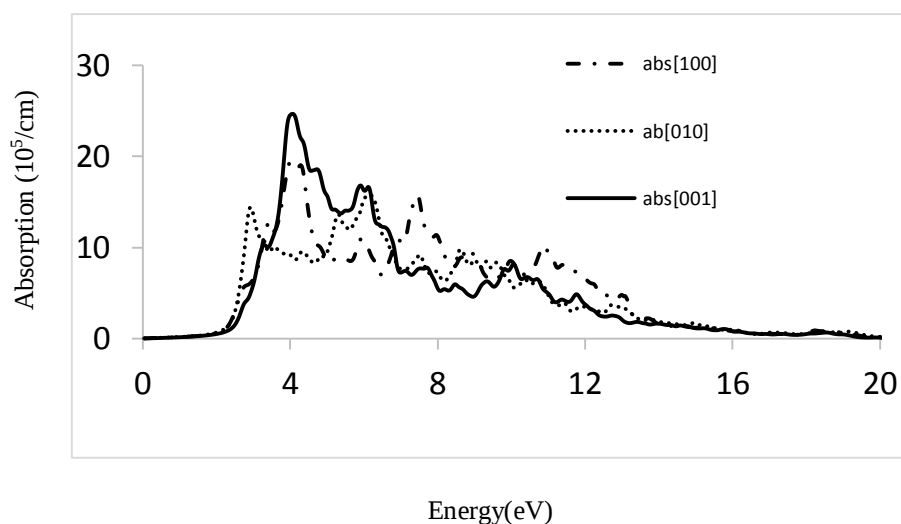
شکل (۴-۸) : نمودارهای قسمت حقیقی تابع دی الکتریک نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.



شکل (۴-۹) : نمودارهای قسمت موهومی تابع دی الکتریک نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

۴-۵-۲ طیف جذب

نمودار محاسبه شده جذب $I(\omega)$ برحسب انرژی فوتون فرودی برای نانو صفحه (۱۱۰) CeO_2 در شکل (۴-۱۰) نشان داده شده است. همانطور که قبلاً اشاره گردید قله های اصلی که در نمودار بخش موهومی تابع دی الکتریک ظاهر می شوند حاکی از گذار الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش و در نتیجه جذب فوتون می باشد. بنابراین در نمودار جذب نیز بایستی شاهد حضور این قله ها باشیم. بررسی طیف جذبی نشان می دهد که مکان قله های اصلی در نمودارهای جذب و بخش موهومی تابع دی الکتریک برهم منطبق می باشند.



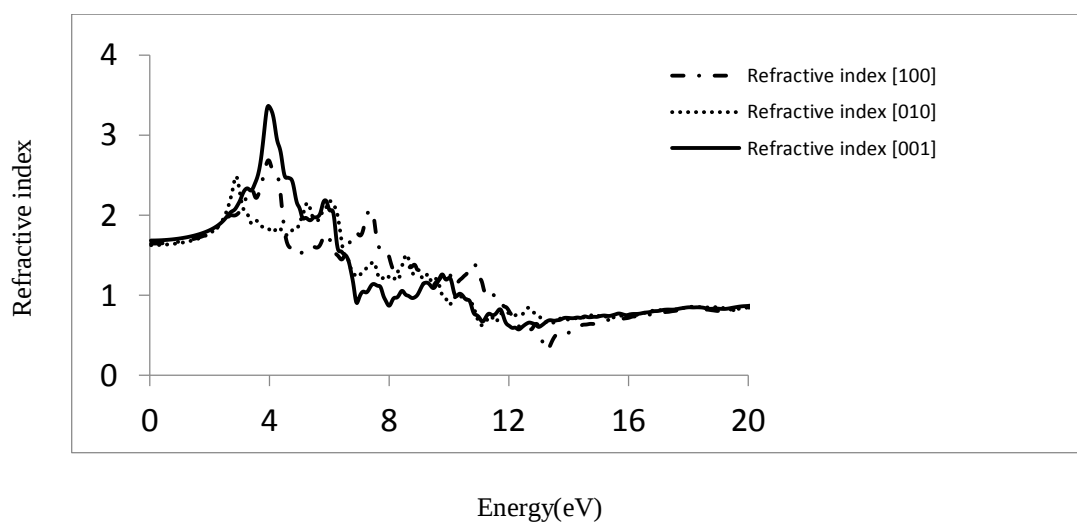
شکل (۴-۱۰): نمودار ضریب جذب اپتیکی نانو صفحه (۱۱۰) سربیم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

۴-۵-۳ ضریب شکست و خاموشی

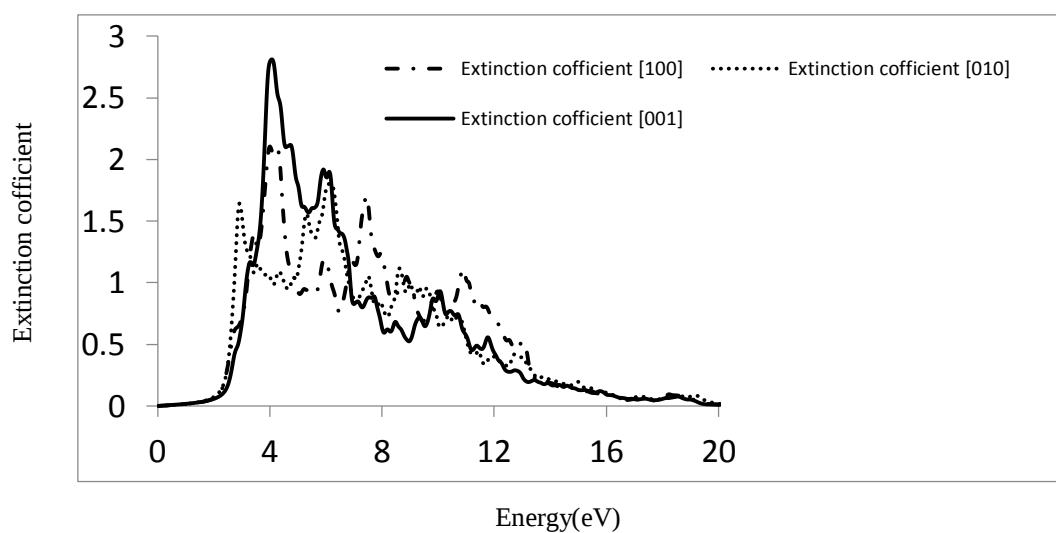
نمودار ضریب شکست و خاموشی برای نانو صفحه (۱۱۰) سربیم اکساید در شکل (۴-۱۱) و (۴-۱۲) نشان داده شده است. مقدار ضریب شکست استاتیک برای راستاهای مختلف در جدول (۴-۵) گزارش شده است. همانطور که در شکل مشاهده می شود موقعیت قله های بوجود آمده در نمودار ضریب شکست و ضریب خاموشی در توافق خوبی با تابع دی الکتریک قسمت موهومی و ضریب جذب دارد.

جدول (۴-۵) : مقدار ضریب استاتیک بدست آمده در این کار

راستای بلور	$n(\omega=0)$
[۱۰۰]	۱/۶۴
[۰۱۰]	۱/۶۲
[۰۰۱]	۱/۶۸



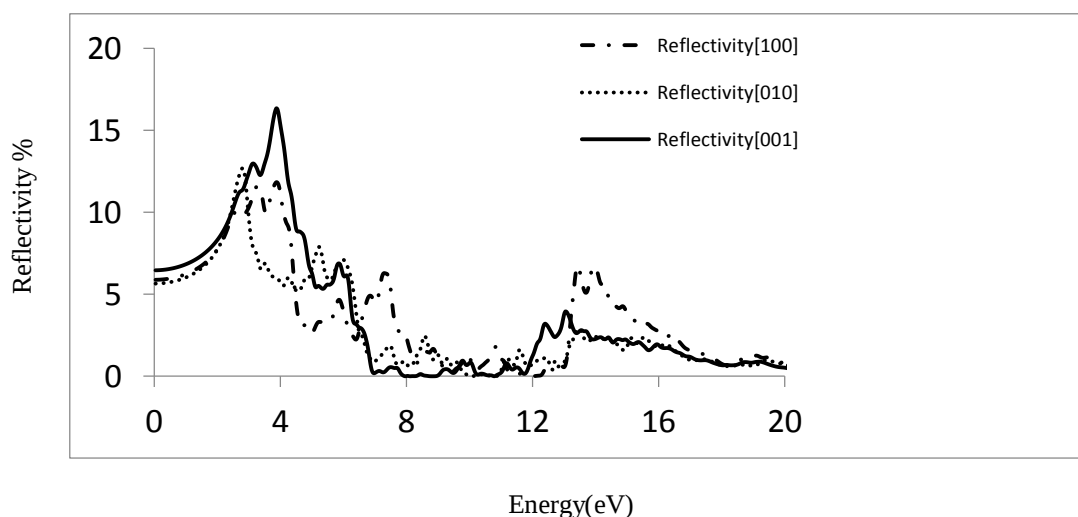
شکل (۴-۱۱) : نمودارهای ضریب شکست نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.



شکل (۴-۱۲) : نمودارهای ضریب خاموشی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

۴-۵-۴ بازتابندگی

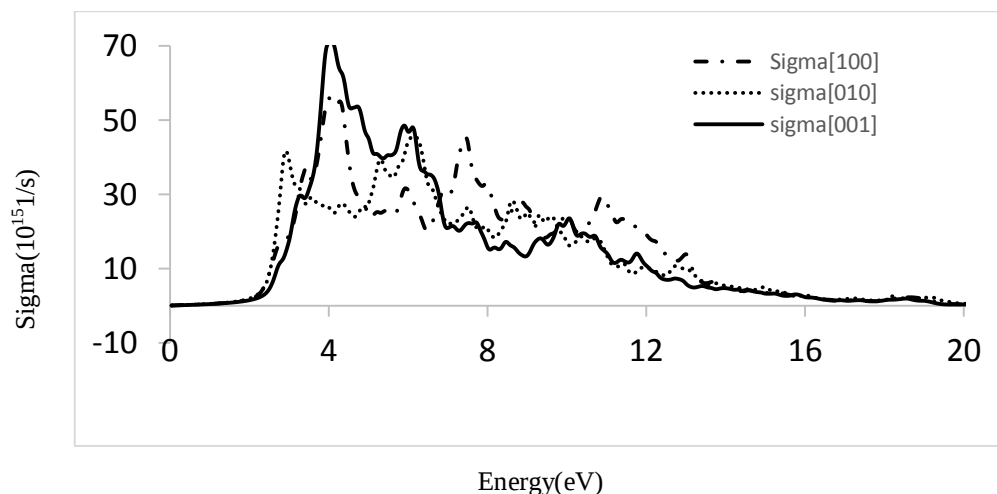
نمودارهای بازتابندگی سریم اکساید در سه راستای مختلف در شکل (۴-۱۳) نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشاهده می شود شدت و مقدار قله ها نسبت به حالت حجمی کاهش یافته است. بیشترین میزان بازتابندگی در انرژی حدود 4 eV رخ می دهد و از آن مقدار به بعد بازتابندگی افت شدیدی میکند. این کاهش ناگهانی در بازتابندگی ناشی از آستانه ی گذار بین نواری می باشد که الکترون های ظرفیت از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیخته می شوند. این برانگیختگی می تواند در اثر کمترین برانگیختگی گرمایی (در دمای اتاق) یا اعمال میدان الکتریکی خارجی باشد.



شکل (۴-۱۳) : نمودارهای ضریب بازتابندگی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

۴-۵-۵ رسانندگی اپتیکی

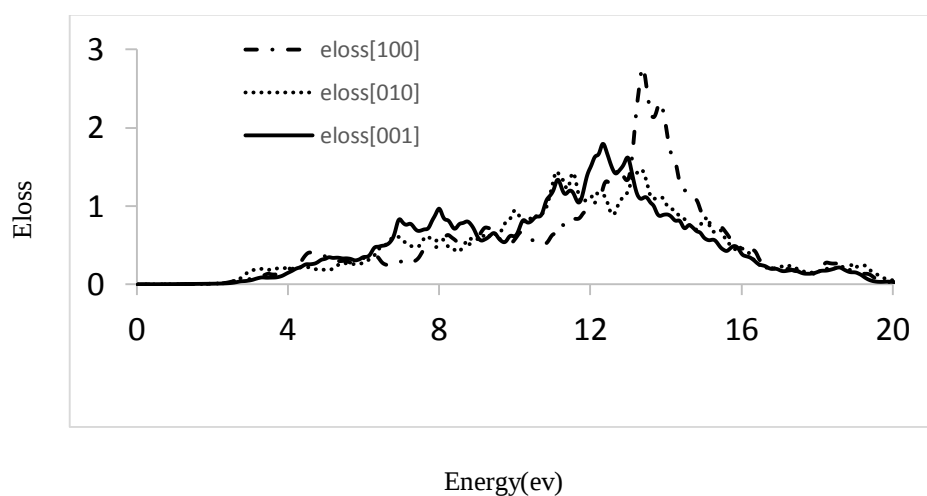
نمودارهای رسانندگی اپتیکی برحسب انرژی در شکل (۴-۱۴) نشان داده شده است. در نقاطی که شاهد حضور قله هستیم، بیشترین میزان جریان رسانشی الکترون ها وجود دارد. قله های موجود در این نمودار در توافق خوبی با قله های موجود در نمودار جذب اپتیکی می باشد. بیشینه قله در راستای $[001]$ در حدود انرژی $4/5\text{ eV}$ رخ می دهد. این قله به سبب گذار الکترون ها از حالت اشغال شده زیر تراز فرمی به اولین قله حالت های اشغال نشده در نوار رسانش می باشد.



شکل (۴-۱۴) : نمودارهای ضریب رسانندگی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

۴-۵-۶ اتلاف انرژی

نمودار اتلاف انرژی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA در شکل (۴-۱۵) نشان داده شده است. در طیف اتلاف انرژی قله های متوالی ایجاد شده به حضور پلاسمون ها مربوط می شوند. انرژی مربوط به بیشینه قله در این نمودار در راستای [۱۰۰] در انرژی ۱۳ eV در راستای [۰۱۰] ، ۱۳/۱۲ eV و در راستای [۰۰۱] ، ۱۲/۴ eV می باشد که به ازای آن قسمت حقیقی تابع دی الکتریک منفی می شود به این انرژی ها ، انرژی پلاسمون حجمی گفته می شود.



شکل (۴-۱۵) : نمودارهای اتلاف انرژی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

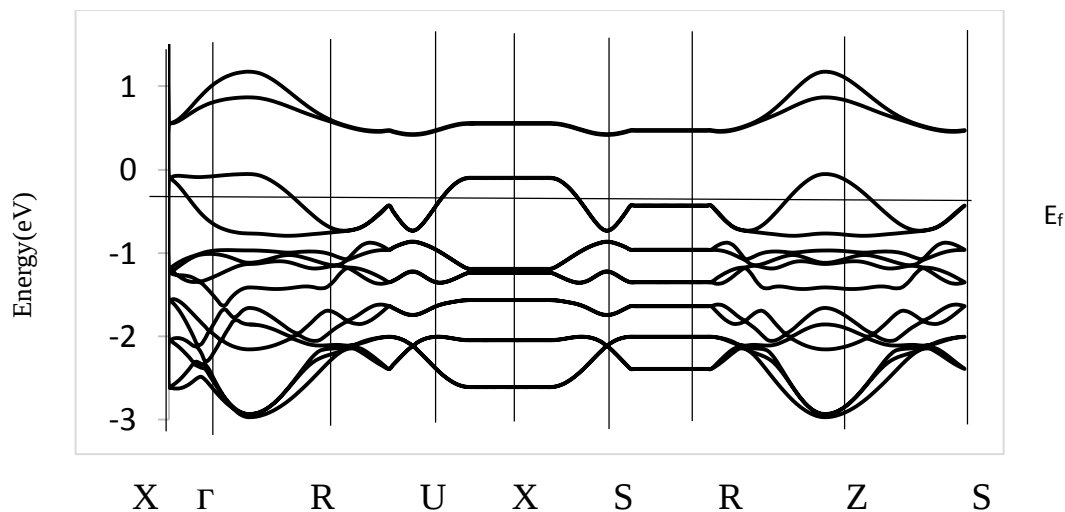
۶-۴ بررسی ساختار الکترونی نانو صفحه (۱۱۰) CeO_2 با استفاده از تقریب GGA

۱-۶-۴ ساختار نواری

نمودار ساختار نواری نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA در شکل (۴-۱۶) نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشاهده می شود بالاترین نقطه ی ظرفیت و پایین ترین نقطه ی نوار رسانش در یک مسیر یکسان در نقطه ی Γ قرار ندارند. بنابراین گاف نواری در این کار از نوع غیرمستقیم است. گاف بدست آمده حدود 0.8 eV بدست آمد. که در توافق خوبی با مقادیر گزارش شده قرار ندارد. در جدول (۴-۶) مقدار گاف نواری در این کار با کارهای دیگران گزارش شده است.

جدول (۴-۶): مقدار گاف نواری بدست آمده برای نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید

مقدار تجربی (eV)	در این کار (GGA) (eV)	گاف نواری
$2.9[5.0]$	0.8	$E_g(\text{eV})$

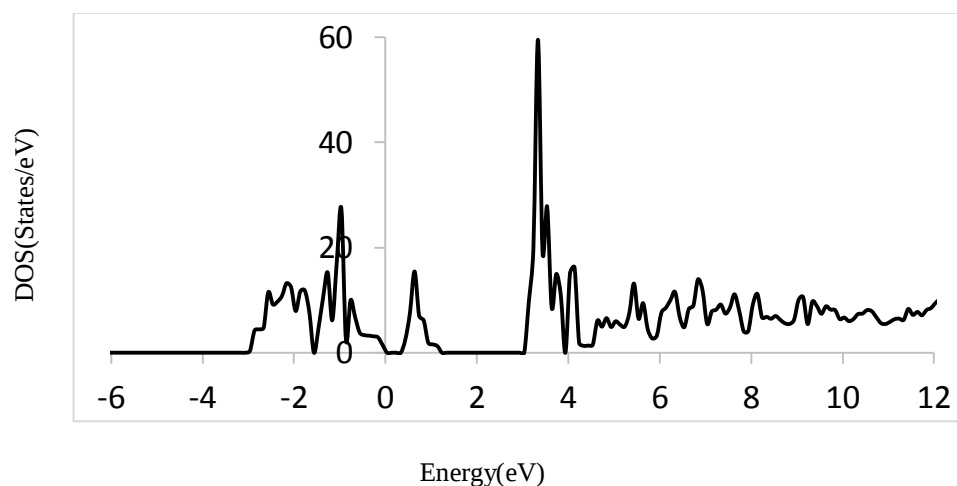


شکل (۴-۱۶): نمودار ساختار نواری نانو صفحه (۱۱۰) CeO_2 با استفاده از تقریب GGA.

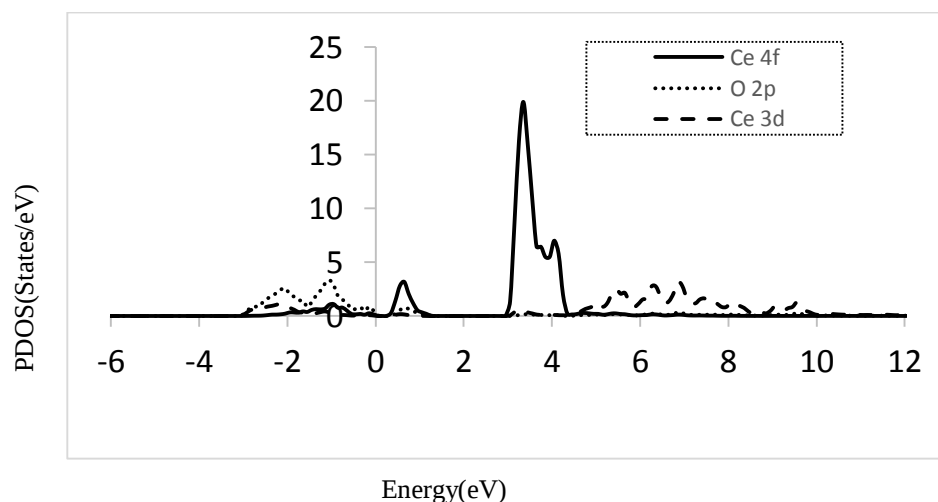
۲-۶-۴ چگالی حالت های جزئی و کلی

یکی دیگر از کمیت های محاسبه شده در این تحقیق محاسبه ی چگالی حالت های کلی سریم اکساید می باشد که در شکل (۴-۱۷) نشان داده شده است. در حدود انرژی 3.1 eV در نوار رسانش شاهد

بیشترین تعداد چگالی حالات هستیم. اگر بخواهیم بدانیم که این حالات مربوط به کدام اتم و اوربیتال می باشد باید چگالی حالات های جزئی را مورد بررسی قرار دهیم. در شکل (۴-۱۸) چگالی حالات های جزئی رسم شده است. همان طور که مشاهده می شود بیشترین تعداد چگالی حالات در این بازه ی انرژی مربوط به اتم سریم و اوربیتال ۴f آن می باشد. اولین قله نزدیک تراز فرمی مربوط به نوار رسانش اتم سریم و اوربیتال ۴f و نوار ظرفیت اتم اکسیژن و اوربیتال p می باشد.



شکل (۴-۱۷) : نمودار چگالی حالات های کلی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA.

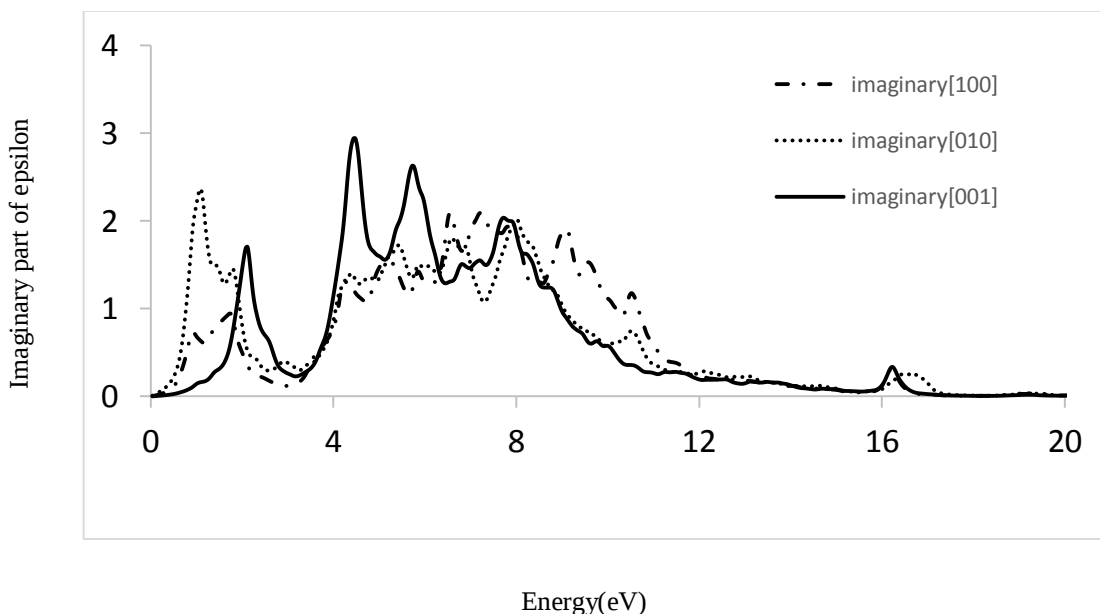


شکل (۴-۱۸) : نمودارهای چگالی حالات های جزئی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA.

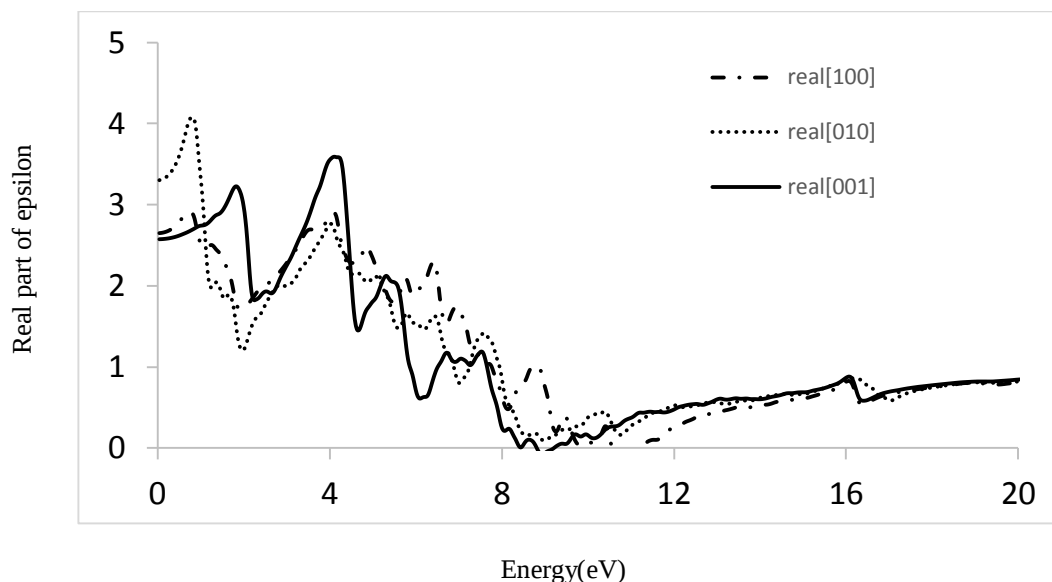
۷-۴ بررسی خواص اپتیکی نانو صفحه CeO_2 (۱۱۰) با استفاده از تقریب GGA

۷-۴-۱ تابع دی الکتریک

همان طور که قبلاً گفته شد برای بررسی رفتار الکتریکی و اپتیکی هر ماده تابع دی الکتریک آن ماده مورد بررسی قرار می گیرد و از روی تابع دی الکتریک، خصوصیات دیگر اپتیکی مانند ضریب جذب، ضریب خاموشی و ضریب شکست، مورد محاسبه قرار می گیرند. تابع دی الکتریک، پاسخ بلور به یک میدان الکترومغناطیسی خارجی با همان انرژی $\hbar\omega$ می باشد. بخش حقیقی تابع دی الکتریک در انرژی صفر معرف ثابت دی الکتریک استاتیک نمونه بوده و فرکانسی که به ازای آن رفتار تابع دی الکتریک از قسمت مثبت به قسمت منفی تغییر وضعیت می دهد فرکانس پلاسمایی گفته می شود. به ازای مقادیر مثبت تابع دی الکتریک، ماده رفتار دی الکتریکی و به ازای مقادیر منفی ماده رفتار فلزی از خود نشان می دهد. در شکل (۴-۱۹)، قسمت موهومی تابع دی الکتریک محاسبه شده و شکل (۴-۲۰) قسمت حقیقی تابع دی الکتریک را نشان می دهد. مقدار گاف نواری بدست آمده در نمودار تابع دی الکتریک قسمت موهومی در توافق خوبی با گاف نواری قرار دارد.



شکل (۴-۱۹): نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA.



شکل (۴-۲۰): نمودار قسمت حقیقی تابع دی الکتریک نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA. مقدار های ثابت دی الکتریک استاتیک با استفاده از تقریب GGA در سه راستا در جدول (۴-۷) گزارش شده است.

جدول (۴-۷): مقدار ثابت دی الکتریک استاتیک در این کار:

راستا	$\epsilon(\omega=0)$
[۱۰۰]	۲/۶۲
[۰۱۰]	۳/۳۱
[۰۰۱]	۲/۵۷

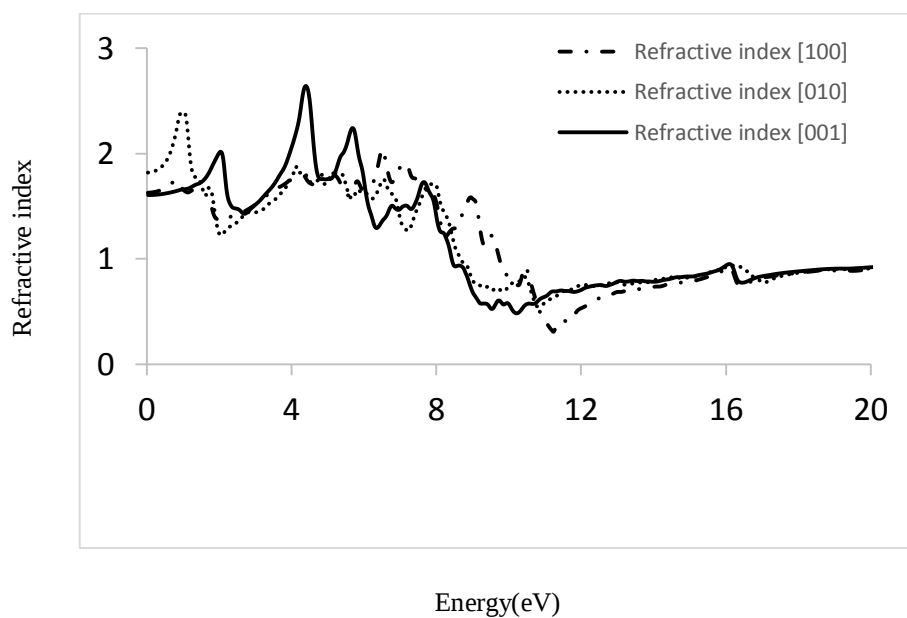
۴-۷-۲ ضریب شکست و ضریب خاموشی

چگونگی انتشار امواج الکترومغناطیسی در یک محیط بستگی شدیدی به ضریب شکست و چگونگی پاشندگی امواج به ضریب خاموشی دارد. این دو کمیت در شکل های (۴-۲۱) و (۴-۲۲) نشان داده شده اند. اوج میزان انتشار امواج فوتونی در راستای [۰۰۱] و در انرژی حدود $4/5 \text{ eV}$ رخ می دهد و بعد از آن با شیب ملایم کم می شود تا جایی که در انرژی 20 eV به یک مقدار ثابت می رسد. البته هر سه راستای بلور در انرژی حدود 20 eV به یک مقدار ثابت می رسند. که میتوان گفت میزان انتشار فوتون در هر سه راستا یکسان می باشد. در جدول (۴-۸) مقدار ضریب شکست استاتیک گزارش شده

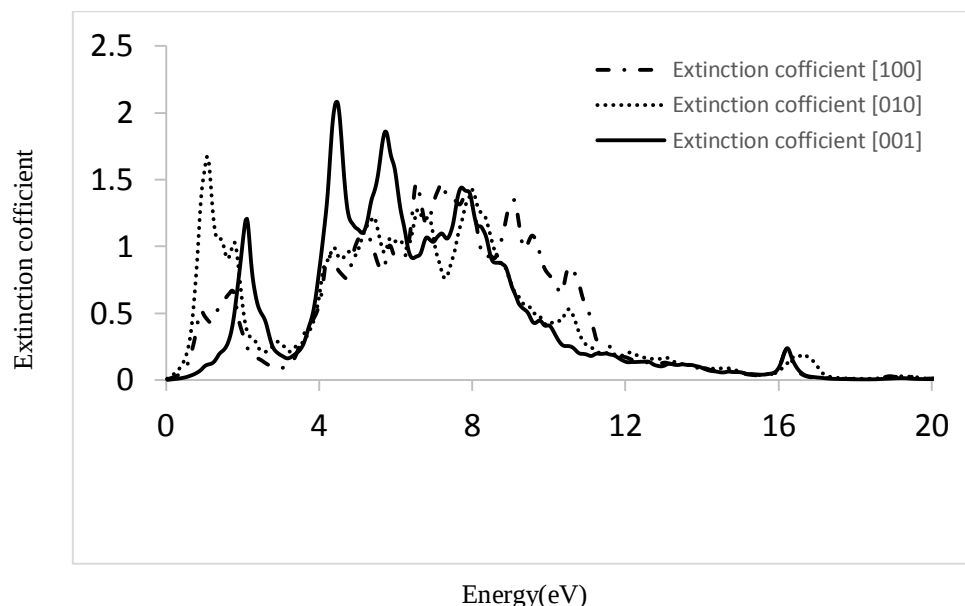
است. در مورد نمودار ضریب خاموشی بیشترین میزان پاشندگی امواج بازهم مربوط به راستای $[001]$ و انرژی حدود 5 eV می شود. گاف اپتیکی ایجاد شده در نمودار ضریب خاموشی در توافق خوبی با گاف نواری بدست آمده است.

جدول (۴-۸) : مقادیر ضریب شکست استاتیک بدست آمده .

راستا	$n(\omega=0)$
$[100]$	$1/61$
$[010]$	$1/83$
$[001]$	$1/63$



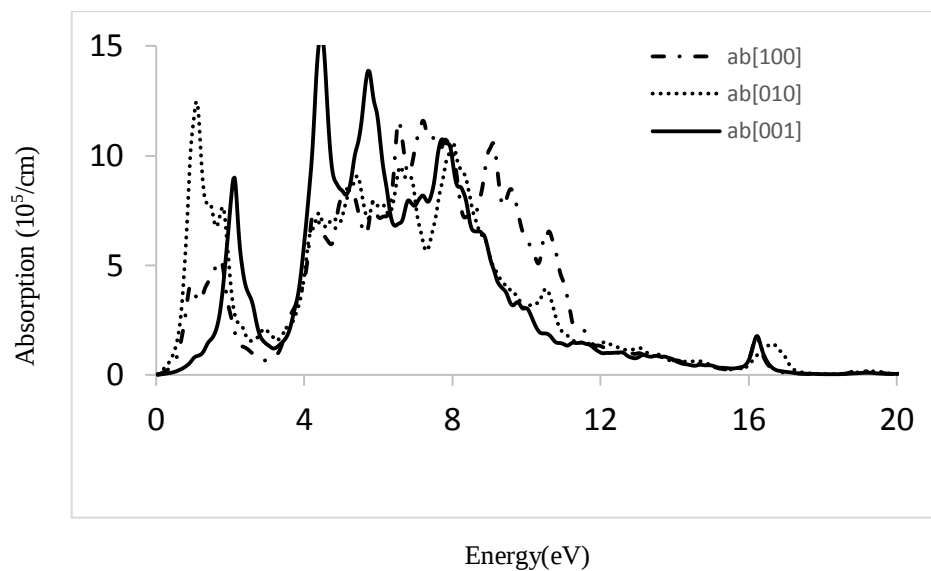
شکل (۴-۲۱) : نمودارهای ضریب شکست نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA .



شکل (۴-۲۲): نمودارهای ضریب خاموشی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA.

۴-۷-۳ طیف جذب

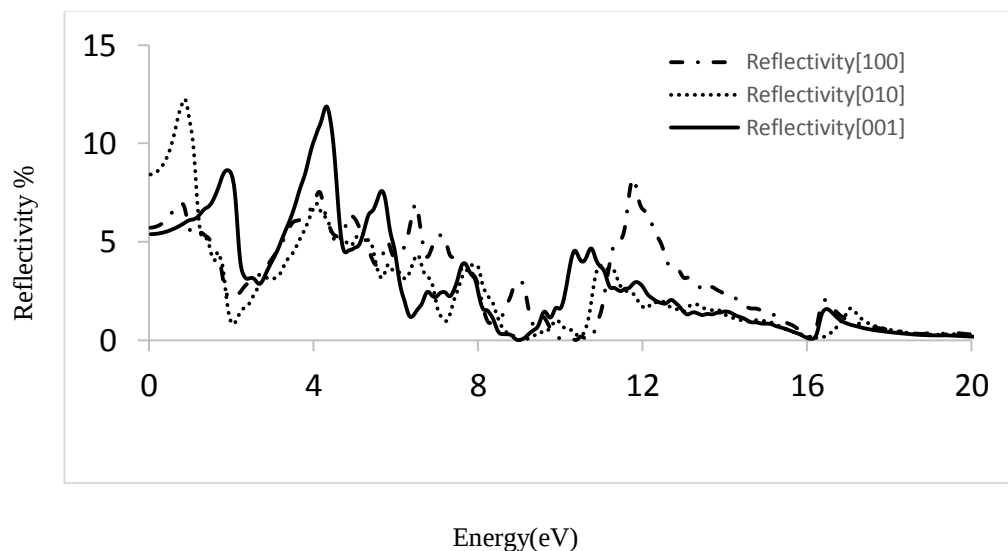
نمودار جذب بدست آمده بر حسب انرژی در شکل (۴-۲۳) نشان دهنده ی آن است که قله های اصلی مشاهده شده متناظر با قله های مشاهده شده در تابع دی الکتریک قسمت موهومی آن است. بیشترین میزان جذب توسط الکترون ها مربوط به راستای [۰۰۱] و انرژی حدود ۵ eV می باشد. در نمودار جذب، شاهد قله هایی در سطوح انرژی پایین هستیم که مرتبط با تابع دی الکتریک و گذارهای داخلی می باشد. چون ساختار نانو صفحه ی (۱۱۰) سریم اکساید بردارهای شبکه با هم برابر ندارند پس جذب فوتون برای انجام گذار بین ترازهای مختلف اتمی بطور همسانگرد رخ نمی دهد. در محدوده هایی که با کاهش جذب مواجه هستیم، بیشترین میزان بازتابندگی اتفاق می افتد که ناشی از گذارهای بین نواری می باشد. قله های بوجود آمده نشان دهنده ی گذارهای الکترونی از تراز اشغال شده نوار ظرفیت به تراز اشغال نشده در نوار رسانش می باشند. این قله ها دقیقاً متناظر با موقعیت انرژی قله های مشاهده شده در نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک، ضریب خاموشی و رسانندگی اپتیکی است.



شکل (۴-۲۴): نمودارهای جذب اپتیکی نانو صفحه (۱۱۰) سربیم اکساید با استفاده از تقریب GGA.

۴-۷-۴ بازتابندگی

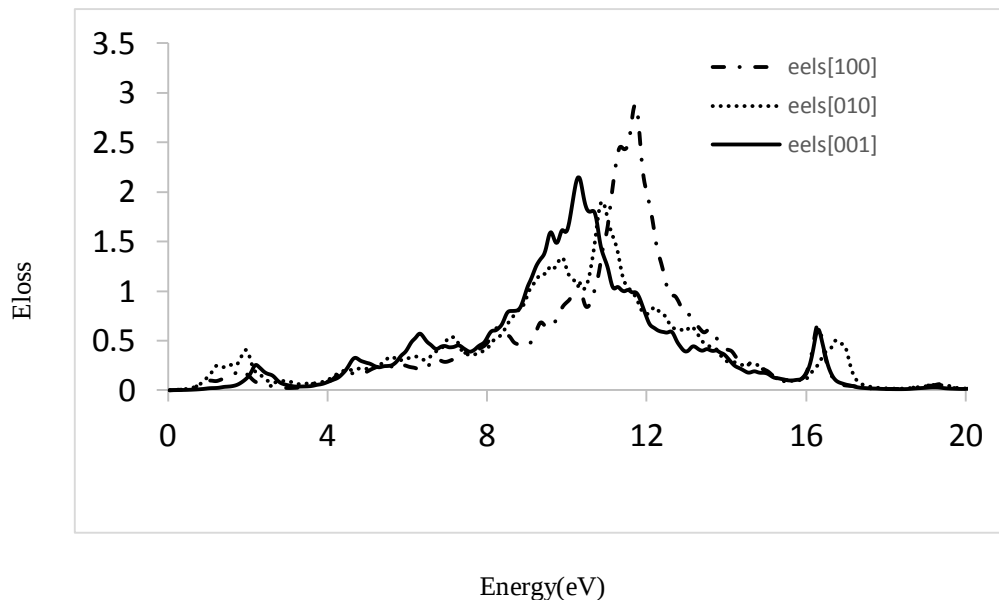
نمودارهای بازتابندگی در شکل (۴-۲۴) نشان داده شده است. همان طور که در شکل نشان داده شده است بیشترین میزان تابندگی مربوط به انرژی حدود ۴ eV در راستای [۰۱۰] می باشد. علت آن گذارهای بین نواری می باشد.



شکل (۴-۲۴): نمودارهای بازتابندگی نانو صفحه (۱۱۰) سربیم اکساید با استفاده از تقریب GGA.

۴-۷-۵ اتلاف انرژی

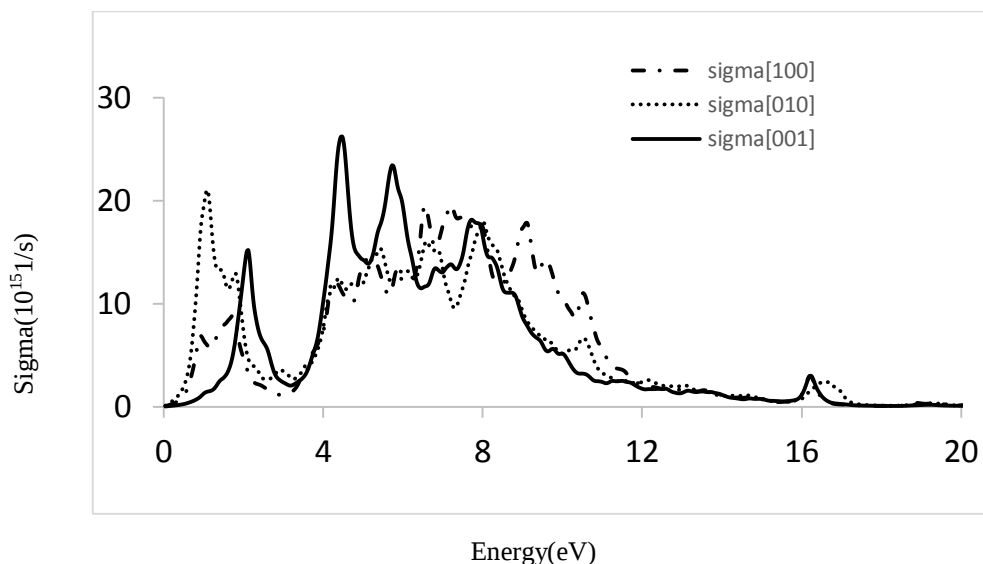
در شکل (۴-۲۵) نمودارهای اتلاف انرژی در سه راستای $[001]$, $[010]$, $[100]$ مورد بررسی قرار گرفته است. بیشینه قله مربوط به راستای $[010]$ با انرژی حدود 13 eV می باشد که به ازای آن قسمت حقیقی تابع دی الکتریک منفی می شود. انرژی بیشینه همان انرژی پلاسمون حجمی می باشد.



شکل (۴-۲۵) : نمودارهای اتلاف انرژی نانو صفحه (۱۱۰) سرب اکساید با استفاده از تقریب GGA.

۴-۷-۶ طیف رسانندگی

نمودار رسانندگی اپتیکی بر حسب انرژی در شکل (۴-۲۶) نشان داده شده است. قله های موجود در نمودار رسانندگی مطابق با قله های موجود در نمودار تابع دی الکتریک قسمت موهومی و ضریب خاموشی است. بیشترین میزان جریان رسانی در راستای $[001]$ در انرژی حدود 5 eV رخ می دهد. و در حدود انرژی 20 eV به کمترین مقدار خود می رسد.



شکل (۴-۲۶) : نمودارهای رسانندگی نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA.

۴-۸ نتیجه گیری

ساختار الکترونی و خواص اپتیکی نانو صفحه CeO_2 (۱۱۰) با استفاده از نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات مربوطه با استفاده از شبه پتانسیل فوق هموار و تقریب های LDA و GGA و با کمک کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شد. در بررسی ساختار الکترونی نمونه، ساختار نواری و چگالی حالت ها محاسبه گردید. برای بررسی خواص اپتیکی نمونه، تابع دی الکتریک، جذب، رسانندگی اپتیکی، ضریب شکست و ضریب خاموشی، تابع اتلاف انرژی و طیف بازتابندگی بررسی شدند. در بررسی نمودار چگالی حالت مشخص شد که قسمت بالایی نوار ظرفیت (نزدیک تراز فرمی) از حالت p اتم اکسیژن و اوربیتال f اتم سریم تشکیل شده است. حالت f اتم سریم سهم عمده را در نوار رسانش دارد، که منجر به تشکیل گاف نواری بین این حالت و حالت p اتم اکسیژن دارد. بررسی نتایج نشانگر وجود یک گاف نواری غیر مستقیم در تقریب LDA برابر $2/2 \text{ eV}$ و در تقریب GGA برابر $0/8 \text{ eV}$ است. در بررسی خواص اپتیکی، مقدار گاف اپتیکی بدست آمده در طیف رسانندگی در توافق خوبی با گاف نواری قرار دارد و قله های تشکیل شده در نمودار جذب اپتیکی مطابق با قله های بوجود آمده با قسمت موهومی تابع دی الکتریک و ضریب خاموشی می باشد. مقدار گاف اپتیکی در حالت نانو صفحه نسبت به حالت حجمی کاهش چشمگیری داشته است که علت آن برهمکنش نداشتن صفحات باهم و

وارد کردن خلا به بردار شبکه ی C می باشد. در حالت کلی افزایش ثابت شبکه، سبب کاهش چگالی و در نتیجه برهمکنش نور فرودی با الکترون ماده کمتر و شفافیت نمونه را اندکی افزایش می دهد که خواص فیزیکی از جمله خواص نوری را تحت الشعاع قرار می دهد. خواص نوری با اندازه ذرات ارتباط مستقیمی دارد. شدت طیف نوری نانو ذرات نیمرسانا ها با تغییر اندازه ی آن تغییر می کند. در محاسبات سطح نانو صفحه (۱۱۰) سریم اکساید، طبیعی است که انتظار داشته باشیم مکان اتم ها روی سطح و همچنین فواصل بین لایه ها تا حدودی با ساختار حجمی تفاوت داشته باشد. زیرا با شکافتن سطح، تعدادی پیوندهای آویزان و الکترون های غیر مقید (آزاد) ایجاد می شود. این پدیده ی تغییر مکان اتم های روی سطح و فاصله بین لایه ها را واهلش سطح می نامیم [۵۲].

۹-۴ بررسی خواص الکترونی و اپتیکی نانو صفحه (۰۰۱) CeO_2 با استفاده از تقریب GGA

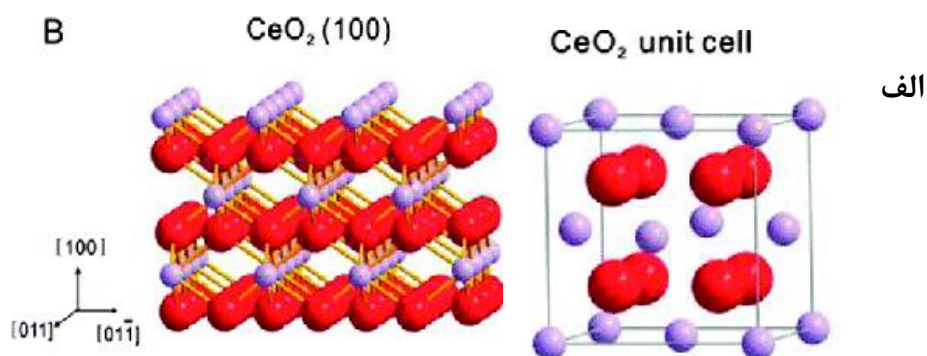
۹-۴-۱ مقدمه

در این بخش به مطالعه ی خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی نانو صفحه ی (۰۰۱) سریم اکساید در فاز تتراگونال پرداخته شده است. محاسبات ساختاری شامل بررسی ثابت شبکه، انرژی قطع و تعداد نقاط k بهینه شده در فضای وارون در حالت پایه می باشد. محاسبات الکترونی شامل ساختار نواری و چگالی حالت های جزئی و کلی بوده و محاسبات اپتیکی شامل بررسی تابع دی الکتریک، ضریب جذب، ضریب خاموشی، طیف بازتابندگی، رسانندگی و اتلاف انرژی می باشند. این محاسبات با استفاده از تقریب LDA, GGA و کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شده است. اکثر مطالعات روی ترکیب CeO_2 در حالت کپه ای و نظری بوده است و در حالت نانو صفحه امکان مقایسه خواص الکترونی و اپتیکی این نانو صفحات باهم میسر نبود.

۹-۴-۲ تعیین پارامترهای ورودی

صفحه (۰۰۱) CeO_2 دارای ثابت شبکه $a=b=3.8261 \text{ \AA}$ $c=4.011 \text{ \AA}$ و برای آن $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ می باشد [۵۳]. برای ایجاد یک نانو صفحه، باید در راستای بردار C خلاء به اندازه ی

A0۱۵ وارد گردید. سلول واحد بلور سربیم اکساید در فاز تتراگونال در شکل (۴-۲۷) نشان داده شده است. همچنین موقعیت اتم های Ce و O در جدول (۴-۹) نمایش داده شده است.



شکل (۴-۲۷ الف): سلول واحد بلور سربیم اکساید در فاز مکعبی شکل (۴-۲۷ ب) سلول بلور نانو صفحه (۰۰۱) در فاز تتراگونال.

جدول (۴-۹): موقعیت اتم های سربیم و اکسیژن در فاز تتراگونال

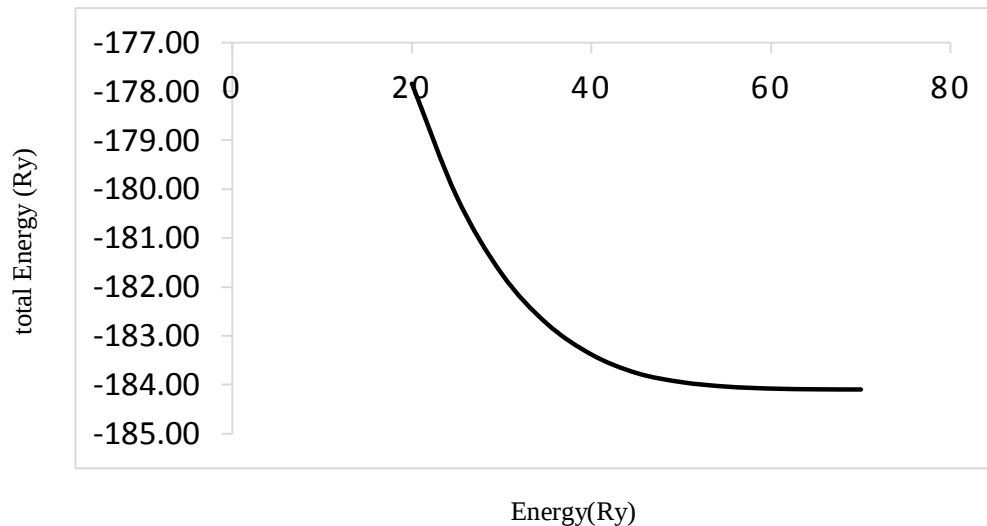
نام اتم	X	Y	Z
O	۰/۵	-۰	۰/۲۵
O	۰	۰/۵	۰/۲۵
Ce	۰/۵	۰/۵	۰/۵
O	۰/۵	۰	۰/۷۵
O	۰	۰/۵	۰/۷۵
Ce	۰	-۰	۱

۴-۹-۳ بهینه سازی پارامترهای مورد نیاز برای انجام محاسبات

۴-۹-۱-۳ بهینه سازی انرژی قطع

همان طور که قبلا گفته شد برای محدود کردن ضرایب بسط امواج تخت و همچنین کاهش یافتن حجم محاسبات، به بهینه سازی انرژی قطع نانو صفحه (۰۰۱) سربیم اکساید می پردازیم. به ازای یک نقطه ی k معین، با افزایش گام به گام انرژی قطع، انرژی را بهینه می کنیم. تعداد نقاط انرژی را بر حسب انرژی کل رسم می کنیم و نقطه ای که بهینه شد را بعنوان انرژی قطع مورد نظر انتخاب می کنیم. مقدار

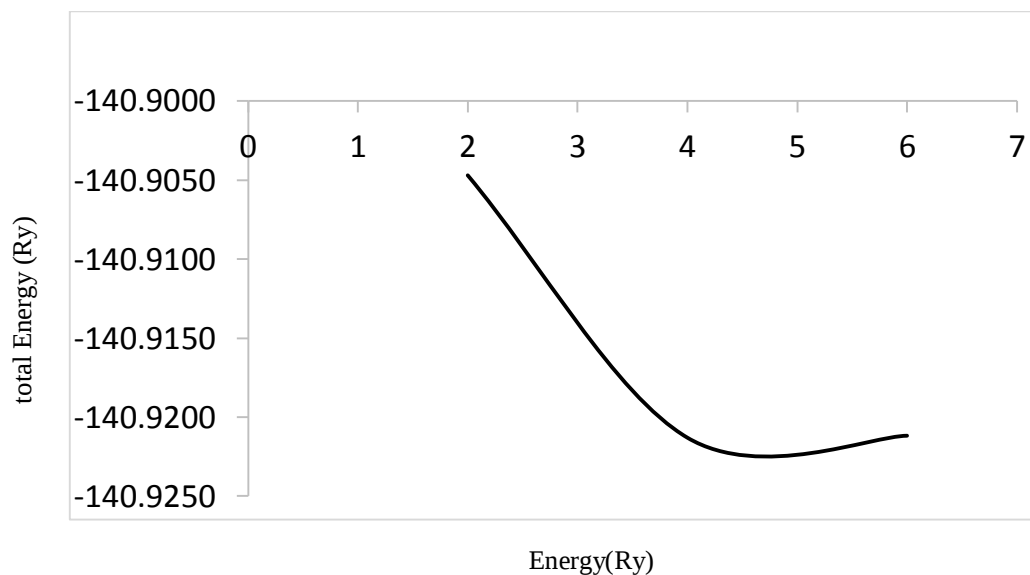
انرژی قطع برای این نانو صفحه حدود ۵۵ Ry بدست آمد. همچنین مقدار انرژی قطع برای محاسبه ی چگالی بار الکترونی حدود ۵۵۰ Ry انتخاب شده است. در شکل (۴-۲۸) نمودار انرژی قطع بهینه بر حسب انرژی کل رسم شده است.



شکل (۴-۲۸) : نمودار انرژی قطع بهینه شده بر حسب انرژی کل برای نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA .

۴-۹-۲-۳ بهینه سازی تعداد نقاط k بهینه شده در منطقه اول بریلوئن

برای بهینه کردن تعداد نقاط k به ازای یک انرژی قطع بهینه شده و ثابت، تعداد نقاط k را افزایش می دهیم و میزان همگرایی را نسبت به انرژی کل بر حسب Ry رسم میکنیم. تعداد نقاط k بهینه شده در این کار $۴*۴*۱$ بدست آمد. نمودار تعداد نقاط بهینه شده بر حسب انرژی کل در شکل (۴-۲۹) نشان داده شده است.



شکل (۴-۲۹) : نمودار تعداد نقاط بهینه شده بر حسب انرژی کل برای نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA .

۳-۳-۹-۴ بهینه سازی پارامتر شبکه

اولین کمیت فیزیکی قابل استخراج برای انجام محاسبات بعدی، محاسبه ی ثابت شبکه می باشد. برای بهینه کردن این پارامتر، مقدار ثابت شبکه ی آزمون، که از طریق نرم افزار VNL بدست آوردیم را با دقتی حدود چند درصد (کشش و کرنش) بهینه می کنیم. به ازای نقطه ای که انرژی نهایی کمینه شد نمودار ثابت شبکه بهینه شده و بردار شبکه انرژی کمینه بعنوان ثابت شبکه ی بهینه شده انتخاب می شود. مقدار ثابت شبکه بهینه شده در جدول ۴-۱۰ نشان داده شده است .

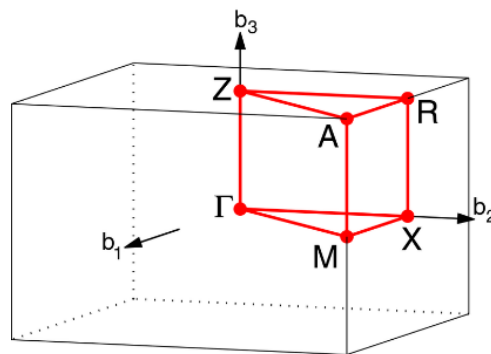
جدول (۴-۱۰): مقادیر ثابت شبکه ی بهینه شده برای CeO_2 با استفاده از تقریب LDA و GGA

مقدار بدست آمده در این کار با استفاده از تقریب $\text{LDA}(A^0)$	مقدار ثابت شبکه بدست آمده با استفاده از تقریب $\text{GGA}(A^0)$
۳/۸۲	۳/۷۸

۱۰-۴ بررسی ساختار الکترونی نانو صفحه CeO_2 (۰۰۱) با استفاده از تقریب GGA

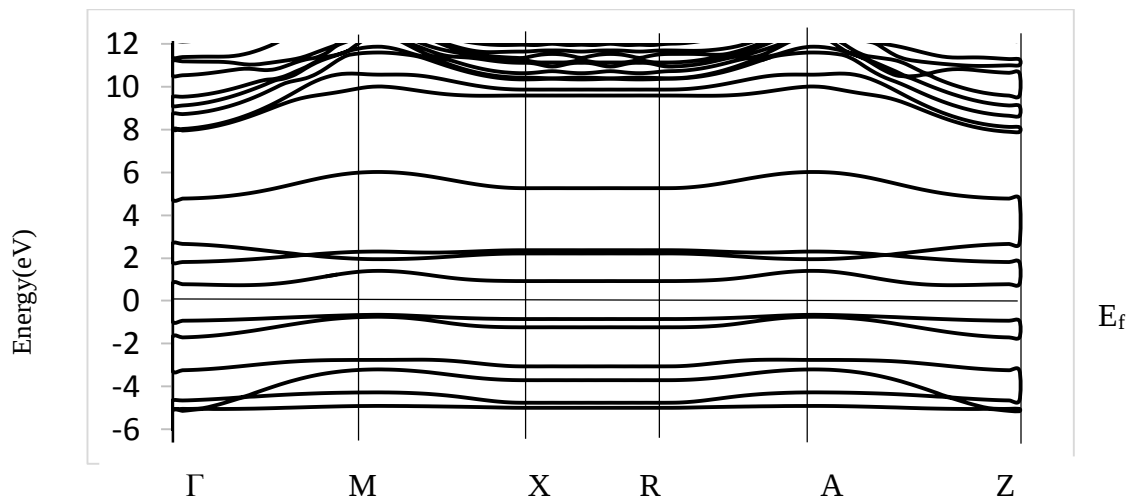
۱۰-۱-۴ ساختار نواری

برای محاسبه ی ساختار نواری سریم اکساید ابتدا باید مسیر مناسب انتگرال گیری در ناحیه ی بریلوئن انتخاب شود. در شکل (۳۰-۴) مسیر انتگرال گیری در فضای وارون ساختار تتراگونال نشان داده شده است [۳۱]. ساختار نواری نیمرساناها بطور مستقیم تحت تاثیر جذب و گسیل نور می باشند. برای نیمرساناهایی که گاف نواری غیرمستقیم دارند، یک فونون اضافی باید جذب یا گسیل شود برای اینکه تکانه حرکتی بلور پایسته بماند و یک فرآیند فوتون جذبی یا گسیلی با کارایی کمتر بوجود آید [۵۴].



شکل (۳۰-۴) : مسیر انتگرال گیری در فضای وارون ساختار تتراگونال

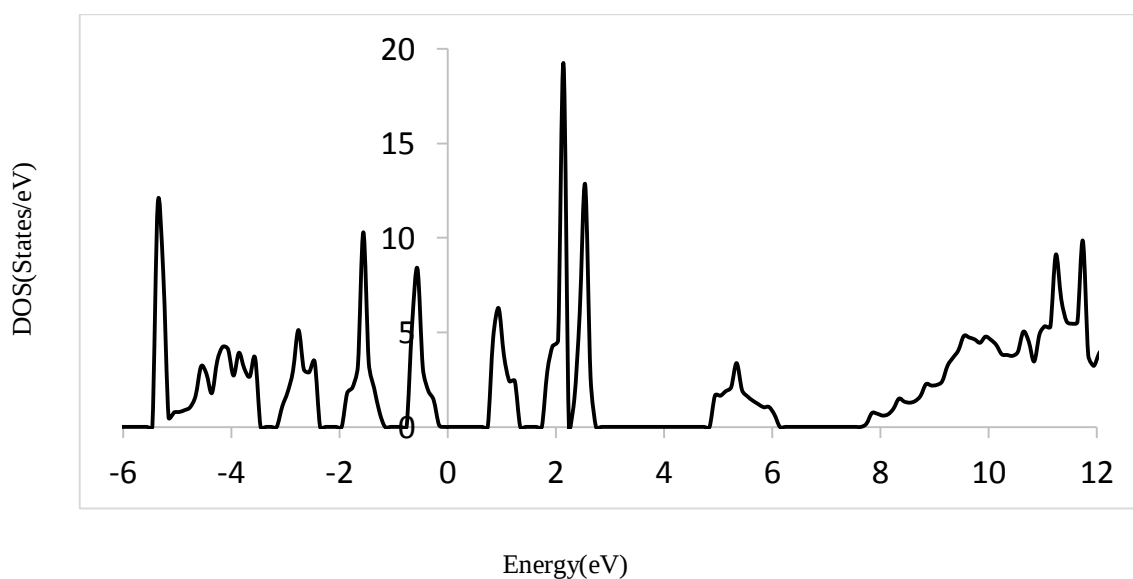
بعد از انجام محاسبات خودسازگار، ساختار نواری را توسط کد محاسباتی اسپرسو را بدست می آوریم. همان طور که در شکل (۳۱-۴) مشاهده می کنید بازه ی انرژی از ۱۰- تا ۱۵ eV مورد بررسی قرار گرفته است. مقدار گاف نواری حدود ۱/۰۸ eV بدست آمد. گاف نواری این نانو صفحه هم از نوع غیرمستقیم است. وارد کردن خلا به بردار شبکه ی C باعث برهمکنش نداشتن صفحات با هم بوده و این امر سبب شده است که گاف نواری نسبت به حالت حجمی کاهش چشمگیری داشته باشد.



شکل (۴-۳۱): نمودار ساختار نواری نانو صفحه (۰۰۱) سربیم اکساید با استفاده از تقریب GGA.

۴-۲-۱۰ چگالی حالت ها

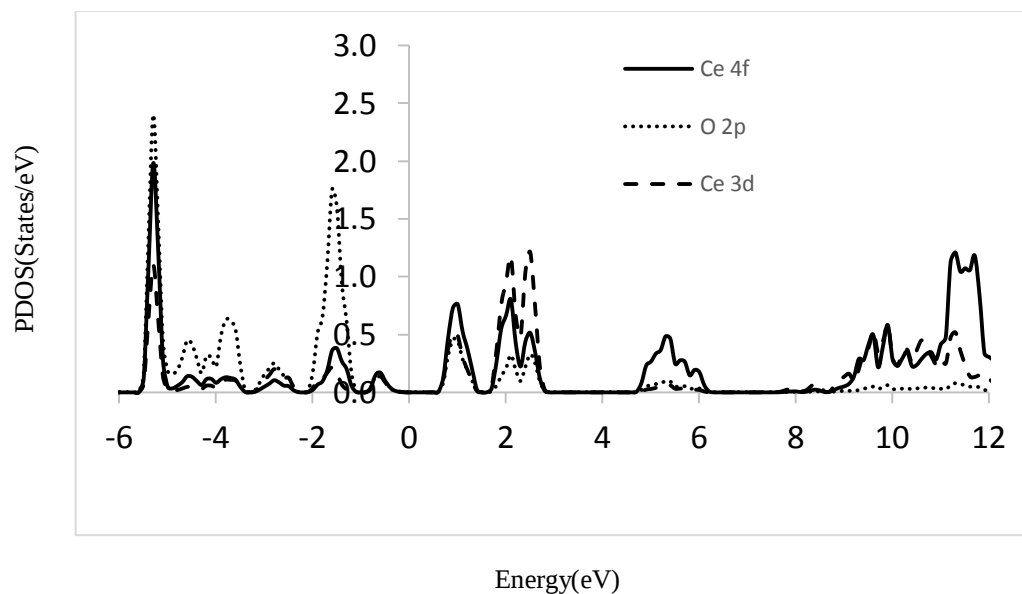
کمیت دیگر محاسبه شده در این تحقیق چگالی حالت کلی و جزئی است که در شکل های (۴-۳۲) و (۴-۳۳) نشان داده شده است. منظور از چگالی یک سیستم تعداد حالت های الکترونی اشغال شده در دسترس در واحد حجم در واحد انرژی است که اطراف یک انرژی میتواند وجود داشته باشد. بازه ی انرژی حدود ۱۰- تا ۱۵ eV انتخاب شده است.



شکل (۴-۳۲): نمودار چگالی حالات کلی محاسبه شده نانو صفحه (۰۰۱) سربیم اکساید با استفاده از تقریب

GGA.

در نمودار چگالی حالت جزئی (شکل ۴-۳۳) در حدود انرژی 1 eV بیشترین میزان حالت برای اشغال شدن توسط الکترون ها مربوط به اوربیتال f اتم Ce می باشد. همان طور که گفتیم در حدود انرژی 5 eV با یک گاف انرژی روبرو هستیم که مربوط به اوربیتال p اتم O می باشد. حالت p اتم اکسیژن و f اتم سریم باعث بوجود آمدن گاف نواری حدود $1/0.8\text{ eV}$ می شوند که با مقداری که از روی ساختار نواری بدست آوردیم برابر است.



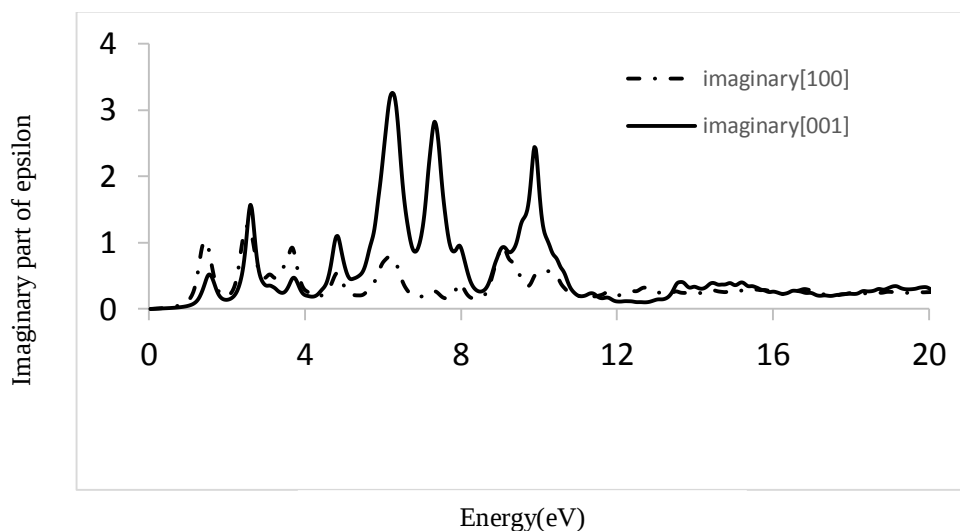
شکل (۴-۳۳) : نمودارهای چگالی حالت جزئی نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA.

۴-۱۱ بررسی خواص اپتیکی نانو صفحه CeO_2 (۰۰۱) با استفاده از تقریب GGA

ما در این بخش به بررسی خواص اپتیکی نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA می پردازیم. قبل از انجام محاسبات باید به این نکته دقت کنیم که به علت اینکه این نانو صفحه دارای ساختار تتراگونال می باشد ($a=b \neq c$), می توانیم رفتار بلور را فقط در راستای $[100]$ و $[001]$ بررسی کنیم زیرا رفتار بلور در راستای $[100]$ و $[010]$ همسانگرد می باشد و در راستای $[001]$ ناهمسانگرد می باشد.

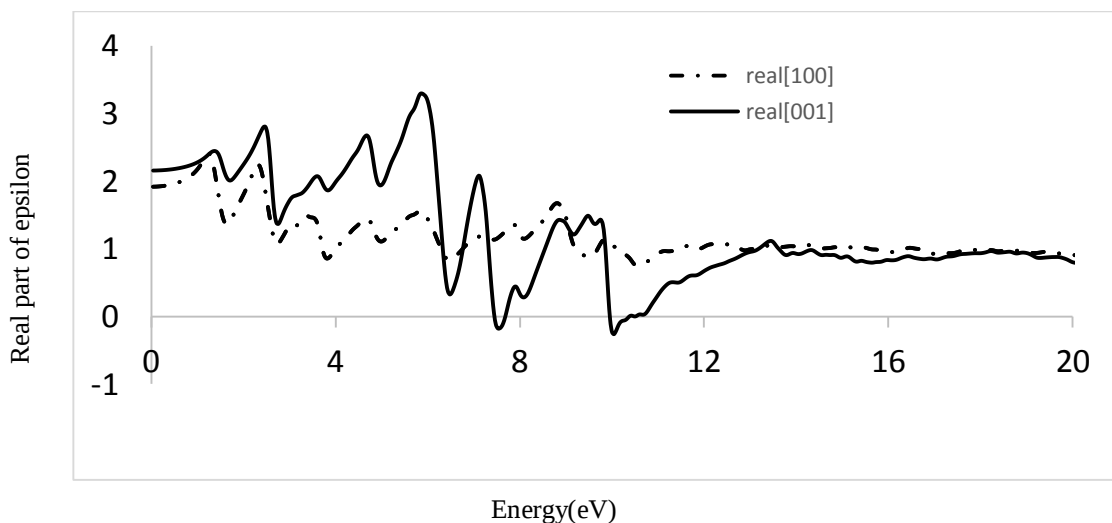
۴-۱۱-۱ تابع دی الکتریک

تابع دی الکتریک مواد غیر خطی، تانسوری مختلط است که به فرکانس، بسامد بردار موج بستگی دارد. قسمت موهومی تابع دی الکتریک به ساختار نوار الکترونی یک جامد وابسته می باشد. نمودار تابع دی الکتریک سهم موهومی و حقیقی در شکل (۴-۳۴) و (۴-۳۵) رسم شده است. سهم موهومی تابع دی الکتریک نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید تا حدود انرژی 0.9 eV صفر می باشد. این بدان معناست که فوتون ها با انرژی کمتر از پهنای گاف قادر به گذار نبوده لذا جذبی صورت نمی گیرد. بیشترین قله مربوط به انرژی حدود 6 eV در راستای [۰۰۱] می باشد. گاف اپتیکی بدست آمده در توافق خوبی با مقدار گاف محاسبه شده از ساختار نواری است.



شکل (۴-۳۴) : نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA.

همان طور که در شکل (۴-۳۵) مشاهده می کنید شدت قله در راستای [۰۰۱] در بازه ی انرژی حدود 6 eV به بیشترین مقدار خود می رسد. این بدان معناست که در این محدوده رسانندگی اپتیکی بسیار ضعیف است یعنی رسانندگی با ثابت دی الکتریک نسبت عکس دارد. رفتار ماده در اکثر راستاها و بازه های انرژی، دی الکتریکی می باشد. مقدار ثابت دی الکتریک استاتیک در جدول (۴-۱۱) گزارش شده است.



شکل (۴-۳۵): نمودار قسمت حقیقی تابع دی الکتریک نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA.

جدول (۴-۱۱): مقدار ثابت دی الکتریک نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید در این کار

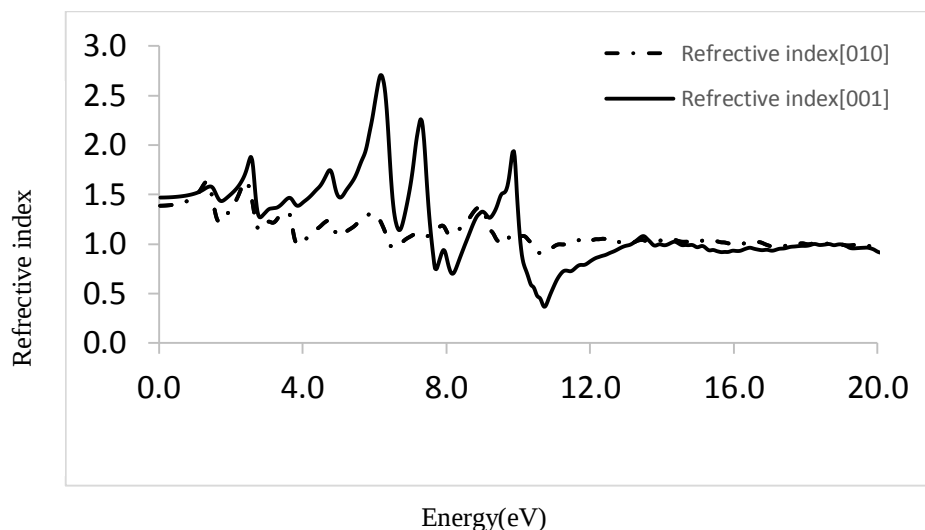
راستا	$\epsilon_1(\omega=0)$
[۱۰۰]	۱/۹۳
[۰۰۱]	۲/۱۵

۴-۱۱-۲ ضریب شکست و خاموشی

نمودار ضریب شکست و خاموشی در شکل (۴-۳۶) و (۴-۳۷) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود در نمودار ضریب شکست در حدود انرژی $6/5 \text{ eV}$ شاهد بیشترین شدت قله می باشیم که نشان دهنده ی بیشترین میزان انتشار امواج الکترومغناطیسی می باشد. مقدار ضریب شکست استاتیک در دو راستا در جدول (۴-۱۲) نشان داده شده است.

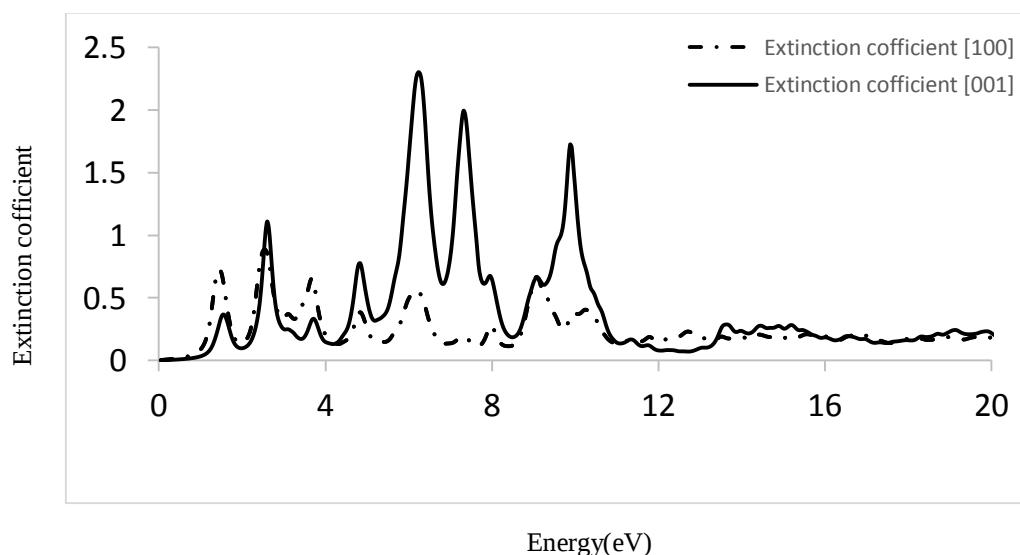
جدول (۴-۱۲): مقادیر ضریب شکست استاتیک محاسبه شده.

راستا	$n(\omega=0)$
[۱۰۰]	۱/۲
[۰۰۱]	۱/۵



شکل (۴-۳۶): نمودارهای ضریب شکست نانو صفحه (۰۰۱) سربیم اکساید با استفاده از تقریب GGA .

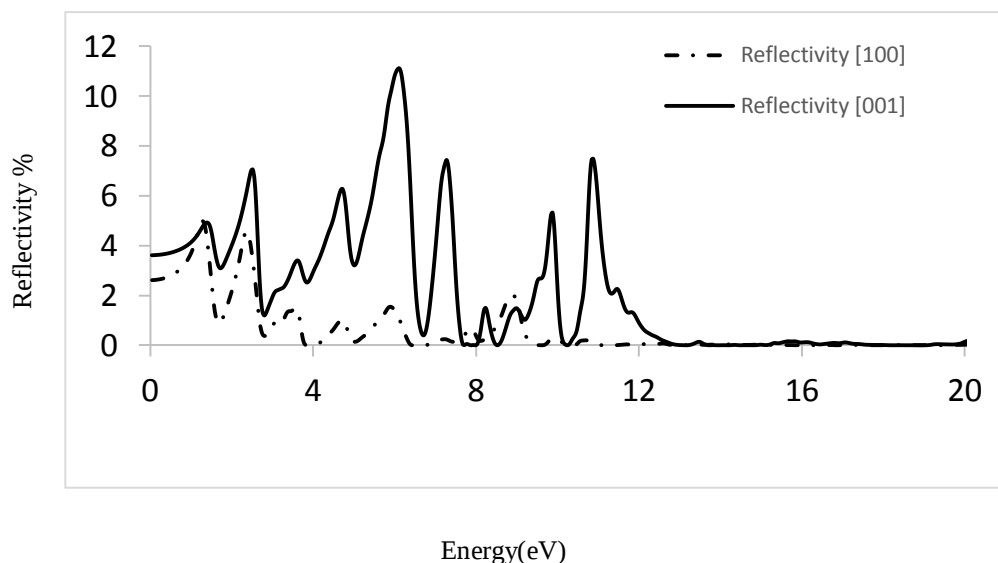
ضریب خاموشی میزان گسیل امواج الکترومغناطیسی را نشان می دهد با توجه به این تفسیر از ضریب خاموشی، بیشترین میزان گسیل فوتون مربوط به انرژی حدود 6 eV در راستای $[001]$ می باشد. در نمودار ضریب خاموشی بر حسب انرژی تا انرژی حدود 0.96 eV دارای یک گاف اپتیکی می باشد که بیانگر این است که گسیل فوتون از سطح بلور صفر می باشد.



شکل (۴-۳۷): نمودارهای ضریب خاموشی نانو صفحه (۰۰۱) سربیم اکساید با استفاده از تقریب GGA .

۳-۱۱-۴ طیف بازتابندگی

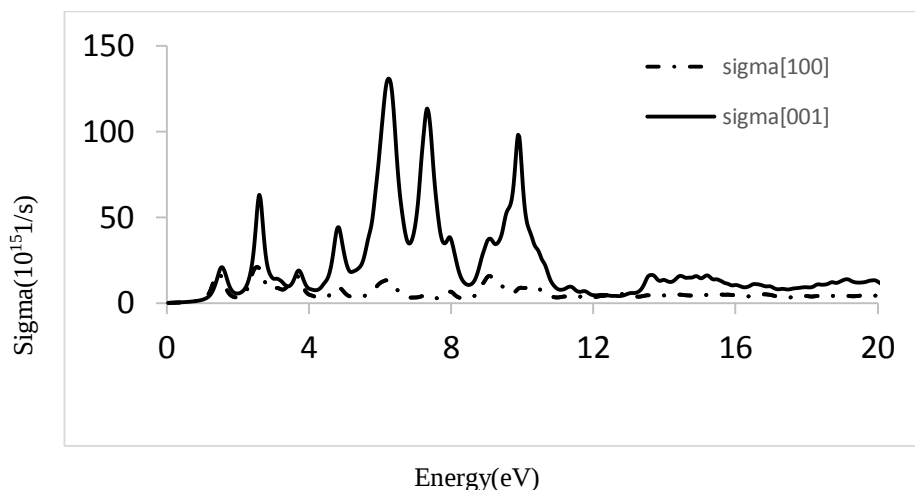
طیف بازتابندگی نانو صفحه (۰۰۱) CeO_2 در شکل (۴-۳۸) نشان داده شده است. در انرژی حدود ۶ eV راستای [۰۰۱] شاهد بیشترین میزان تابندگی هستیم. بعد از این مقدار انرژی، شاهد افت قله تا حدود انرژی ۷ eV می‌باشیم که این کاهش ناگهانی ناشی از آستانه ی گذار بین نواری می‌باشد. گذار بین نواری بدین معنا که، الکترون های ظرفیت از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیخته می‌شوند این برانگیختگی می‌تواند در اثر کمترین برانگیختگی گرمایی (در دمای اتاق) یا اعمال میدان الکتریکی خارجی باشد.



شکل (۴-۳۸) : نمودارهای بازتاب نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب GGA.

۴-۱۱-۴ رسانندگی

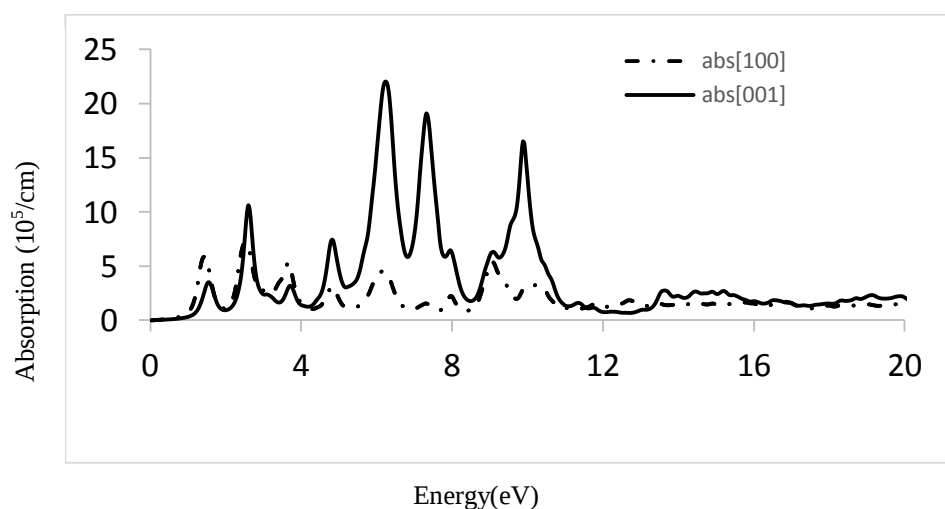
در شکل (۴-۳۹) نمودار رسانندگی اپتیکی بر حسب انرژی نمایش داده شده است. در نقاطی که شاهد حضور قله هستیم، بیشترین میزان جریان رسانی الکترون ها وجود دارد. بیشترین میزان رسانندگی مربوط به راستای [۰۰۱] و انرژی حدود ۶ eV می‌باشد. قله های موجود در نمودار رسانندگی اپتیکی با قله های موجود در نمودار ضریب خاموشی و تابع دی الکتریک هم خوانی دارد. ترتیب گذارهای بین نواری در این نمودار های ذکر شده، مطابق با نمودار رسانندگی می‌باشد.



شکل (۴-۳۹): نمودارهای ضریب رسانندگی نانو صفحه (۰۰۱) سربیم اکساید با استفاده از تقریب GGA.

۴-۱۱-۵ طیف جذب اپتیکی

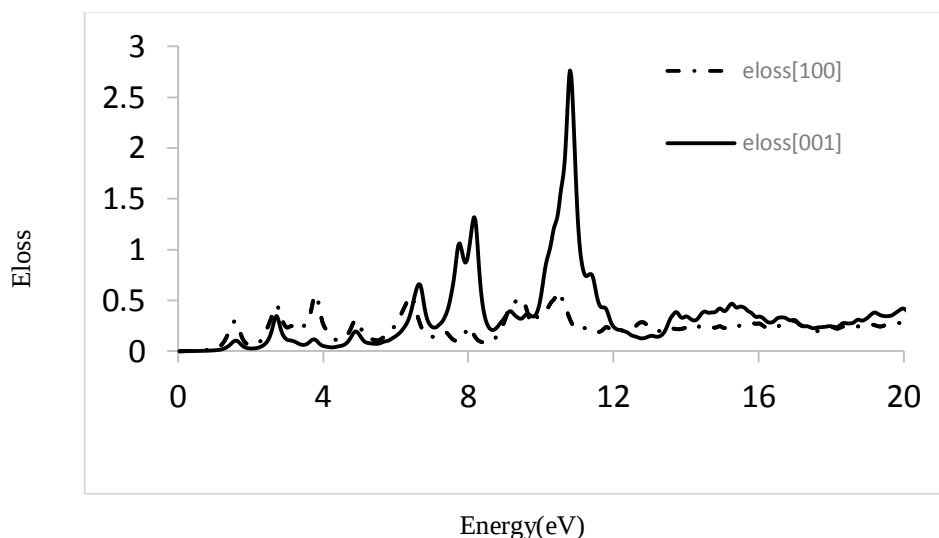
ضریب جذب یک ماده نشان دهنده ی میزان جذب تابش الکترومغناطیسی با طول موج معین می باشد. شکل (۴-۴۰) تغییرات ضریب جذب بر حسب انرژی موج را نشان می دهد. قله های مشاهده شده متناظر با قله های مشاهده شده در نمودار موهومی تابع دی الکتریک می باشد. به علت ساختار تتراگونال گونه نانو صفحه (۰۰۱) سربیم اکساید جذب فوتون برای انجام گذار در راستاهای [۱۰۰] و [۰۰۱] بصورت همسانگرد و در راستای [۰۰۱] بصورت ناهمسانگرد رخ می دهد.



شکل (۴-۴۰): نمودارهای جذب نانو صفحه (۰۰۱) سربیم اکساید با استفاده از تقریب GGA.

۴-۱۱-۶ اتلاف انرژی

طیف سنجی اتلاف انرژی روش توانمندی در تجزیه و تحلیل حالت های اشغال شده بالای تراز فرمی با تفکیک جزئی زیر نانومتر است. این طیف در بردارنده ی تحریک دسته جمعی الکترون های ظرفیت (پلاسمونها) به داخل حالت های اشغال نشده در نوار رسانش است. طیف اتلاف انرژی الکترون محاسبه شده در شکل (۴-۴۱) آورده شده است. اتلاف انرژی الکترون از حدود $1/0.8 \text{ eV}$ (گاف انرژی) شروع و در انرژی $10/84 \text{ eV}$ به بیشینه مقدار خود می رسد که در واقع همان انرژی مربوط به پلاسمون حجمی است. قله واقع بین انرژی ۶ تا 14 eV مربوط به اتلاف ناشی از گذارهای اوربیتال f نوار رسانش به p نوار ظرفیت است.

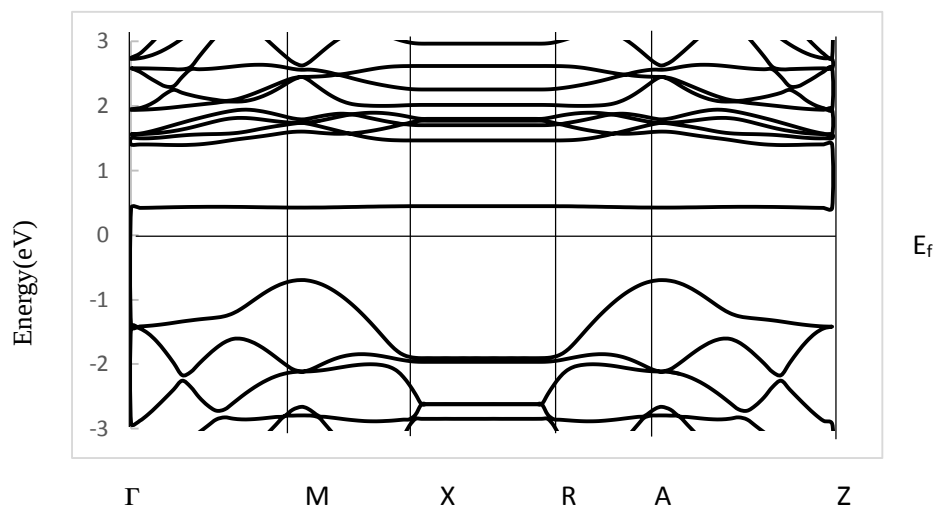


شکل (۴-۴۱) : نمودار های اتلاف انرژی نانو صفحه (۰۰۱) سربیم اکساید با استفاده از تقریب GGA.

۴-۱۲ بررسی خواص الکترونی نانو صفحه CeO_2 (۰۰۱) با استفاده از تقریب LDA

۴-۱۲-۱ ساختار نواری

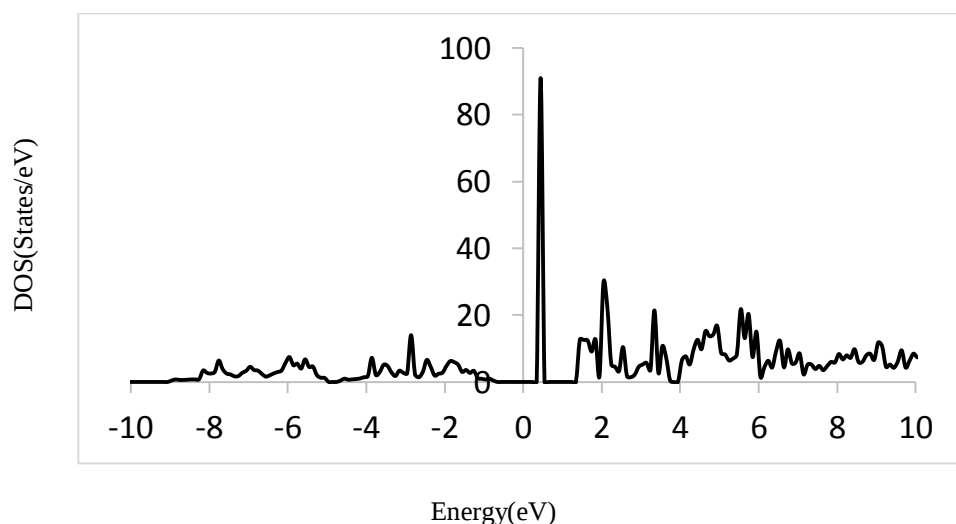
نمودار ساختار نواری سربیم اکساید در شکل (۴-۴۲) نشان داده شده است. بعد از انجام محاسبات خودسازگار و انتگرال گیری در ناحیه ی کاهش ناپذیر بریلوئن، گاف نواری سربیم اکساید حدود $1/20 \text{ eV}$ بدست آمد. مقدار گاف نواری بدست آمده از نوع غیرمستقیم است.



شکل (۴-۴۲): نمودار ساختار نواری نانو صفحه (۰۰۱) سربیم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

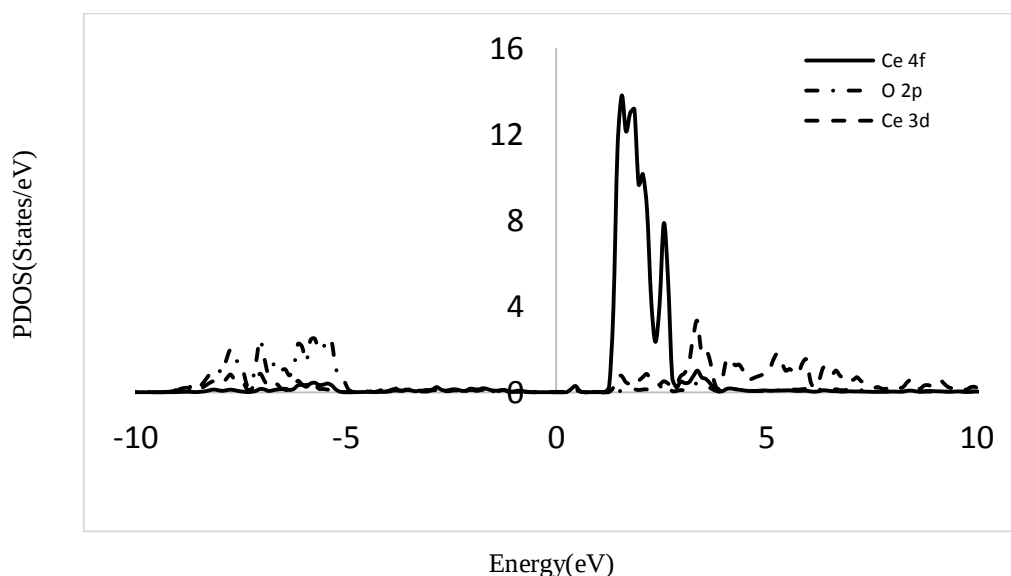
۴-۲-۱۲ چگالی حالت ها

توزیع الکترون در طیف انرژی بوسیله چگالی حالت ها توصیف می شود. طیف چگالی حالت های کلی نانو صفحه ی CeO_2 (۰۰۱) در گستره ی انرژی -15 eV تا 15 eV در شکل (۴-۴۳) رسم شده است. در نمودار چگالی حالت ها مقیاس انرژی صفر نشان دهنده ی مکان تراز فرمی است که با خط چین عمودی نشان داده شده است. نوار ظرفیت در ناحیه ی زیر تراز فرمی با گافی از نوار رسانش که بالای تراز فرمی است جدا شده است.



شکل (۴-۴۳): نمودار چگالی حالت های کلی نانو صفحه (۰۰۱) سربیم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

برای اینکه بهتر بتوانیم نقش اوربیتال هر اتم را در چگالی حالت های کلی مورد بررسی قرار دهیم چگالی حالت جزئی را مورد بررسی قرار می دهیم. نمودار چگالی حالت های جزئی در شکل (۴-۴۴) نشان داده شده است. بیشینه قله ی مشاهده شده در بازه ی انرژی 15 eV تا 15 eV مربوط به انرژی حدود 2 eV می شود که ناشی از اوربیتال f اتم Ce می باشد. اوربیتال این اتم نقش مهمی در نوار رسانش ایفا می کند. قله ی مربوط به انرژی حدود 5 eV هم از اوربیتال p اتم O ناشی می شود که نقش مهمی در نوار ظرفیت ایفا می کند. توزیع چگالی حالت های الکترون اوربیتال 4f اتم Ce در اطراف سطح فرمی بیشتر از اوربیتال p اتم O است. با توجه به نمودار چگالی حالت های کلی و جزئی می بینیم که اکثر الکترون های f در محدوده ی سطح فرمی متمرکز شده اند، این نشان دهنده ی این است که الکترون های 4f اتم Ce جایگزیده هستند.



شکل (۴-۴۴) : نمودار های چگالی حالت های جزئی نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

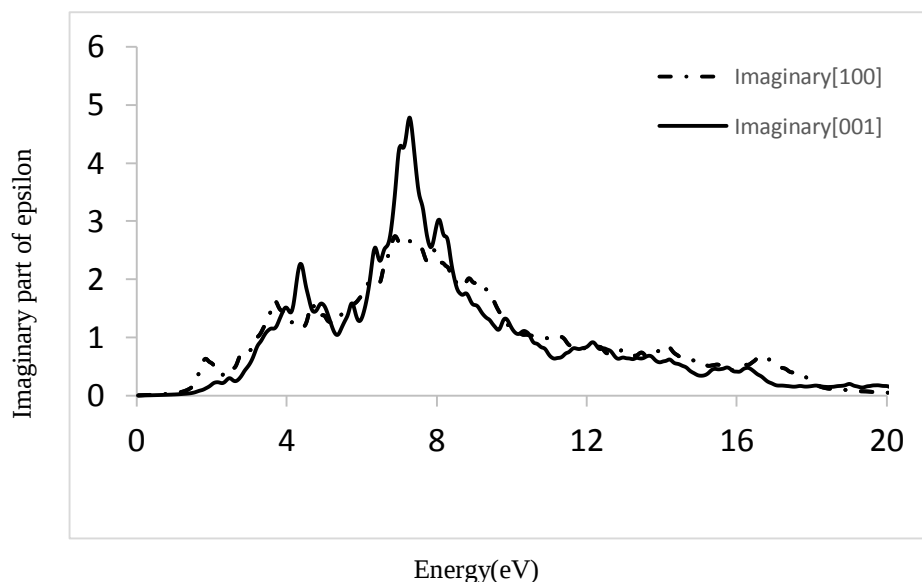
۴-۱۳ بررسی خواص اپتیکی نانو صفحه CeO_2 (۰۰۱) با استفاده از تقریب LDA

رفتار اپتیکی جامدات تنها به الکترون های آزاد بستگی ندارد، بلکه متاثر از همه ی الکترون های موجود در جامد است. از آن جا که تابع دی الکتریک به ساختار نواری الکترونی بلور بستگی دارد و بررسی های

تابع دی الکتریک با استفاده از طیف نمایی اپتیکی، در تعیین ساختار نواری کلی بلور بسیار سودمند است، به محاسبه ی خواص اپتیکی نیمرسانای مذکور پرداختیم.

۴-۱-۱۳ تابع دی الکتریک

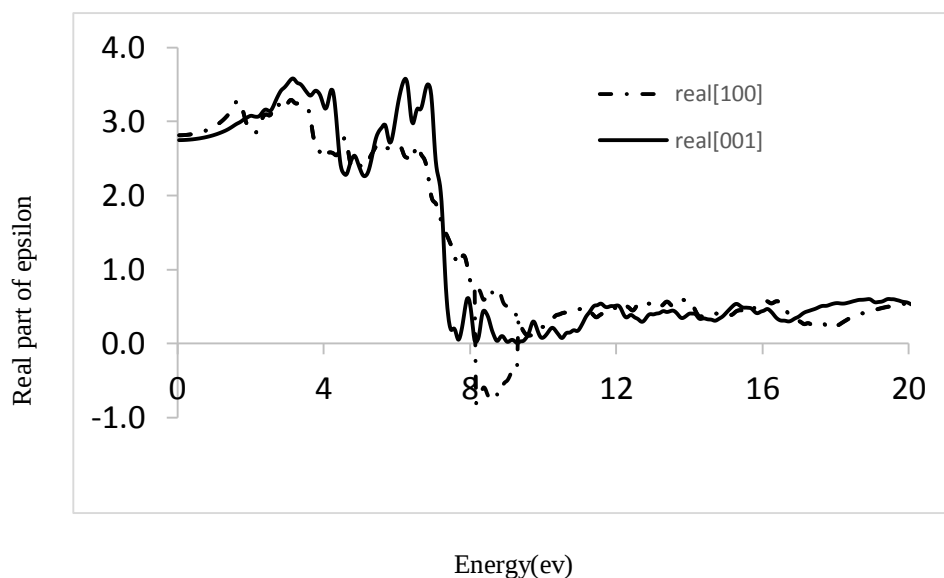
قسمت موهومی تابع دی الکتریک که در شکل (۴-۴۵) نشان داده شده است، مستقیماً از گذارهای بین نواری ناشی می شود. این نمودار قله ی بزرگی در حدود انرژی 7 eV دارد که مربوط به راستای $[001]$ اتم سریم اکساید می باشد. این بیشینه قله از گذارهای زیر تراز فرمی یعنی اوربیتال p اتم اکسیژن به بالای تراز فرمی یعنی حالت f اتم سریم ناشی می شود. تا حدود انرژی $1/3\text{ eV}$ با گاف اپتیکی مواجه می شویم که در توافق خوبی با گاف نواری الکترونی سریم اکساید می باشد. اولین قله در این نمودار مربوط به انرژی حدود 2 eV در راستای $[100]$ می باشد که با توجه به نمودار چگالی حالت های جزئی محاسبه شده، از حضور چگالی حالت های $O:2p$ و $Ce:4f$ ناشی می شود.



شکل (۴-۴۵): نمودارهای قسمت موهومی تابع دی الکتریک نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

قسمت حقیقی تابع دی الکتریک در شکل (۴-۴۶) نشان داده شده است. این نمودار در حدود انرژی 4 eV در راستاهای $[100]$ و راستای $[001]$ قله بزرگی دارد، وجود این قله بزرگ بدین معناست که در

این محدوده رسانندگی اپتیکی بسیار ضعیف است یعنی ثابت دی الکتریک با رسانندگی اپتیکی رابطه ی عکس دارد. در این محدوده که ثابت دی الکتریک دارای قله است، یعنی انرژی ترازها مانع عبور امواج الکترومغناطیسی و در عوض جذب آن می شوند و به فوتون تبدیل می گردند. یعنی اگر انرژی فوتون تابشی از گاف انرژی ماده کمتر باشد ماده شفاف عمل می کند و فوتون هایی که دارای انرژی برابر گاف ماده باشد جذب می شوند و ماده به صورت کدر عمل می کند. در محدوده انرژی 8 eV در راستای $[100]$ ماده رفتار فلزی از خود نشان می دهد.

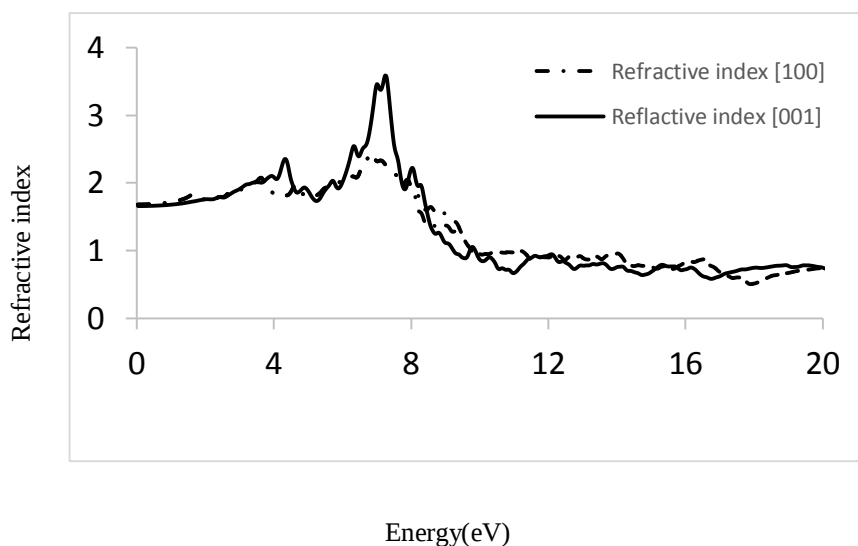


شکل (۴-۴۶): نمودارهای قسمت حقیقی تابع دی الکتریک نانو صفحه (۰۰۱) سربیم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

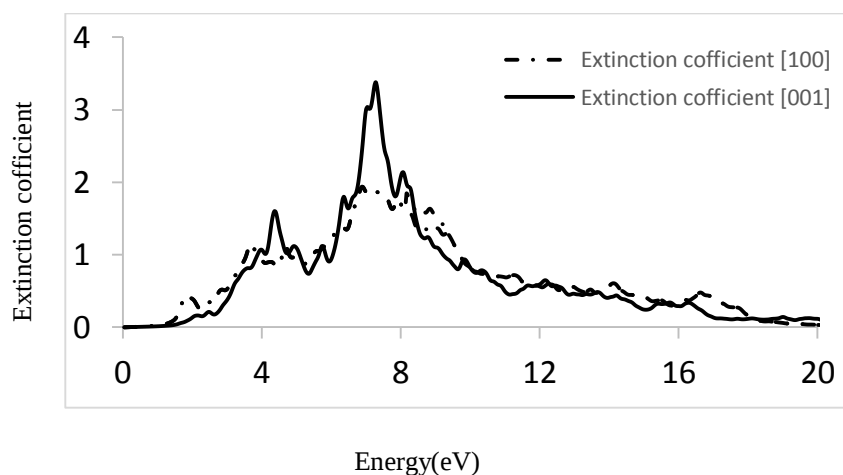
۴-۲-۱۳ ضریب شکست و ضریب خاموشی

نمودار ضریب شکست و خاموشی نانو صفحه (۰۰۱) CeO_2 در شکل های (۴-۴۷) و (۴-۴۸) نشان داده شده است. همان طور که قبلا توضیح دادیم چگونگی انتشار امواج الکترومغناطیسی در یک محیط به ضریب شکست و خاموشی بستگی دارد. مقدار ضریب شکست استاتیک با توجه به نمودار زیر در راستای $[100]$ حدود $1/67 \text{ eV}$ و در راستای $[001]$ حدود $1/63 \text{ eV}$ می باشد. بیشترین میزان انتشار امواج مربوط به راستای $[001]$ است که در حدود $7/30 \text{ eV}$ می باشد. در بررسی نمودار ضریب خاموشی به این نتیجه می رسیم که بیشترین میزان گسیل فوتون از ماده مربوط به راستای $[001]$ و

انرژی حدود $7/30 \text{ eV}$ می باشد. مقادیر ضریب خاموشی با افزایش انرژی کاهش می یابد در حالی که مقادیر ضریب شکست با افزایش انرژی به مقدار ثابتی می رسد و دیگر تغییر نمی کند. علت اینکه ضریب شکست در انرژی های بالاتر محو می شود بخاطر این واقعیت است که ماده در خارج از انرژی های معین، فوتون های پر انرژی را جذب می کند و دیگر نمی تواند مانند ماده ی شفاف عمل کند. مقدار گاف بوجود آمده در این نمودار در توافق خوبی با گاف بوجود آمده در نمودار سهم موهومی تابع دی الکتریک و گاف نواری ایجاد شده در نمودار ساختار نواری می باشد.



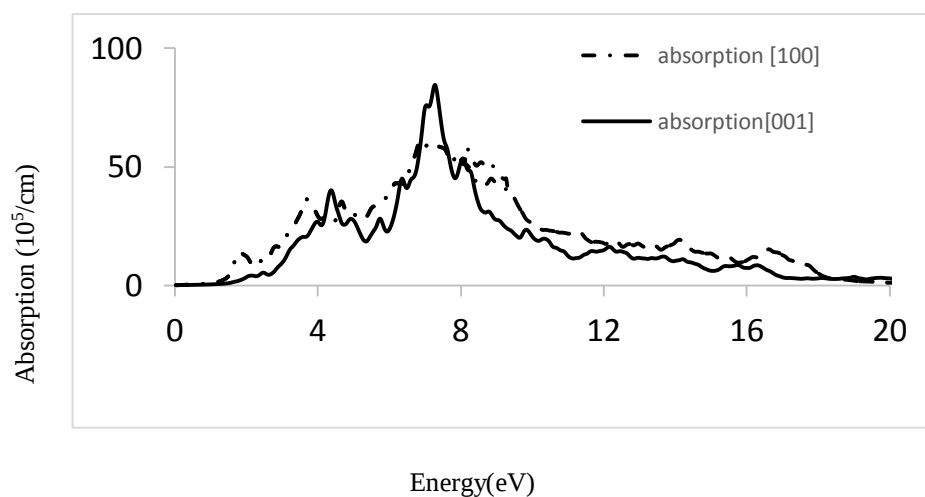
شکل (۴-۴۷): نمودارهای ضریب شکست نانو صفحه (۰۰۱) سرب اکساید با استفاده از تقریب LDA.



شکل (۴-۴۸): نمودارهای ضریب خاموشی نانو صفحه (۰۰۱) سرب اکساید با استفاده از تقریب LDA.

۴-۳-۱۳ جذب

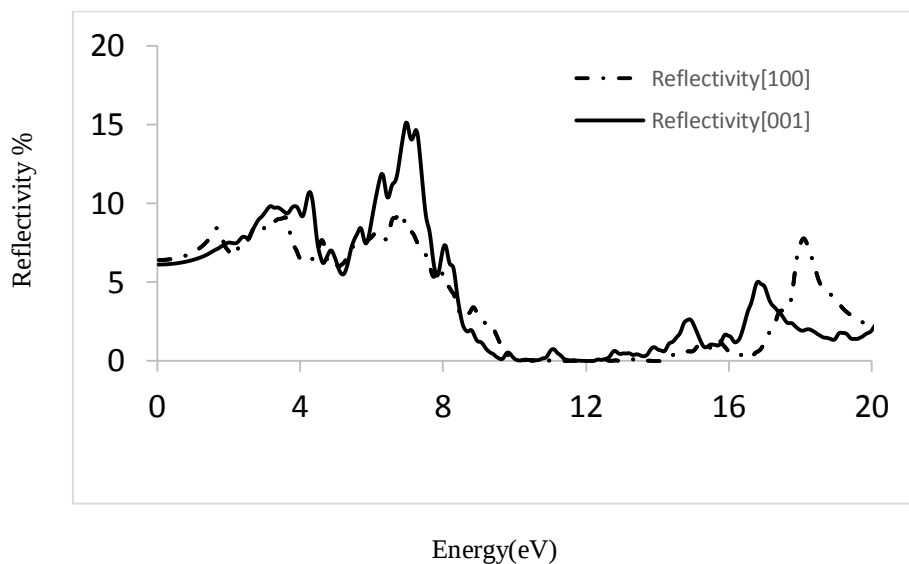
نمودار ضریب جذب برای نیمرسانای مذکور در شکل (۴-۴۹) نشان داده شده است. در این نمودار با توجه به ساختار نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید جذب فوتون برای انجام گذار بین ترازهای مختلف بطور ناهمسانگرد رخ می دهد. بیشترین میزان جذب فوتون از سطح ماده مربوط به راستای [۰۰۱] حدود $7/32 \text{ eV}$ می باشد که متناظر با قله های مشاهده شده در نمودار تابع دی الکتریک سهم موهومی و نمودار ضریب خاموشی می باشد. طیف جذب به ازای انرژی های بیشتر از گاف، به علت گذارهای بین نواری دارای پاشندگی می باشد.



شکل (۴-۴۹) : نمودارهای جذب نانو صفحه (۰۰۱) سریم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

۴-۴-۱۳ طیف بازتابندگی

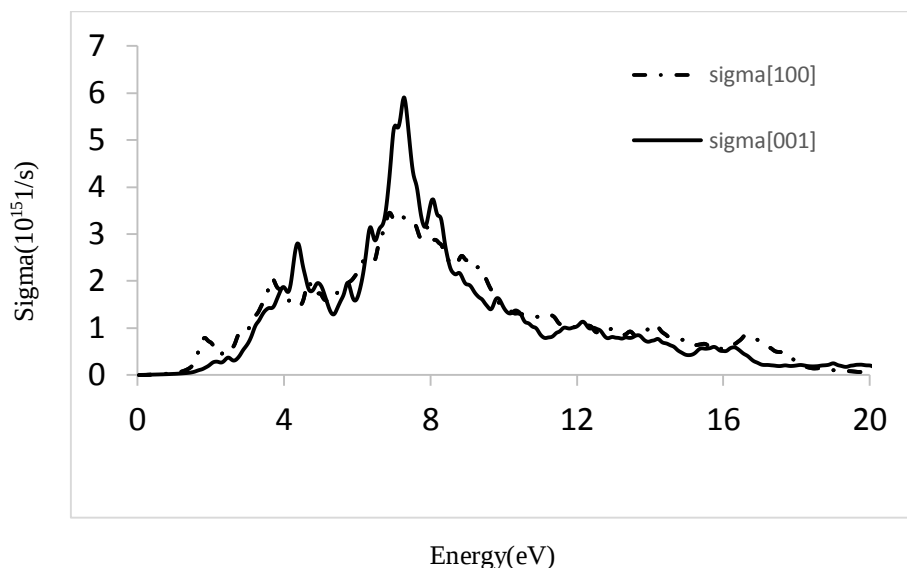
نمودار بازتابندگی بر حسب انرژی در شکل (۴-۵۰) نشان داده شده است. بیشترین مقدار بازتابندگی مربوط به راستای [۰۰۱] در انرژی حدود $7/32 \text{ eV}$ رخ می دهد. بعد از این انرژی با افت شدید بازتابندگی مواجه می شویم که نشان دهنده ی گذار بین نواری فوتون می باشد. هر قدر شدت نمودارهای طیف بازتابندگی کمتر باشد، انتقال های اپتیکی بیشتری در ماده اتفاق می افتد و باعث تولید زوج الکترون و حفره خواهد شد. یکی از دلایلی که از سریم اکساید در سلول های خورشیدی استفاده می شود بازتاب و اتلاف کم و جذب بالا می باشد.



شکل (۴-۵): نمودار های طیف بازتابندگی نانو صفحه (۰۰۱) سرب اکساید با استفاده از تقریب LDA.

۴-۵-۱۳ رسانندگی

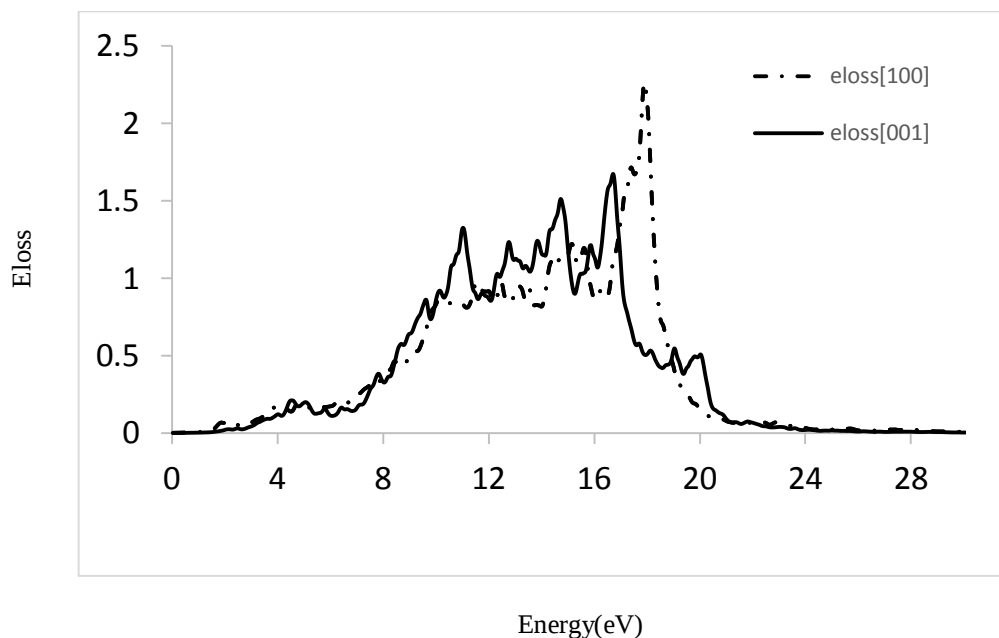
نمودار رسانندگی اپتیکی برحسب انرژی در شکل (۴-۵۱) رسم شده است. در حدود انرژی $7/30 \text{ eV}$ و در راستای [۰۰۱] شاهد بیشترین میزان جریان رسانشی الکترون ها هستیم. قله های موجود در نمودار رسانندگی با قله های موجود در نمودار جذب همخوانی دارد. ترتیب گذارهای بین نواری مربوط به قله ، مطابق با ترتیب گذارهای بین نواری در نمودارهای جذب، ضریب خاموشی و بخش موهومی تابع دی الکتریک می باشد. گاف اپتیکی بوجود آمده در نمودار رسانندگی با گاف نواری الکترونی در توافق خوبی است. همان طور که قبلا اشاره کردیم تابع دی الکتریک با رسانندگی نسبت عکس دارد. طبق نمودار همان طور که انتظار می رود در قله هایی که رسانندگی ضعیفی داریم نمودار تابع دی الکتریک دارای بیشترین شدت می باشد.



شکل (۴-۵): نمودارهای رسانندگی نانو صفحه (۰۰۱) سربیم اکساید با استفاده از تقریب LDA.

۴-۶-۱۳ اتلاف انرژی

طیف اتلاف انرژی در شکل (۴-۵۲) نشان داده شده است. تابع اتلاف انرژی متناسب با احتمال اتلاف انرژی E در واحد طول برای یک الکترون در حال عبور از محیط است. این طیف دربردارنده ی تحریک دسته جمعی الکترون های ظرفیت (پلاسمون ها) است. اتلاف انرژی از انرژی 2 eV شروع شده است و در انرژی 18 eV در راستای $[010]$ شاهد بیشترین اتلاف انرژی هستیم که در واقع همان انرژی مربوط به پلاسمون حجمی است که بیانگر برانگیختگی حجمی چگالی بار الکترونی در بلور است. مواد در فرکانس های پایین تر از فرکانس پلازما به عنوان نیمرسانا و در فرکانس بالاتر از آن بعنوان فلز رفتار می کنند. صفر شدن تابع دی الکتریک سهم حقیقی، یک شرط لازم برای انرژی پلاسمونی است و شرط کافی وجود قله برجسته در تابع اتلاف است .



شکل (۴-۵): نمودارهای اتلاف انرژی نانو صفحه (۰۰۱) سرب اکساید با استفاده از تقریب LDA.

۴-۱۴ نتیجه گیری

در این پژوهش ساختار الکترونی و اپتیکی CeO_2 در فاز تتراگونال در چارچوب نظریه تابعی چگالی با اعمال تقریب GGA و LDA مطالعه شده است. محاسبات مربوط به ساختار الکترونی، یک گاف غیر مستقیم به اندازه 1.08 eV در تقریب GGA و در تقریب LDA حدود 1.2 eV را نشان می دهد. محاسبات مربوط به چگالی حالت کلی و جزئی نیز وجود گاف نواری به همین اندازه را تاکید می نمایند که از اوربیتال f اتم Ce و p اتم O ناشی می شود. در محاسبات مربوط به ساختار اپتیکی، تابع دی الکتریک، ضریب خاموشی، شکست، جذب، اتلاف انرژی و رسانندگی مورد مطالعه قرار گرفته است. بررسی نمودار جذب از توافق قله های مشاهده شده بین این نمودار و نمودار ضریب خاموشی و تابع دی الکتریک بخش موهومی می دهد. در بررسی بخش حقیقی تابع دی الکتریک، به ازایی که این تابع از قسمت مثبت به مقدار منفی تغییر وضعیت دهد ماده از خود رفتار فلزی نشان می دهد. در حالت کلی وابستگی خواص نوری و الکترونی نانو ذرات نیمرسانا به اندازه شان باعث شده است که خواص نوری و الکترونی متفاوتی با حالت حجمی خود نشان دهند یعنی علاوه بر ترکیب و آرایش اتم ها، ابعاد و وجود خلا بین صفحات نقش مهمی در تعیین خواص اساسی نیمرسانا ها ایفا می کند و از آنجا که ساختار

الکترونی به موقعیت اتم ها بستگی دارد پس انتظار می رود که ساختار نواری و گاف نواری متفاوتی نسبت به حالت حجمی داشته باشیم [۵۴]

۵ جمع بندی

ساختار الکترونی و خواص اپتیکی CeO_2 در حالت حجمی و نانوصفحه با استفاده از نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات مربوطه با استفاده از شبه پتانسیل فوق هموار و با کمک کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شد. در بررسی ساختار الکترونی سریم اکساید، ساختار نواری و چگالی حالت ها محاسبه گردید. برای بررسی خواص اپتیکی نمونه ها، تابع دی الکتریک، جذب، رسانندگی اپتیکی، ضرایب شکست و خاموشی، تابع اتلاف انرژی و بازتابندگی بررسی شدند. در انجام محاسبات چه در حالت حجمی چه در حالت نانو صفحه از هر دو تقریب LDA و GGA استفاده شد. بررسی نمودار چگالی حالت های جزئی نشان می دهد که قسمت پایینی نوار رسانش (نزدیک تراز فرمی) از حالت های $4f$ اتم سریم و حالت های لبه ای نوار ظرفیت از حالت های $2p$ اتم اکسیژن تشکیل شده است. حالت های p اتم اکسیژن سهم عمده را در بیشینه نوار ظرفیت دارد که منجر به تشکیل گاف نواری بین این حالت و حالت f اتم سریم می شود. بررسی نتایج در حالت حجمی نشانگر وجود یک گاف نواری غیرمستقیم به اندازه ی حدود 2.54 eV در تقریب LDA و 1.8 eV در تقریب GGA و در حالت نانو صفحه (110) در تقریب LDA حدود 2.2 eV و در تقریب GGA حدود 0.8 eV و نانو صفحه (001) در تقریب LDA حدود 1.2 eV و در تقریب GGA حدود 1.08 eV می باشد. در بررسی خواص اپتیکی سریم اکساید در حالت نانو صفحه و حجمی، مشاهده گردید که شدت قله ها در نمودار های ضریب خاموشی، ضریب شکست، طیف بازتابندگی، جذب، رسانندگی اپتیکی و تابع اتلاف انرژی در حالت نانو صفحه نسبت به حالت حجمی کاهش می یابد. اولین قله در نمودار تابع دی الکتریک قسمت موهومی نشان دهنده ی اولین گذار ناشی از حالت های $\text{O}:2p$ و $\text{Ce}:4f$ می باشد. قله های موجود در نمودار رسانندگی اپتیکی با قله های موجود در نمودار ضریب خاموشی و تابع دی الکتریک همخوانی

دارد. همچنین ترتیب گذارهای بین نواری مربوط به قله ها متناظر با ترتیب گذارهای بین نواری در نمودارهای جذب، ضریب خاموشی و بخش موهومی تابع دی الکتریک است. در نمودار های ضرایب خاموشی و شکست در حالت حجمی و نانو صفحات با افزایش انرژی شاهد کاهش این ضرایب هستیم که علت آن می تواند برهمکنش ضعیف بین الکترون های رسانش و فوتون های فرودی باشد. کاهش ناگهانی نمودار طیف بازتابندگی نیز می تواند ناشی از آستانه ی گذار بین نواری باشد که الکترون های نوار ظرفیت از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیخته می شوند. این برانگیختگی می تواند در اثر کمترین برانگیختگی گرمایی (در دمای اتاق) یا اعمال میدان الکتریکی خارجی باشد. در حالت کلی کاهش نمودار بازتابندگی باعث تولید زوج حفره الکترون خواهد شد و انتقال اپتیکی خوبی صورت می گیرد یکی از دلایلی که از سریم اکساید برای ساخت سلول های خورشیدی استفاده می شود همین قدرت جذب و انتقال بالا و اتلاف انرژی پایین می باشد.

پیشهادات

با توجه به اینکه در سطح کشور هنوز مطالعات تئوری زیادی روی این مواد بخصوص در حالت نانو صفحات انجام نشده است می توان جذب اکسیژن بر روی نانوصفحات سریم اکساید را مورد مطالعه قرار داد. همچنین می توان خواص الکترونی اپتیکی و مغناطیسی اکسید سریم آلایش یافته با آهن، منگنز و نیکل را نیز مورد بررسی قرار داد.

- [1] L. Eyring. (1979), in” **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**” edited by K. A. Gschneider and L. Eyring ~North-Holland, Amsterdam, Vol. 3, Chap. 27.
- [2] F. M. Z. Zotin, L. Tournayan, J. Varloud, V. Perrichon, and R. Frcty. (1993), Appl.Catal. A General **98, 99**.
- [3] HS Gandhi, M. (1987), Shelef; Stud. Surf. Sci. Catal. **30 p. 199**.
- [4] F. Marabelli and P. Wachter Phys. (1987), Rev. B **36, 1238**.
- [5] E. Wuilloud, B. Delley, W.D. Schneider, and Y. Baer.(1984), Phys. Rev. Lett. **53**.
- [6] M. Niwano, S. Sato, T. Koide, T. Shidara, A. Fujimori, H. Fukutani, S. Shin, and M. Ishigame .(1988), J. Phys. Soc. Jpn.**57**.
- [7] L. Ward, (1998), “**The Optical Constants of Bulk Materials and Films**” Iop Publishing co.
- [8] JohnR. Reitz, Frederick J.milford, Robert W.christy .(1960), “**Foundati ons of electromagnetic Theory**” Addison-Wesley Publishing Company.
- [9] C.M.I. Okoye. (2003), “**First principles study of the electronic and optical properties of zincblende zinc selenide**” Physica B. **337-1-9**.
- [10] Wooten F. (1972), “**Optical properties of solids**”, University press INC, pp.125.
- [11] Jsprit.(2003),“**SemiconductorOptoelectronicsPhysicsand Thecnology**”,Universit y of Michigan, Mc Graw-Hill, Inc, chapter2.

[۱۲] موصلى. زورهنمايى على آباد و جلالى اسد آبادى. س. (۱۳۹۱), “**بررسى خواص الكترواپتيكى**

ترکیبات $\text{XRUO}_3 (\text{X}=\text{Ca}, \text{Sr})$, کنفرانس فیزیک ماده چگال ایران, شاهرود

[13] Z. Nourbakhsh. (2010), “Structural electronic and optical properties of ZnX and CdX compounds ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ and S) under hydrostatic pressure” Journal of Alloys and Compounds .505-698-711.

[14] Victor Antonov. Bruce Harmon. Alexander Yaresko. (2004), “Electronic Structure and Magneto-Optical Properties of Solids” Kluwer Academic Publishers; New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, chapter1.

[۱۵] نوروزی . م و بیضایی. م و سلطانی محمدی . ا. (۱۳۹۱), "بررسی خواص الکترواپتیکی

CdSe با استفاده از نظریه ی تابعی چگالی ", کنفرانس فیزیک ماده چگال ایران , شاهرود.

[۱۶] صالحی. ح و جاودانی . م و باده یان . ح. (۱۳۹۱), " بررسی خواص الکترونی و ساختار ترکیب

مونو فریت استرانسیوم (SrFeO_4) با استفاده از روش FP-LAPW " کنفرانس فیزیک ایران

[17] Ashcroft. Neil W. (1976), “Solid state physics “, The Drude theory of Metals. 1-25.

[18] R. M. Martin. (2004), “Electronic structure: basic theory and practical methods”, Cambridge University Press, Cambridge (UK).

[19] R. M. Dreizler, and E. K. U. Gross. (1990), “Density Functional Theory”, Springer Verlag, Berlin.

[۲۰] سید جواد هاشمی فرد, (۱۲-۱۴ آذر ۱۳۸۷) "آشنایی با مطالعات مغناطیسی در چارچوب نظریه

تابعی چگالی", مدرسه پاییزه تابعی چگالی , دانشکده فیزیک , دانشگاه صنعتی اصفهان.

[21] R. M. Martin. (2004), “Electronic structure basic theory and practical methods”, Cambridge University Press, Cambridge (UK).

[22] G. R. Stewart. (1984), “Heavy – fermion system”, Rev. Mod. Phys. 56755-787.

[23] Jasprit. (1995), “Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor

Structures", University of Michigan, Ann Arbor; chapter 2.

[24] S. Cottenier, (2nd edition)). (2002-2013), **"Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction"**. Ghent University, ISBN 97890807215-1-7.

[۲۵] عباس آقاجانی, (خرداد ۱۳۷۷) "تولید شبه پتانسیل های بهینه و بکار گیری آن در تولید

NaH", دانشکده ی فیزیک , دانشگاه صنعتی اصفهان

[26] Pseudopotential methods for DFT calculations Lorenzo Paulatto.

[27] VIII KOHN-SHAM. (1964), **The pseudopotential Lecture PROBLEM FOR AN ISOLATED ATOM.**

[28] J. P. Perdew and A. Zunger. (1981), Phys. Rev. B **23**, 5048.

[29] Wang, C. Meyer, J. Teichert, N. Auge, A. Rausch, E. Balke, B. et al. (2014), **"Heusler nanoparticles for spintronics and ferromagnetic shape memory alloys"**. Journal of Vacuum Science and Technology B **32**020802.

[30] www.quantum-espresso.org .

[31] M. Fronzi, A. Soon, B. Delley, E. Traversa, and C. Stampfl, J. Chem. (2009), Phys. **131**, 104701.

[32] Punkte hoher. (2011), **"Symmetrie des fcc-Gitters Thomas"**.

[33] E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider, and Y. Baer. (1984), Phys. Rev. Lett **53**, 202.

[34] D. Mullins, S. Overbury, and D. Huntley. (1998), Surface Science **409**, 307

[35] G. Kresse, P. Blaha, J. L. F. Da Silva, and M. V. Ganduglia-Pirovano. (2005), Phys. Rev. B **72**, 237101.

[36] S. Guo, H. Arwin, S. N. Jacobsen, K. Ja'rrendahl, and U. Helmersson. (1995), J. Appl. Phys **77**, 5369.

- [37] F. Marabelli and P. Wachter. **(1987)**, Phys. Rev. B. **36 1238**.
- [38] Wuilloud, E.; Delley, B.; Schneider, W.-D.; Baer. **(1984)**, Y. Phys. Rev.Lett .**53202-205**.
- [39] T. Inoue, Y. Yamamoto, S. Koyama, S. Suzuki, and Y. Ueda. **(1990)**, Appl. Phys.Lett. **561332**.
- [40] M. Niwano, S. Sato, T. Koide, T. Shidara, A. Fujimori, H. Fukutani, S. Shin, and M. Ishigame. **(1988)**, J. Phys. Soc.Jpn. **57, 1489**.
- [40] M. Fronzi, A. Soon, B. Delley, E. Traversa, C. Stampfl, J. Chem. **(2009)**, Phys. **131104701**.
- [41] Bosi S. Da Ros T. Spalluto G, Prato M. **(2003)**,” **Fullerene derivatives: an attractive tool for biological applications**”. Eur J Med Chem **38 913–923**.
- [42] J.Conde, J. Rosa, J. C Lima, and P. V Baptista, Inter. **(2011 -2012)**, J.Photoenergy **619530**.
- [43] Mai, H. X.; Sun, L. D.; Zhang, Y. W.; Si, R.; Feng, W.; Zhang, H.P.; Liu, H. C.; Yan, C. H. (**2005**), J. Phys.Chem. B. **109 24380-24385**.
- [44] Sayle, T. X. T.; Parker, S. C.; Catlow, C. R. A. **(1994)**, Surf. Sci. **316, 329-336**.
- [45] Sayle, D. C.; Maicaneanu, S. A.; Watson, G. W. J. Am. Chem. Soc **(2002)**, **124, 11429-11438**.
- [46] Skorodumova, N. V.; Baudin, M.; Hermansson, K. **(2004)**, Phys. Rev.B, **69 075401, 1-8**.
- [47] M. Fronzi, A. Soon, B. Delley, E. Traversa, C. Stampfl. **(2009)**, J. Chem. Phys.**13119401**.
- [48] M.M. Branda, R.M. Ferullo, M. Causa, F. Illas. **(2011)**, J. Phys. Chem. C **1153716**.
- [49] W.kou and I.S.seehra. **(1978)**, PHYSICAL REVIEW B No. **18 7062 7068**.
- [50]A. Corma; Atienzar, P.; Garcia, H.; Chane-Ching, J.-Y. Nat. **(2004)**, Mater. **3 394**.

[51] الهی. محمد؛ کاکاوندی. رضا (بهمن ۱۳۸۵) "بررسی اثر دما و زمان پخت بر خواص

ساختاری و الکتریکی لایه های نازک " دانشکده فیزیک, دانشگاه رازی کرمانشاه

[۵۲] باده یان. حجت الله و صالحی. حمداله و فرید. منصور " بررسی ویژگی های ساختاری ,

الکترونی و اپتیکی ترکیب BSb در حالت سطح (۱۱۰) و انبوهه با استفاده از مفاهیم اولیه",

دانشگاه فسا, گروه فیزیک , دانشکده علوم. دانشگاه شهید چمران اهواز, گروه فیزیک , دانشکده علوم

[53]W.kou and I. S. seehra. (1978), PhYsICAL REVIEW B, No.187062 7068.

[54] Islam, M.R.; Podder, J. (2009), "Optical properties of ZnO nano fiber thin films grown by spray pyrolysis of zinc acetate precursor" Cryst. Res. Technol 44286-292.

Abstract

In this work electronic structure and optical properties of CeO_2 in the bulk and nanosheetes were investigated theoritically. Structural and optical characteristics of bulk CeO_2 introduce in chapter one. Density Functional Theory (DFT) and Quantum espresso software are presented in chapter 2. In chapters 3 and 4, the results of optical and electronic studies of the bulk and nanosheetes of CeO_2 , are presented which were calculated by using DFT respectivley. Ultrasoft Pseudopotential whit Quantum espresso software were used for all calculations. In optical studies, the band gap energy, density of states, dielectric functiones, absorbtion, optical conductivity, refractive index, extinction coefficient, energy lost and reflectivity were calculated for both bulk and nonosheetes. The calculations were performed by both LDA and GGA aproximations. The obtained density of state of showed that the lower part of the conduction band (near the Fermi level), composes of the Ce: 4f states and the edge states of valance band contains O:2p. The result showed that the band gap calculated by the LDA approximation is closer to the experimental value than GGA approximation and the band gap energy of nanosheetes signficaly descrease compared to the band gap of the bulk CeO_2 .

Key word: DFT, CeO_2 , Optical properties, Nanosheetes



Shahrood University of Technology
Faculty of Physics

Solid Physics

Investigation of electronic and optical properties of Cerium oxide

Mahya Zaretilan

Supervisor(s):

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi
Dr. Morteza Izadifar

2016 February