به نام خدا



دانشکده : فیزیک

رشته علوم وفناوری نانو گرایش نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

مطالعه نظرى خواص الكتروني و اپتيكي سلنيد كادميم خالص وآلاييده

نگارنده : نوذر سلطانی

استاتيد راهنما :

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دكتر محمد ابراهيم قاضى

پیوست شماره ۲

شمارہ: تاریخ:	باسمه تعالى	المنافسة بالمردد
ويرايش:		مديريت تحصيلات تكميلى

دانشکدہ :

گروہ :

مورد

در تاریخ تو سط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کار شنا سی ار شد ارزیابی و با درجه مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتيد داور
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

تقدیم به مادرم

مادر! می خواهم زنده بمانم زنده، زمزمه لالایی نوازشگرت را بشنوم لالاییات سیلان تنهاییام را چندان می خروشاند تا از نگاههای این قرن سرریز کند تا از نگاههای این قرن سرریز کند به خود می فشاردم به خود می کند...و رهایش نمی کنم تا در سیلان همدیگر بیامیزیم تا مرگ!

تقدیر و تشکر

بر خود لازم میدانم از تمامی کسانی که در این راه یاور من بودند صمیمانه قدردانی کنم.

از اساتید بزرگوارم جناب آقای دکتر مرتضی ایزدیفرد و جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی که راهنماییهای بیدریغشان مرا از بیراهه رفتن باز میداشت سپاسگزارم و آرزوی سلامتی برای این دو بزرگوار را دارم و اگر موجبات رنجش این دو بزرگوار را فراهم نمودم از محضرشان پوزش می طلبم.

- از دوست خوبم آقای مهدی فقیهنصیری که در این راه به بنده بسیار کمک نمودند تشکر میکنم و برای ایشان آرزوی کامیابی دارم.
- در آخر از دوستان عزیزم آقایان مهدی کلهری، مصطفی پورکرمی و ساسان سلطانی که همواره باعث قوت قلب من می شدند و حضور شان را در کنارم احساس می کردم سپاسگزارم.

تعهد نامه

.....تحت راهنمائيمتعهد مي 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
- 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 نتایح اصلی پایان نامه تأثیر گذار 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 ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاريخ

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.

چکیدہ

سلنیدکادمیم (CdSe) یکی از ترکیبات نیمرسانای گروه II-VI میباشد. این ترکیب به دو شکل ورتزایت و زینکبلند وجود دارد. گاف نواری این ترکیب از نوع مستقیم بوده در فاز ورتزایت دارای گافی در حدود ۱/۷۹۷ eV و در فاز زینکبلند دارای گافی در حدود ۱/۷۱۲ eV میباشــد. در این پژوهش ســاختار الکترونی و خواص اپتیکی سلنید کادمیم خالص، آلاییده با عناصر Be و Zn در فاز زینکبلند و نیز ساختار نانوورقه آن برر سی شده است. محا سبات مربوط به ساختار خالص و نانوورقه با استفاده از هر دو تقریب GGA و LDA و محاسبات مربوط به نمونههای آلاییده با استفاده از تقریب GGA انجام شده است. محاسبات با استفاده از رهیافت شبه پتانسیل و بسط امواج تخت و با کمک بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام گرفته است. در بررسی ساختار الکترونی نمونه، ساختار نواری و چگالی حالتهای کلی و جزیی محاسبه گردید. مطالعه خواص اپتیکی نیز شامل برر سی تابع دیالکتریک، ضرایب شکست و خامو شی، بازتابندگی، ضریب جذب، رسانندگی اپتیکی و تابع اتلاف انرژی میباشد. بررسی چگالی حالتهای سلنید کادمیم خالص نشان میدهد که ناحیه بالای نوار ظرفیت (نزدیک تراز فرمی) از برهمنهی حالتهای s و p اتم Cd و حالت p اتم Se ناشی می شوند. کمینه نوار رسانش نیز حاصل برهمنهی اوربیتالهای s وp اتمهای Cd و Se میباشد. نتایج محاسبات مربوط به ساختار آلاییده نشان میدهد که آلایش سلنید کادمیم با Be و Zn که اتم ناخال صی جایگزین اتم Cd می شود، باعث افزایش گاف نواری نمونهها می شود به طوریکه با افزایش غلظت ناخالصی برای هر دو آلاینده گاف نواری روندی افزایشی دارد . این پدیده به دلیل اثر جابهجایی بر شتین-موس رخ میدهد. ساختار نواری محا سبه شده برای نانوورقه سلنید کادمیم نشان میدهد که این ماده در شکل نانو ورقه خود نیز یک نیمر سانای با گاف نواری مستقیم است. مقدار گاف نواری به دست آمده در حدود ۱eV میباشد. چگالی حالتهای نانوورقه سلنیدکادمیم نشان میدهد

که ناحیه بالای نوار ظرفیت عمدتا حاصل برهمنهی اوربیتالهای b, q, s اتمهای Cd واربیتال p اتم S هستند. سهم اوربیتال s اتم سلنیم و اوربیتال b اتم کادمیم در ناحیه بالای نوار ظرفیت اندک است. کمینه مستند. سهم اوربیتال c اتم سلنیم و اوربیتال b اتم کادمیم در ناحیه بالای نوار ظرفیت اندک است. کمینه نوار رسانش نیز حاصل برهمنهی حالتهای g, s اتم S وحالتهای g, s اتم Cd میباشند. در محاسبات مربوط به خواص اپتیکی نمونههای حالص و آلاییده مشاهده می شود که در نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک با ورود اتمهای آلاینده، B و Tr ی به جذب به سمت انرژیهای بالاتر جابهجا می شود که با روند افزایشی گاف نواری در توافق است. خواص اپتیکی ساختار نانوورقه سلنید کادمیم به دلیل اثر روند افزایشی گاف نواری در توافق است. خواص اپتیکی ساختار نانوورقه ای بالاتر جابهجا می شود که با ازژیهای بالاتر جابهجا می شود که با روند افزایشی از در توافق است. خواص اپتیکی ساختار نانوورقه ای سلنید کادمیم به دلیل اثر محدودیت کوانتومی د ستخوش تغییرات زیادی می شود. لبه جذب نانوورقههای سلنید کادمیم به سمت انرژیهای بالاتر جابهجا می شود.

كلمات كليدى: سلنيدكادميم، آلايش، بريليم، روى، نانوورقه، نظريه تابعى چگالى، ساختار الكترونى، خواص اپتيكى.

لیست مقالات مستخرج از پایاننامه

- ۱. سلطانی، نوذر؛ ایزدیفرد، مرتضی؛ قاضی، محمدابراهیم. (۱۳۹۴) " مطالعه نظری خواص الکترونی و اپتیکی نیمرسانای سلنید کادمیم"، کنفرانس سیستمهای بسذرهای، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی تهران، ایران.
- ۲. سلطانی، نوذر؛ ایزدی فرد، مرتضی؛ قاضی، محمدابراهیم. (۱۳۹۴) " مطالعه ینظری ساختار الکترونی نانوورقه ی کادمیم سلناید" ، کنفرانس فیزیک محاسباتی ایران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی تهران، ایران.



صفحه	عنوان
j	چکیدہ
ی	فهرست
	فهرست شكلها
ت	فهرست جداول
۱	فصل ۱
رهای انجام شده	نیمرساناها، سلنید کادمیم، مروری برکا
۲	۱–۱ مقدمه
۴	۲-۱ نیمرساناها
Υ	۱–۲–۱ سلنیدکادمیم
۹	۱-۳ آلایش نیمرساناها
۱۰	۱-۴ نانوساختارها
انجام شده بر روی سلنیدکادمیم	۱-۵ مروری بر کارهای تئوری و عملی
۲۵	۱-۶ خصوصیات اپتیکی جامدات
های اپتیکی۲۵	۱–۶–۱ مرور روابط اساسی برای پدیده
نندگی اپتیکی مختلط ۲۶	۱-۶-۲ تابعدی الکتریک مختلط و رسا
با مشاهده پذیرها ۲۸	۱-۶-۳ رابطه تابع دىالكتريك مختلط

۱–۶–۴ بازتابندگی
۱-۶-۵ تابع اتلاف انرژی۳۱
۱-۶-۶ رابطه کرامرز-کرونیک۲
صل ۲
نظریه تابعی چگالی
۲-۱ نظریه تابعی چگالی چیست؟
۲-۱-۱ معادله شرودینگر
۲-۱-۲ نظریه تابعی چگالی-از توابع موج تا چگالی الکترون۳۶
۲-۱-۳ تابعی همبستگی- تبادلی
۲-۲ روشهای حل معادلات تک ذرهای کوهن-شم۴۲
۲-۲-۱ امواج تخت
۲-۲-۲ مزایا و معایب امواج تخت
۳ ۳ شبەپتانسىل
۲-۴ معرفی بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو
صل ۳
بررسی ساختار الکترونی و خواص اپتیکی سلنید کادمیم خالص
۵۴
۲-۳ بهینهسازی پارامترهای ورودی سلنید کادمیم خالص در فاز زینکبلند۵۴
۵۴ -۲-۳ بهینهسازی انرژی قطع و نقاط k در منطقه اول بریلوئن۵۴
۵۵ – ۲–۲ محاسبه ثابت شبکه

۵١	۳-۳ محاسبه ساختار نواری
۵	۴-۳ محاسبه چگالی حالتهای کلی (DOSs) و (PDOS)
۶	۵-۳ بررسی کمیتهای اپتیکی
۶	۳-۵-۳ تابع دیالکتریک
۶۲	۳-۵-۳ ضریب شکست و ضریب خاموشی
۶١	۳-۵-۳ ضریب جذب
۶١	۳–۵–۴ اتلاف انرژی
90	۵–۵–۳ بازتابندگی
99	۵-۵-۳ رسانندگی اپتیکی
۶١	۳-۶ نتیجه گیری
۶٩	فصل ۴
۶¢ م	فصل ۴ بررسی ساختار الکترونی و خواص اپتیکی سلنید کادمیم آلاییده
γ° γ·	فصل ۴ بررسی ساختار الکترونی و خواص اپتیکی سلنید کادمیم آلاییده
γ γ γ	فصل ۴ بررسی ساختار الکترونی و خواص اپتیکی سلنید کادمیم آلاییده
۶۵ ۶۵ ۷۰ ۷۰	فصل ۴ بررسی ساختار الکترونی و خواص اپتیکی سلنید کادمیم آلاییده ۱ ۱-۴ مقدمه ۴-۲ بهینهسازی پارامترهای ورودی k در منطقه اول بریلوئن ۰
۶۵ ۶۵ ۷۰ ۷۰	فصل ۴ بررسی ساختار الکترونی و خواص اپتیکی سلنید کادمیم آلاییده ۹ ۱-۴ مقدمه ۴-۲ بهینهسازی پارامترهای ورودی ۴-۲-۱ بهینهسازی انرژی قطع و تعداد نقاط k در منطقه اول بریلوئن ۴ ۴-۲-۲ بهینهسازی ساختار
۶۵ ۶۵ ۷۰ ۷۰ ۷۰	فصل ۴ بررسی ساختار الکترونی و خواص اپتیکی سلنید کادمیم آلاییده
9 ° 9 ° 7 · 7 · 7 · 7 · 7 · 7 ·	فصل ۴ ۸ بررسی ساختار الکترونی و خواص اپتیکی سلنید کادمیم آلاییده ۸ ۱-۴ مقدمه ۲-۴ بهینهسازی پارامترهای ورودی ۲ ۴ -۲ بهینهسازی انرژی قطع و تعداد نقاط k در منطقه اول بریلوئن ۲ ۴ -۲ بهینهسازی ساختار ۲ ۴ -۳ محاسبات مربوط به نمونههای CdSe آلایش یافته با Be ۵
9 ° 9 ° 7 · 7 · 7 · 7 · 7 · 7 · 7 · 7 · 7 ·	فصل ۴ بررسی ساختار الکترونی و خواص اپتیکی سلنید کادمیم آلاییده

۴-۴ محاسبات مربوط به نمونههای CdSe آلایش یافته با Zn
۴–۴–۱ ساختار نواری۹
۴-۴-۲ محاسبه چگالی حالتهای کلی و جزیی۹۱
۴-۴-۳ بررسی خواص اپتیکی
۴–۵ نتیجه گیری
فصل ۵
بررسی ساختار الکترونی و خواص اپتیکی نانوورقه سلنیدکادمیم
۱-۵ مقدمه
۵-۲ بهینهسازی پارامترهای ورودی
۵-۲-۵ بهینهسازی انرژی قطع و نقاط k در منطقه اول بریلوئن
۵–۲–۲ بهینهسازی ثابت شبکه
۵-۳ محاسبه ساختار نواری
۵-۴ محاسبه چگالی حالتهای کلی و جزیی۹
۵-۵ بررسی کمیتهای اپتیکی
۵–۵–۱ بررسی تابع دیالکتریک
۵-۵-۲ ضریب شکست و ضریب خاموشی
۵-۵-۳ ضریب جذب
۵–۵–۴ بازتابندگی
۵–۵–۵ رسانندگی اپتیکی
۵–۵–۶ اتلاف انرژی

١١٧	۵-۶ نتیجه گیری
۱۱۸	۵-۷ نتیجه گیری کلی
۱۱۹	مراجع

شكلها	فهرست
-------	-------

شکل ۱ – ۱ طرحوارهای از یک الف) ساختار الماسی ب) زینکبلند
شکل۱-۲ شیوههای رشد بلورحجمی و لایه ترکیبات گاف پهن II-IV۷
شکل ۱–۳ طرحوارهای از منطقه اول بریلوئن در فضای وارون برای ساختار زینکبلند۸
شکل ۱-۴ ساختار نواری سلنیدکادمیم در فاز مکعبی۹
شــکل ۲۰۰۱ سـاختار نواری محاسـبه شـده برای ZnO الف)نانوورقه، منطقه بریلوئن نیز برای سـاختار
دوبعدی نمایش داده شده است، ب)ساختار زینکبلند ۱۲
sX- ۱ ساختار نواری محا سبه شده CdSe، با ا ستفاده از تقریبGGA (ناحیه سایه زده شده) و
LDA/B3LYP (خطوط پر). خط نقطه چین نشاندهنده تراز فرمی است
شکل ۱-۲ مقایسه بین تقریبهای مختلف به کار رفته برای محاسبه گاف نواری ترکیبات CdX(X=S,
۱۷
شکل ۱-۸ نمودار چگالی حالتهای کلی و جزیی سلنید کادمیم
شکل ۱–۹ برخی از کمیتهای اپتیکی محاسبه شده برای ترکیبات CdX
شکل ۱۰-۱ چگالی حاتهای کلی (الف) و جزیی (ب) برای آلیاژBe _{0.25} Cd _{0.75} Se
شکل ۱-۱۱ بخش موهومی تابع دیالکتریک محا سبه شده سلنیدکادمیم برای غلظتهای ۰/۲۵، ۵۰/۰
۷۵٫ آلایش با بریلیم۲۰
شــکل ۱-۱۲ تابع دیالکتریک لایه CdSe قبل(خطوط پر و نقطهچین)و بعد(لوزیهای پر و دایرههای تو
شـــکل ۱-۱۲ تابع دیالکتریک لایه CdSe قبل(خطوط پر و نقطهچین)و بعد(لوزیهای پر و دایرههای تو خالی که با خطوط پر به هم وصل شدهاند)از حکاکی شیمیایی
شــکل ۱-۱۲ تابع دیالکتریک لایه CdSe قبل(خطوط پر و نقطهچین)و بعد(لوزیهای پر و دایرههای تو خالی که با خطوط پر به هم وصل شدهاند)از حکاکی شیمیایی۲۲ شـکل ۱-۱۳ بخش حقیقی (الف)، و موهومی (ب) تابع دیالکتریک لایه آلیاژ Zn _x Cd _{1-x} Se با سـاختار

شکل ۱-۱۴ عکس SEM نانو اره سلنیدکادمیم۲۴
شكل ۱–۱۵ تصوير SEM نانوورقه سلنيدكادميم
شـــکل ۱-۱۶ طرحوارهای از بازتابندگی امواج الکترومغناطیســی در برخورد قائم به فصـل مشــترک
دومحيط
شکل ۲-۱ طرح سادهای برای نمایش امواج تخت ظاهر شده در بسط(الف) و تاثیر انتخاب انرژی قطع بر
كاهش تعداد امواج تخت(ب) كاهش تعداد امواج تخت(ب).
شکل ۲-۲ طرحواره پتانسیل و تابع موج در روش APW
شـكل ۲-۳ مفهوم شـبهپتانسـيل(الف)پتانسـيل واقعي و تابع موج مربوطه آنگونه كه توسـط الكترون ديده
می شود (ب)شبه پتانسیل و شبه تابع متناظر ۵۰
شکل ۳-۱ بهینه سازی انرژی قطع برای سلنیدکادمیم خالص در تقریب GGA۵۵
۵۵ شکل ۲-۳ بهینه تعداد نقاط k برای سلنیدکادمیم خالص در تقریب GGA
شکل ۳-۳ سلول واحد در نظر گرفته شده برای محاسبات مربوط به ساختار خالص سلنیدکادمیم
۵۶
شـکل ۳-۴ ثابت شـبکه بهینه شـده برای سـاختار خالص سـلنیدکادمیم با اسـتفاده از تقریبالف)LDA
۵۶GGA(ب
شکل ۳-۵ مسیر انتگرال گیری در منطقه اول بریلوئن برای ساختار زینکبلند۵۷
شکل ۳-۶ ساختار نواری سلنید کادمیم خالص با استفاده از تقریب الف) تقریب LDA ب) GGA (ساختار نواری سلنید
شکل ۳-۷ چگالی حالتهای کلی محا سبه شده برای ساختار خالص سلنیدکادمیم با استفاده از تقریب
الف) GGA ب) LDA. تصاویر ضمیمه ناحیه نزدیک به انرژی فرمی است۵۹
شکل ۳-۸ چگالی حالتهای جزیی اتمهای سلنید(الف) و کادمیم(ب) محاسبه شده در تقریب۶۰GGA
شکل ۳-۹ نمودارهای تابع دیالکتریک سلنیدکادمیم بر حسب انرژی در دو را ستای [100] و [010] ،

۶۱	(الف و ب)بخش موهومی. (ج و د) بخش حقیقی
ناسبه شده برای سلنیدکادمیم خالص با استفاده	شکل ۳-۱۰ بخش حقیقی و موهومی تابع دیالکتریک مح
۶۲	از تقریبهای GGA و GGA
ی سلنیدکادمیم خالص با استفاده از تقریبهای	شکل۳-۱۱ ضرایب شکست و خاموشی محاسبه شده برای
۶۳	الف) GGA ب) GGA (الف)
سلنیدکادمیم خالص با ا ستفاده از تقریب الف) ۶۴	شکل ۳-۱۲ نمودار ضریب جذب محا سبه شده برای ، GGA ب)LDA (ب
ه برای سلنیدکادمیم خالص با استفاده از تقریب	شکل ۳-۱۳ تابع اتلاف انرژی الکترون،(L(۵)، محاسبه شد
۶۵	الف) GGA ب) GGA الف)
. سلنیدکادمیم خالص با ا ستفاده از تقریبهای	شکل ۳–۱۴ طیف باز تابندگیR(۵) محا سبه شده برای
<i>77</i>	الف) GGA ب) GGA (الف)
کادمیم خالص با استفاده از تقریب الف) GGA ۶۶	شکل ۳-۱۵ نمودار رسانندگی اپتیکی محاسبه شده سلنید ب)LDA.
٪ بریلیم و ب)۶/۲۵ ٪ روی با استفاده از تقریب ۷۱	شکل ۴–۱ نمودار بهینه انرژی قطع برای آلایش: الف) ۲۵ GGA
۲۵ (ج روی ، ب) ۱۲/۵ (روی ج) ۶/۲۵ (۲۵	شکل ۴–۲ نمودار پهینه تعداد نقاط k شبکه وارون برای آلا
۷۲	۲ بریلیم و د)۱۲/۵ ٪ بریلیم، با استفاده از تقریب GGA.
ب.Zn(ب	شکل ۴-۳ بهینه سازی ثابت شبکه برای آلایش الف) Be د
ي: الف)۲۵٪ ب)۲۵٪ ٪ ج)۶/۲۵ ٪ ج)۷۴	شکل ۴-۴ ابرسلولهای در نظر گرفته شده برای غلظتهای
بش یافته با Be برای غلظتهای الف)۲۵ ٪ ب)	شکل ۴-۵ ساختار نواری محاسبه شده برای نمونههای آلای
۷۵	٪ ۶/۲۵ (ج ۱۲/۵

GGA شکل ۴–۶ چگالی حالتهای کلی آلیاژهای $Se_{x}Cd_{_{1-x}}Se$ محاسبه شده با استفاده از تقریب
الف)x = ۰/۱۲۵ (سال ۲۵ (
تراز فرمی در صفر الکترونولت اختیار شده است۷۷
GGA شکل ۴–۷ چگالی حالتهای جزیی محاسبه شده برای آلیاژ $Be_{0.25}Cd_{0.75}Se$ با استفاده از تقریب
برای اتمهای الف) Be ب) Se ج) Cd برای اتمهای الف) Be
GGA شکل ۴–۸ چگالی حالتهای جزیی محاسبه شده برای آلیاژ $Be_{0.125}Cd_{0.875}Se$ با استفاده از تقریب
برای اتمهای الف) Se ب) Be ج) Be ج) Be برای اتمهای الف) Se
GGA شکل ۴–۹ چگالی حالتهای جزیی محاسبه شده آلیاژهای $Se_{0.0625}Cd_{0.9375}Se$ با استفاده از تقریب
برای اتمهای: الف)Cd، ب)Se، ج) Be
شکل ۴–۱۰ بخش موهومی تابع دیالکتریک محاسبه شده برای آلیاژهای Be _x Cd _{1-x} Se (۰/۲۵ ، ۰/۲۵
، د x = ۰/۰۶۲۵) با استفاده از تقریب GGA) با استفاده از تقریب (x = ۰/۰۶۲۵)
شکل ۴-۱۱ طرحوارهای برای نمایش جابهجایی برشتین- موس
شکل ۴-۱۲ بخش حقیقی تابع دیالکتریک محاسبه شده برای با استفاده از تقریب GGA
شکل ۴–۱۳ ضریب شکست محاسبه شده برای آلیاژهای Be _x Cd _{1-x} Se و ساختار خالص با استفاده از
تقريب GGA
شکل ۴-۱۴ نمودار ضریب خاموشی محاسبه شده برای نمونههای CdSe خالص و آلاییده با Be استفاده
از تقریب GGA
شکل ۴–۱۵ نمودار بازتابندگی محاسبه شده برای آلیاژهای Be _x Cd _{1-x} Se و ساختار خالص CdSe با
استفاده از تقریب GGA
شکل ۴–۱۶ ضریب جذب محاسبه شده برای آلیاژهای Be _x Cd _{1-x} Se با استفاده از تقریب GGA
٨٧
شکل ۴–۱۷ طیف اتلاف انرژی برای آلیاژهای Be _x Cd _{1-x} Se و ساختار خالص با استفاده از تقریب

۸۸ GGA
شکل ۴–۱۸ نمودار رسانندگی محاسبه شده برای نمونههای آلاییده Be _x Cd _{1-x} Se و نمونه خالص CdSe با استفاده از تقریب GGA
شکل ۴–۱۹ ساختار نواری محاسبه شده برای نمونههای CdSe آلایش یافته با Zn برای غلظتهای الف)۲۵ ٪ ب) ۱۲/۵ ٪ج) ۶/۲۵٪
شکل ۴–۲۰ چگالی حالتهای کلی آلیاژهای Zn _x Cd _{1-x} Se با استفاده از تقریب GGA الف)۲۵ ٪ب) ۱۲/۵ ٪ ج)۶/۲۵ ٪. تصاویر ضمیمه ناحیه نزدیک انرژی فرمی را نشان میدهد. تراز فرمی در صفر الکترونولت اختیار شده است
شکل ۴–۲۱ چگالی حالتهای جزیی محاسبه شده برای آلیاژ Zn _x Cd _{1-x} Se با غلظت ناخالصی ۲۵ ٪ بااستفاده از تقریب GGA برای ات _م های الف) Zn ب) Cd ج)Se ج)9۳
شکل ۴-۲۲ چگالی حالتهای جزیی محاسبه شده برای آلیاژ Zn _x Cd _{1-x} Se با غلظت ناخالصی ۱۲/۵٪ بااستفاده از تقریب GGA برای اتمهای الف) Zn ب) Cd ج)Se
شکل ۴–۲۳ چگالی حالتهای جزیی محاسبه شده آلیاژهای Zn _x Cd _{1-x} Se با استفاده از تقریب GGA با غلظت ۶/۲۵٪ بریلیم برای اتمهای الف) Zn، ب)Se، ج)Se
شکل ۴–۲۴ بخش موهومی تابع دیالکتریک محاسبه شده برای آلیاژهای Zn _x Cd _{1-x} Se با استفاده از تقریب GGA
شکل ۴–۲۵ بخش حقیقی تابع دیالکتریک محاسبه شده برای آلیاژهای Zn _x Cd _{1-x} Se با استفاده از تقریب GGA
شکل ۴–۲۶ ضریب شکست محاسبه شده برای آلیاژهای Zn _x Cd _{1-x} Se و ساختار خالص با استفاده از تقریب GGA
شکل ۴–۲۷ نمودار ضریب خاموشی محاسبه شده برای آلیاژهای Be _x Cd _{1-x} Se و ساختار خالص با استفاده از تقریب GGA

شکل ۴–۲۸ نمودار بازتابندگی محاسبه شده برای آلیاژهای Zn _x Cd _{1-x} Se و ساختار خالص با استفاده از
تقريب GGAGGA.
شکل ۴–۲۹ ضریب جذب محاسبه شده برای آلیاژهای Zn _x Cd _{1-x} Se با استفاده از تقریب
۱۰۱GGA
شکل ۴-۳۰ طیف اتلاف انرژی برای آلیاژهای $Zn_xCd_{1-x}Se$ و ساختار خالص با استفاده از تقریب
۱۰۲GGA
شکل ۴–۳۱ نمودار رسانندگی محاسبه شده برای آلیاژهای $Zn_xCd_{1-x}Se$ و نمونه خالص با استفاده از
تقريب GGAGGA
شکل ۵-۱ طرحوارهای از ساختار نانوورقه CdSe. سلول واحد در شکل نشان داده شده است۱۰۶
شکل ۵-۲ نمودارهای مربوط به بهینهسازی انرژی قطع نانوورقه سلنیدکادمیم با استفاده از
الف)تقريب LDA ب)تقريب LDA باتقريب GGA
شکل ۵–۳ نمودار مربوط به بهینهسازی نقاط شبکه وارون نانوورقه سلنیدکادمیم با استفاده از تقریب
الف) LDA ب) LDA ب) LDA الف
شکل ۵–۴ نمودارهای مربوط به بهینهسازی پارامتر شبکه نانوورقه سلنیدکادمیم با استفاده از تقریب الف)
۲۰۸LDA (ب GGA ب
شکل ۵–۵ شبکه وارون و منطقه بریلوئن متناظر با نانوورقه سلنیدکادمیم
شکل ۵-۶ طرح ساختار نواری محاسبه شده نانوورقه CdSe با استفاده از تقریب :الف) GGA ،
ب)LDA. تراز فرمی در eV · اختیار شده است
شکل ۵-۷ نمودارهای چگالی حالت های کلی نانوورقهی CdSe با استفاده از تقریب های GGA و LDA.
تراز فرمی در انرژی صفر اختیار شده است. شکلهای ضمیمه تصویر بزرگ شدهی ناحیهی نزدیک انرژی
فرمی میباشند
شکل ۵-۸ چگالی حالتهای جزیی اتمهای نانوورقهی سلنید کادمیم محاسبه شده در تقریب الف) GGA

ب) LDA (ب	
شکل ۵–۹ بخش حقیقی و موهومی تابع دیالکتریک محاسبه شده نانوورقه سلنید کادمیم با استفاده از تقریب الف) GGA ب) LDA	
شکل ۵–۱۰ ضریب شکست و ضریب خاموشی محاسبه شده نانوورقه سلنید کادمیم با استفاده از تقریب های الف) GGA ب) LDA	
شکل ۵–۱۱ ضریب جذب محاسبه شده برای نانوورقههای سلنیدکادمیم الف)GGA ب) LDA	
شکل ۵–۱۲ طیف های باز تابندگی $R(\omega)$ محاسبه شده برای نانوورقههای سلنیدکادمیم با استفاده از تقریب های الف) GGA ب) LDA سالی الف) GGA م	
شکل ۵–۱۳ رسانندگی اپتیکی (۵)C محاسبه شده برای نانوورقههای سلنیدکادمیم با استفاده از تقریب های الف) GGA ب) LDA (ب	
شکل ۵–۱۴ طیف های اتلاف انرژی $L(\omega)$ محاسبه شده برای نانوورقههای سلنیدکادمیم با استفاده از تقریب های الف) GGA ب)LDA	

فهرست جداول

جدول ۰-۱ برخی ویژگیهای سلنیدکادمیم در فاز زینکبلند۸
جدول ۱-۲ پارامترهای ساختاری و مدول حجمی محاسبه شده برای ساختار زینکبلند و ورتزایت
ترکیبات CdSe ،CdS، و CdTe. نتایج با مقادیر تجربی مقایسه شدهاند
جدول ۱–۳ اختلاف انرژی کل محاسبه شده ΔE^{WZ-ZB} ،واختلاف گاف نواری $\Delta E_{ m g}^{WZ-ZB}$ ، برای ترکیبات
CdSe ،CdSe ،CdS و CdSe ،CdS
جدول ۴-۱ ثابتهای الاستیکی محاسبه شده(برحسبGPa)برای CdTe ،CdSe ،CdS با استفاده از
تقريب GGA تقريب
جدول ۱–۵ گاف نواری سلنید کادمیم، محاسبه شده در تقریبهای مختلف
جدول ۳-۱ نتایج محاسبات پارامتر تعادلی شبکه سلنیدکادمیم خالص، با استفاده از تقریبهای GGA و
LDA و مقایسه آن با مقادیر تجربی و تئوری
جدول ۳-۲ مقادیر گاف نواری محاسبه شده با استفاده از هر دو تقریب و مقایسه آن با مقادیر تجربی و
تئورى ۵۸
جدول ۳-۳ مقادیر محاسبه شده ثابت دیالکتریک استاتیک و ضریب شکست استاتیک و مقایسه آن با
مقادیر تئوری و تجربی۴۷
جدول ۴-۱ انرژی قطع برای آلایش ۶/۲۵ ٪، ۱۲/۵ ٪ و ۲۵ ٪ Be و Zn با استفاده از تقریب
٧٠GGA
جدول ۴-۲ بهینه نقاط k برای ساختار آلاییده با استفاده از تقریب GGA.
جدول ۴–۳ شعاع یونی ترکیبات مورد مطالعه

جدول ۴-۴ مقایر ثابت شبکه محاسبه شده قبل و بعد از آلایش با استفاده از تقریب GGA
جدول ۴–۵ مقادیر گاف نواری محاسبه شده برای آلیاژهای Be _x Cd _{1-x} Se مقادیر گاف نواری محاسبه شده برای آلیاژهای
جدول ۴-۶ موقعیت انرژی قله های ظاهر شده در نمودار بخش موهومی تابع دیالکتریک CdSe و ۸۳
جدول ۴–۷ موقعیت قلههای مشاهده شده در نمودار رسانندگی نمونههای خالصCdSe و آلاییده با ۸۹Zn
جدول ۴–۸ مقادیر گاف نواری محاسبه شده برای آلیاژهای Zn _x Cd _{1-x} Se۹۱
جدول ۴-۹ موقعیت قلههای ظاهر شده در نمودار بخش موهومی تابع دیالکتریک آلیاژهای ۔Zn _x Cd
se و ساختار خالصse و ساختار خالص
جدول ۴-۱۰ موقعیت قلههای مشاهده شده در نمودار رسانندگی۱۰۳
جدول ۵–۱ مقادیر بهینه شـده انرژی قطع برای نانوورقه سـلنیدکادمیم با اسـتفاده از تقریبهای GGA،
۱۰۷LDA
جدول ۵-۲ مقدار ثابت شبکه وطول پیوند نانوورقه سلنیدکادمیم محاسبه شده درهر دو تقریب۱۰۸

فصل ۱

نیمرساناها، سلنید کادمیم، مروری برکارهای انجام شده

۱-۱ مقدمه

در این فصل به بررسی کلی نیمرساناها، آلایش نیمرساناها، نانوساختارها، معرفی خواص اپتیکی، معرفی نیمرسانای سلنیدکادمیم و مروری بر مطالعات نظری و تجربی انجام شده بر روی این ترکیب نیمرسانا خواهیم پرداخت. بررسی این موضوعات برای بخشهای بعدی که در مورد بررسی اثر آلایش و داشتن ساختاری با ابعاد نانو بر خواص الکترونی و اپتیکی ماده میباشد بسیار مهم است.

هزاران سال است که بشر از مواد جامد بهره می گیرد. اصطلاحهای عصر حجر، عصر برنز و عصر آهن اهمیت به کار گیری مواد جامد را در توسعه تمدن نشان می دهد. فلزها، نمکها و اغلب مواد معدنی موجود در زمین از بلور ساخته شدهاند. انسان قرنهاست که بلورهایی چون نمک و کوارتز را می شناسد، اما در قرن بیستم بود که بلورها به صورت آرایههایی منظم از اتمها توصیف شدند. در سال ۱۹۱۲ پرتوهای X را به کار گرفتند تا نشان دهند که هر بلور آرایش منظم سه بعدی ، یعنی شبکهای بلورین از اتمها، است. اندازه گیری ها نشان دادند که اتمهای بلور بسیار به هم نزدیکند و فاصله آنها از یکدیگر در حدود طول موج پرتو X است. ماکس فون لاوئه ^۱ فیزیک دان آلمانی، دریافت اگر باریکهای از پرتوهای X به بلور بتابد پراشیده شده، یا به طرح مشخصهای تجزیه می شود. ویلیام هنری براگ^۲ و پسرش ویلیام لارنس براگ^۳ دانشمندان انگلیسی، مجذوب عکسهای فونلاوئه از طرحهای پراش پرتو X شدند. آن دو فرمول ریاضی چگونگی پراکندگی پرتوهای X از لایههای اتمی مختلف با فاصلههای منظم را در یک بلور به دست آوردند. سپس، با بهره گیری از این فرمول و تحلیل طرح نقشهها در یک طرح پراش توانستند فاصله بین اتمهای یک بلور را تعیین

ساختار بلوری در صورتی شکل می گیرد که در هر جایگاه شبکهای، یک یا گروهی از اتمها جای گیرند. این

[\] Max Von Laue

^r William Henry Bragg

^{*} William Lawrence Bragg

گروه از اتمها را پایه (مینامند. بنابراین یک بلور ترکیبی از یک پایه به علاوه شبکه است. بسته به ترتیب قرار گرفتن اتم در بلور، ساختارهای متعدد بلوری می تواند وجود داشته باشد که داشتن اطلاعاتی در مورد انها در فیزیک حالت جامد مهم است؛ زیرا خواص فیزیکی جامدات معمولا متاثر از ساختار بلوری آنهاست[۲]. در اوایل سده نوزدهم براوه و دیگران نشان داده بودند که تنها چهارده شبکه یگانه بلور (یاشبکه براوه) در سه بعد وجود دارد و بنابر تقارن تمامي ساختار بلورها را ميتوان در يكي از اين چند رده جاي داد[۱]. لزوم تقارن انتقالی در دو بعد منجر به محدود کردن تعداد شبکههای ممکن به فقط پنج عدد می شود. جامدات معمولا به سه دسته عمده تقسیم میشوند: فلزات و نیمرساناها و عایقها. یک ملاک ساده برای تمایز این سه دسته از جامدات، نظریه نوار-انرژی می باشد. این ملاک بر این اساس است که یک نوار کاملا پر حتی در حضور یک میدان الکتریکی، هیچ جریان الکتریکی را هدایت نمی کند. در نتیجه یک جسم جامد در صورتی مانند یک فلز رفتار میکند که بعضی از نوارها به طور جزیی اشغال شده باشند. موادی هستند که در موقعیتی بین فلزات و عایقها جای می گیرند. اگر گاف بین نوار ظرفیت و نوار رسانش کوچک باشد، الکترونها می توانند در اثربه تحریک گرمایی به راحتی از نوار ظرفیت به نوار رسانش جابهجا شوند. بنابراین هر دو نوار نیمه پر هستند و هر دو در رسانایی الکتریکی سهیم می باشند. چنین موادی نیمرسانا نام دارند[۲]. شیمیدانان، فلزشناسان و متخصصان علم مواد، اکنون با شناخت اتم و استفاده از آن هر روز مواد جدیدی ابداع می کنند. متخصصان فیزیک حالت جامد مواد نیمرسانا و دیگر جامدات را کشف و آنها را به گونهای شكل مىدهند كه ياسخگوى تقاضاهاى عصر اطلاعات كنونى باشند[۱].

باتوجه به اینکه این پژوهش روی نیمرسانای سلنید کادمیم^۲(CdSe) انجام شده است، لذا در ادامه تنها به بررسی نیمرساناها پرداخته شده است.

^{&#}x27; Basis

^r Cadmium Selenide

۲-۱ نیمرساناها

نیمرساناها از جالب ترین و مفیدترین گروه جامدات هستند. این مواد طیف وسیعی از پدیدهها (از خواص کاملا فلزی تا خواص عایقها) را نشان میدهند و کاربردهای فراوانی دارند. نیمرساناها در انواع مختلف قطعات و وسایل مورد نیاز بشر استفاده می شوند. اگر چه از سال های ۱۹۲۰ و برای مدتی طولانی نیمرساناها مورد مطالعه قرار گرفته بودند، در واقع بعد از اواخر دهه ۱۹۴۰ که شاکلی ۱٬ باردین۲٬ و براتین۳ ترانزیستور را اختراع کردند، نیمرساناها جایگاه واقعی خود را یافتند. به دلیل این اختراع و نیز به دلیل تکامل و توسعه قطعات مرتبط به آنها مطالعه روى خواص نيمرساناها از جالب توجهترين موضوعها در فيزيك حالت جامد است. نیمرساناها شامل تعداد بسیاری از مواد با خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتند. این مواد در گروههایی که رفتارهای مشابهی دارند طبقهبندی میشوند. این طبقهبندی بر اساس موقعیت آنها در جدول تناوبی عناصر است. معروفترین گروه، نیمرساناهای گروه VI هستند. سیلیسیم(Si) و ژرمانیم(Ge) نیمرساناهایی هستند که در ستون پنجم جدول تناوبی قرار دارند و چون کاربردهای بسیاری در قطعات الکترونیکی دارند، به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفتهاند. همه نیمرساناهای عنصری در ساختار الماسی متبلور می شوند. ساختار الماسی یک شبکه FCC^۴ است که پایه آن از دو اتم مشابه تشکیل شده است، به طوریکه هر اتم توسط چهار اتم همسایه احاطه شده است و یک چهاروجهی منتظم را تشکیل میدهند. ساختار الماسی در شکل(۱–۱–الف) نشان داده شده است[۲].

گفته شده است که آنچنان که فولاد مناسب مهندسی مکانیک است سیلیسیم نیز مناسب ابزارهای الکترونیکی است. اما کاربردهای تعیین کننده دیگری در اپتوالکترونیک و الکترونیک با سرعت بسیار بالا وجود دارد که معمولا عنصر سیلیسیم برای استفاده مناسب نیست. البته گستره وسیعی از نیمرساناهای

[\] Shockly

^r Bardeen

^r Bratten

^{*} Face Centered Cubic

ترکیبی وجود دارند که برای این منظور مناسبتر هستند. گاف نواری سیلیسیم غیر مستقیم است یعنی بازترکیب الکترون-حفره در گاف نواری با برهمکنش با یک فونون در شبکه بلوری همراه است که این به شدت پتانسیل بازدهی گسیل نور از ماده را محدود میکند. بسیاری از ترکیبات نیمرسانای مهم گاف نواری مستقیم نشان میدهند یعنی در این بازترکیبها نیازی به برهمکنش با فونون نیست. در این موارد این ترکیبات می توانند منجر به تولید نور در خشانی در دیودهای نور گسیل و دیودهای لیزری شوند[۳]. گروه مهم دیگر نیمرساناها، ترکیبات گروه III-V است. این نامگذاری به خاطر این است که هر کدام از این نیمرساناها از دو عنصر تشکیل یافتهاند که یکی در ستون سوم و دیگری در ستون پنجم جدول تناوبی جای دارند. از معروفترین اعضای گروه میتوان به 'GaAs و 'InSb اشاره کرد. ساختار بلوری این مواد، همان ساختار سولفيدروي است. اين ساختار شبيه ساختار الماسي است ولي دو اتمي كه پايه را در شبكه تشكيل ميدهند از دو نوع متفاوت هستند. به این ساختار زینکبلند^۳(ZB) می گویند. ساختار زینکبلند در شکل(۱–۱–ب) نشان داده شده است[۲]. ترکیبات نیمرسانا در کاربردهای الکترونیک با سرعت بالا بسیار مفید هستند. یک عامل تعیین کننده در سرعت یک ترانزیستور سرعت حاملهای بار در نیمرسانا است. در GaAs، سرعتسوق الکترون بسیار بالاتر از سرعت سوق الکترون در Si است، بنابراین ترانزیستورهای ساخته شده از GaAs، قادرند در فرکانس های به طور قابل توجهی بالاتر عمل کنند [۳]. گروه مهمی از نمکهای سرب هستند که تركيبات نيمرساناي VI-IV را تشكيل مي دهند [۲].

طبقه دیگری از مواد که اخیرا توجه بسیاری را به خود معطوف کردهاند، نیمرساناهای II-IV مانند ZnS، ZnSe ، CdSe، CdTe،CdS هستند.

^{&#}x27; Gallium Arsenide

^r Indium antimonide

^{*} Zinc Blende



شکل ۱-۱ طرحوارهای از یک الف) ساختار الماسی ب) زینکبلند.

به خاطر ضریب جذب بالا و گاف نواری مناسب، ترکیبات بر پایه کادمیم(Cd)، نظیر CdT و CdT محتمل ترین مواد فوتوولتاییک^۱ در دسترس برای ساخت سلولهای خورشیدی^۲ کمهزینه و با بازده بالا هستند. به علاوه به خاطر عدد اتمی بزرگ ترکیبات بر پایه کادمیم نظیر CdT و CdZnT برای ساخت آشکارسازهای نوری به کار برده شدهاند. به این دلیل روشهای آماده سازی این مواد به شکل تک بلورهای حجمی و لایه های خورشیدی تک بلورهای محمی و لایه مای نوری به کار برده شده اند. به این دلیل روشهای آماده سازی این مواد به شکل تک بلورهای حجمی و لایه های خورشیدی تک بار مای ساخت سلول های خورشیدی تر که مرک برای ساخت آشکارسازهای نوری به کار برده شده اند. به این دلیل روشهای آماده سازی این مواد به شکل تک بلورهای حجمی و لایه های چندبلوری^۳، از این قطعات، به طور قابل توجهی در دهه اخیر برای ساخت در قطعات ایتوالکترونیک استفاده شده است. ترکیبات بر پایه کادمیم مواد نیمرسانای بسیار مهمی در گروه IV-II هستند. جاذبه ترکیبات دوتایی و سهتایی از احتمال کاربرد آنها در سلولهای خورشیدی، آشکارسازهای پرتولا و پرتو γ ناشی می شود. به نظر می رسد که ترکیبات IV-II از حیاتی ترین مواد برای قطعات ایپتوالکترونیک استفاده شده است. ترکیبات بر پایه کادمیم مواد نیمرسانای بسیار مهمی در گروه IV-II هستند. جاذبه ترکیبات دوتایی و سهتایی از احتمال کاربرد آنها در سلولهای خورشیدی، آشکارسازهای پرتولا و پرتو γ ناشی می شود. به نظر می رسد که ترکیبات IV-II از حیاتی ترین مواد برای قطعات ایپتوالکترونیکی با کارایی بالا نظیر دیودهای نورگسیل و دیودهای لیزری عمل کننده در گستره طیفی فرابنفش یا آبی باشند. به علاوه یونش بالای این ترکیبات آنها را به کاندیداهای مناسبی برای جفت کننده های فرابنفش یا آبی باشند. به علاوه یونش بالای این ترکیبات آنها را به کاندیداهای مناسبی برای رفت کنده مای خرموای تروایتیکی و الکترومکانیکی بالای این ترکیبات آنها را به کاندیداهای مناسبی برای جفت کننده مای ترکیواپتیکی و الکترومکانیکی بالا، مبدل کرده است. کارهای تحقیقاتی زیادی برای رشد بلورهای حجمی تریبات آبها را با گاف نواری پهن VI-II، نجام شده است که تمرکز آنها روی بلورهای بزرگ با خلوص بالا و ترکیبات با گاف نواری په نه VI-II می بزرگ با خوص بالا و ترکیبات با گاف نواری پهن کار ای ای می می می می می می می می را

^{&#}x27; Photovoltaic

^r Solar cells

^{*} Polycrystalline films

کیفیت بالا بوده است. روش های رشد بلورهای حجمی ولایه های ترکیبات با گاف نواری پهن VI – II، در شکل ۱-۲ خلاصه شده است[۳].



شکل ۱-۲ شیوههای رشد بلورحجمی و لایه ترکیبات گاف پهن II-IV [۳]. برخلاف اغلب نیمرساناهای III-۷ و III-۱۷ ترکیبات CdX(X=S, Se, Te)، در هر دو ساختار زینک بلند (ZB) و ورتزایت (WZ)، یا در یک فاز ترکیبی ZB/WZ متبلور می شوند. بسته به شرایط رشد، کرنش لایه های میانی، یا با کنترل دمای رشد هر یکی از دو ساختار بلوری می تواند پایدار باشد. محاسبات نشان می دهد که در دماهای پایین CdS در ساختار ورتزایت و CdSe و TDC در ساختار زینک بلند پایدارند[۴]. در ادامه نیمرسانای سلنید کادمیم که موضوع پژوهش حاضر نیز می باشد به تفصیل بررسی خواهد شد.

۱-۲-۱ سلنیدکادمیم

CdSe یک نیمرسانای معروف گروه VI-II با گاف نواری مستقیم است، که باتوجه به گاف نواری آن، گستره وسیعی از طیف نور مریی را جذب می کند. بنابراین می تواند ماده ای نوید بخش برای کاربرد در زمینه هایی از قبیل آشکار سازهای نوری، ترانزیستورهای اثر میدان، گسیلنده های میدان، سلول های خورشیدی، دیودهای نورده، حسگرهای زیستی، قطعات حافظه وغیره باشد. سلنید کادمیم در فاز ور تزایت دارای گافی در حدود Vorv eV و در فاز زینک بلند دارای گافی در حدود Vorv می است. می است. می است عادی CdSe یک نیمر سانای نوع n است. لایه با ناخالصی نوع می تواند با رشد لایه های نوع و سلنید کادمیم

^{&#}x27; Wurtzite

با ساختار زینکبلند و غلظت حفره ³-۱۰^{۱۷} cm⁻³ ، با به کارگیری روش روآراستی پرتو مولکولی با استفاده از یک چشمه پلاسما نیتروژن به دست آید[۵]. برخی از ویژگیهای سلنیدکادمیم در فاز زینکبلند در جدول ۱–۱ گزارش شده است. شکل منطقه اول بریلوئن برای ساختار زینکبلند و ساختار نواری سلنیدکادمیم در فاز زینکبلند به ترتیب در شکلهای ۱–۴ و ۱–۵ نشان داده شده است. ساختار نواری محاسبه شده برای سلنیدکادمیم نشان میدهد که این ماده نیمرسانایی با گاف نواری مستقیم است[۳].

Fcc	سيستم بلور
Zinc blende	نوع ساختار
T^2_d $F\overline{4}3m$	گروه فضایی
<i>۶</i> /• ۲	ثابت شبکه(Å)
۵/۸ ۱	چگالی(g/Cm ³)
۱۵۳۲	نقطەذوب(K)

جدول ۱-۱ برخی ویژگیهای سلنیدکادمیم در فاز زینکبلند[۳].



شکل ۱-۳ طرحوارهای از منطقه اول بریلوئن در فضای وارون برای ساختار زینکبلند[۳].



شکل ۱-۴ ساختار نواری سلنیدکادمیم در فاز مکعبی[۳].

۱–۳ آلایش نیمرساناها

یکی از دلایل آلایش تبدیل یک نیمرسانای نوع-۹۰ به نوع-۹۰ و یا برعکس است. ورود ناخالصی به یک بلور نه تنها تراز فرمی آن را جابهجا میکند، بلکه منجر به یک اختلال در پتانسیل دورهای میشود و این میتواند باعث ایجاد ترازهای ناخالصی مقیدی گردد که معمولا در گاف نواری نیمرساناها ظاهر میشود[۶]. هنگامی که ماده ناخالصی داشته باشد، الکترونها و حفرههای اضافی توسط ناخالصیها تولید میشوند. در این صورت دیگر چگالی الکترونها و حفرهها مساوی نبوده و مقدار هر کدام به چگالی و نوع ناخالصی بستگی دارد. اگر ماده آنقدر خالص باشد که چگالی الکترونها و حفرهها مساوی باشند، ماده نیمرسانای ناین صورت دیگر چگالی الکترونها و حفرهها مساوی نبوده و مقدار هر کدام به چگالی و نوع ناخالصی بستگی دارد. اگر ماده آنقدر خالص باشد که چگالی الکترونها و حفرهها مساوی باشند، ماده نیمرسانای ذاتی خوانده میشود. یعنی چگالیها توسط خواص ذاتی نیمرسانا تعیین میگردند. وقتی ماده شامل مقدار زیادی ناخالصی باشد به طوری که اغلب حاملها ناشی از حضور ناخالصیها باشند، ماده نیمرسانای غیرذاتی نامیده میشود. با آلاییدن نیمرسانا به ناخالصیهای مناسب، میتوان نمونههایی به دست آورد که فقط شامل الکترون یا حفره باشند[۲]. ناخالصیها و نقصها در نیمرساناها را بر اساس اینکه اختلال بزرگ یا کوچکی در پتانسیل دورهای ایجاد میکنند، میتوان طبقهبندی کرد. هر اختلالی در پتانسیل دورهای باعث تفاوت در پتانسیل دورهای ایرژی از ترازهای انرژی بلور کامل(بی عیب)، میشود. هر چند این ترازها درون گاف نواری نیمرسانا یا عایق رخ میدهند، اما اغلب به سادگی در طیف اپتیکی نمونه قابل تشخیص هستند. ناخالصیها نیز بر طبق اینکه آیا، حاملهای الکترون(دهنده)، یا حاملهای حفره(پذیرنده)، را نتیجه میدهند دستهبندی میشوند[7].

۱-۴ نانوساختارها

نخستین توجه به فناوری نانو از ارتباط آن با زیستشناسی شروع شد. کوچکترین صورتهای حیات، باکتریها، یاختهها و اجزای فعال یاختههای زنده زیستشناسی دارای اندازههایی در گستره نانومتر هستند[۷]. شاید تابه حال از خود پرسیده باشید که چرا مواد مختلف با هم متفاوتند؟ چرا برخی از انها محکمتر از سایرین هستند؟ چرا برخی از مواد رسانا و برخی نارسانا هستند؟ چرا نور میتواند از بعضی مواد عبور کند و از بعضی دیگر نه؟ سوالاتی از این قبیل، ذهن را متوجه تفاوتهای مواد از نظر خواص می کند. با توجه به ساختمان عناصر و تفاوتهای موجود در عناصر، شاید گمان شود که تفاوتهای موجود در مواد مختلف حاصل تفاوتهای عناصر تشکیل دهنده آنها است. با این تفکر مواد تنها متاثر از تنوع عناصر تشکیل دهنده خود خواهند بود و تمامی ویژگیهای رفتاری مواد با شناخت عناصر تشکیل دهنده آنها روشن خواهد شد. بر این اساس مشخص شدن عناصر تشکیل دهنده یعنی ترکیب شیمیایی، همه اسرار مربوط به خصوصیات مواد را آشکار می کند. به راستی با دانستن ترکیب شیمیایی، خواص مواد معلوم خواهد شد؟ با کمی دقت و توجه به ترکیبات شیمیایی مواد پیرامون خود میتوان دریافت که بسیاری از آنها با وجود اینکه در رفتار و خواص با یکدیگر بسیار متفاوتند، دارای عناصر تشکیل دهنده و ترکیب شیمیایی یکسان هستند و برخی دیگر از مواد با داشتن عناصر تشکیل دهنده و ترکیب شیمیایی متفاوت با یکدیگر، دارای خواص و رفتار مشابهی هستند. پس چه چیزی به جز ترکیب شیمیایی موجب تفاوت در رفتار مواد می شود؟ پاسخ این پرسش به ساختار مواد ارتباط دارد[۸]. از دهه ۱۹۲۰ دانشمندان دریافتند که خواص مواد نظیر استحكام و قابليت هدايت الكتريكي توسط ساختار اتمي و مولكولي آنها تعيين مي شود. بعدها دانش فوق منجر به ساخت مواد نیمرسانایی شد که پایه و اساس صنعت الکترونیک کنونی است. در سالهای اخیر و با ابداع ابزار فناوري نانو، علم مواد به نقطهاي رسيده است كه توسط آن مي توان ارتباط بين ساختار مواد و خواص انها را توصيف كرد. دانشمندان روز به روز به فهم دقيق ترى از ساختار اتمى و مولكولي مواد دست می یابند که آنها را در ایجاد آرایشهای مورد نظر و دستیابی به هدفهای خاص توانمندتر میکند. منظور از یک ماده نانوساختار، جامدی است که بلور کهای تشکیل دهنده آن در مقیاس نانومتر قرار داشته باشند. به عبارت دیگر، این مواد از بلور کها یا دانههای نانومتری تشکیل شدهاند که از لحاظ ساختار اتمی، جهات بلورشناسی و یا ترکیب شیمیایی ممکن است با یکدیگر متفاوت باشند. معمولا خواص این مواد متفاوت از جامداتی با ساختار میکرومتری است. برای تعریف مواد نانوساختار می توان از ابعاد هندسی جسم نیز کمک گرفت. در صورتی که ماده مورد نظر در سه بعد در مقیاس نانو محدود شده باشد معمولا از لفظ نانوذره استفاده می شود. این ذرات به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، فعالیت سطحی زیادی دارند. نانومیلهها و نانولولهها مواد جامدی هستند که در دو بعد در مقیاس نانومتری محدود شدهاند. استفاده از یوششهای نانومتری نیز مزایای فراوانی دارد. این مواد که فقط در یک بعد در مقیاس نانومتر هستند، مقاومت سایشی بسیار خوبی از خود نشان میدهند[۹]. از آنجا که در پژوهش حاضر یک ساختار دو بعدی(نانوورقه') سلنیدکادمیم مورد بررسی قرار گرفته است، در ادامه قصد داریم در مورد ساختارهای دوبعدی بحث کنیم. از اوایل سال ۱۹۶۰ به بعد، مطالعه و پژوهش در زمینه فیزیک سطح، فصل مشترک و لایههای نازک به عنوان یکی از با اهمیتترین شاخههای فیزیک ماده چگال و سطوح جامد که منجر به پیشرفتهای بسیار در زمینه نانوتکنولوژی شده، به طور چشمگیری افزایش یافته است. بررسی بنیادی و درک فیزیک این ساختارها و خواص آنها در واقع به فیزیک حالت جامد مربوط می شوند [۱۰]. گرافن که یک لایه از اتمهای کربن با ساختار لانهزنبوری^۲ است، ویژگیهای استثنایی را نشان میدهد، که ممکن است به ویژگیهای

[\] Nanosheet

^r Honeycomb

مهمی در زمینه های مختلف منجر شود. معمولا گرافن دو بعدی شبه فلزی است و الکترون ها و حفره هایش مانند یک فرمیون دیراک بدون جرم رفتار می کنند. در حالیکه بورون-نیترید ^۱(BN)، دوبعدی گروه V-III، در مقایسه با گرافن در ساختار لانه زنبوری یونی یک نیمرسانای با گاف نواری پهن است. محاسبات جامعی از خصوصیات اتمی، الکترونی و مغناطیسی تک لایه، دولایه و نانوروبان و ساختار حجمی ترکیب یونی ZnO، گروه ZnO، گروه IV- *I*ا در ساختار های لانه زنبوری یونی یک نیمرسانای با گاف نواری پهن است. محاسبات جامعی گروه *Z*nO، از خصوصیات اتمی، الکترونی و مغناطیسی تک لایه، دولایه و نانوروبان و ساختار حجمی ترکیب یونی ZnO، گروه *IV- II* در ساختارهای لانه زنبوری انجام شده است، که ساختار نواری محاسبه شده برای تک لایه و ساختار زینک بلند آن و نیز منطقه بریلوئن شبکه وارون در شکل ۱–۵ ، نشان داده شده است. نتایج ذکر شده در اینجا مربوط به استفاده از تقریب ^۲GGA، در انجام محاسبات میباشد. با توجه به شکل ۱–۵ ملاحظه میشود که گاف نواری ساختار نانوورقه ZnO، از گاف نواری ساختار زینک بلند آن بزرگتر است[11]. مطالعه ای نیز برای محاسبه خواص اپتیکی و مغناطیسی نانوورقه ZnO، از گاف نواری ساختار زینک بلند آن بزرگتر است[11]. مطالعه ای نیز برای محاسبه خواص اپتیکی و مغناطیسی نانوورقه ZnO، از گاف نواری ساختار زینک بلند آن بزرگتر است[11]. مطالعه ای نیز برای محاسبه خواص اپتیکی و مغناطیسی نانوورقه ZnO، آلایش شده با مس(Cu)، نیز انجام مطالعه ای نیز برای محاسبه خواص اپتیکی و مغناطیسی نانوورقه ZnO، آلایش شده با مس(Cu)، نیز انجام مطالعه ای نیز برای محاسبه خواص اپتیکی و مغناطیسی نانوورقه ZnO، آلایش شده با مس(Cu)، نیز انجام مطالعه ای نیز برای محاسبه خواص اپتیکی و مغناطیسی نانوورقه مای آلایش شده با مس(Cu)، نیز انجام مطالعه ای نیز برای محاسبه خواص ای بنیکی و مغناطیسی نانوورقه مای آلایش شده با مس(Cu)، نیز انجام مرالعه ای نیز برای می دهد با افزایش غلظت مس، هم بخش موهومی تابع دی الکتریک و هم طیف جذب، مطالعه ای نیز نشان می دهد که توافق خوبی با نتایج تجربی اخیر دارد[17].

(Lil) 2D - ZnO	(~)
BRILLOUIN ZONE	ZnO 3D Zinchlende
Bands Eg = 1.68 eV	Eg = 0.65 eV 15 Bands
Eacry (cV)	Energy (eV)
-16	-15
	-20 L T X K T

شکل ۱-۵ ساختار نواری محاسبه شده برای ZnO الف)نانوورقه، منطقه بریلوئن نیز برای ساختار دوبعدی نمایش داده شده است، ب)ساختار زینکبلند[۱۲].

ساختارهای دو بعدی نظیر گرافن به دلیل ضخامت اتمی، خواص مکانیکی مناسب، قابلیت هدایت الکترونی

[\] Boron-Nitride

^r Generalized gradient approximations
و گرمایی خوب آنها توجه زیادی را در مجامع علمی به خود جلب کردهاند[۱۳]. در حال حاضر مطالعه و بررسی مواد جدیدی که احتمال یافتن فازهای الکترونی دیگری از گرافن را فراهم می آورند افزایش یافته است[۱۴].

۵-۱ مروری بر کارهای تئوری و عملی انجام شده بر روی سلنیدکادمیم

در این بخش مروری بر برخی از مطالعات تئوری و تجربی انجام شده بر روی ساختارهای مختلف سلنیدکادمیم خواهیم داشت. ابتدا به بررسی چند مقاله تئوری و سپس به بررسی مقالات تجربی می پردازیم. آقای سو هووای وی^۱ و همکاران به بررسی پایداری ساختاری نیمرساناهای (CdX(X=S, Se, Te)، پرداختهاند. نتایج این بررسی نشان داده است که، CdS در ساختار ورتزایت پایدارتر است، در حالیکه CdSe و CdSe در ساختار زینکبلند پایدارتر می باشند. همچنین این نتیجه نیز که CdX، در ساختار ورتزایت دارای گاف نواری بزرگتری می باشد نیز به دست آمده است. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای ساختارهای زینکبلند و ورتزایت CdSe, CdSe, CdTe در جدول ۱–۲ آورده شده است.

جدول ۲-۱ پارامترهای ساختاری و مدول حجمی محاسبه شده برای ساختار زینکبلند و ورتزایت ترکیبات CdS، جدول ۲-۱ پارامترهای ساختاری و CdSe. نتایج با مقادیر تجربی مقایسه شدهاند[۴].

	CdS		CdSe		CdTe	
Properties	LDA	Exp.	LDA	Exp.	LDA	Exp.
a_{ZB} (Å)	5.7958	5.818	6.0412	6.052	6.4400	6.482
$a_{WZ}(\text{\AA})$	4.1009	4.136	4.2717	4.300	4.5499	
$c_{WZ}(\text{\AA})$	6.6866	6.714	6.9786	7.011	7.4512	
$(c/a)_{WZ}$	1.6305	1.623	1.6336	1.630	1.6377	
u_{WZ}	0.3757		0.3756		0.3754	
B _{ZB} (kbar)	703		592		466	445
B_{WZ} (kbar)	692	620	579	530	454	

۱ Su-Huai Wei

CdSe ،CdS محاسبه شده ΔE_g^{WZ-ZB} و اختلاف گاف نواری ΔE_g^{WZ-ZB} ، برای ترکیبات CdSe ،CdS و CdS نیز در جدول ۱–۳ آمده است[۴].

جدول ۲-۱ اختلاف انرژی کل محاسبه شده ΔE^{WZ-ZB} ،واختلاف گاف نواری ΔE_g^{WZ-ZB} ، برای ترکیبات CdS، CdS، و CdTe [۴].

Properties	CdS	CdSe	CdTe
ΔE^{WZ-ZB} (meV/2 atom)	-2	2	9
ΔE_g^{WZ-ZB} (meV)	69	59	47

در مقاله دیگر حاج حسن^۱ و همکارانش با استفاده از کد محا سباتی Wien2k و تقریب GGA و ساختار بلوری و خصوصیات الکترونی و گرمایی CdSe، CdS و CdTe در فاز زینک بلند را مورد بررسی قرار دادهاند[۱۵]. ثابتهای الاستیکی این ترکیبات محاسبه شدهاند که نتایج در جدول ۱-۴ نشان داده شده ا ست. ناهمخوانی بین نتایج مختلف بی شتر از ۲۰٪ نی ست. یک ساختار مکعبی فقط سه ثابت الا ستیک مستقل دارد(C11, C12, C44)، زیرا برای تعیین همه ثابتها به دستگاهی متشکل از سه معادله نیاز است. معادله اول شامل محاسبه مدول حجمی^۲(B)، میباشد:

$$B = (1/3)(C_{11} + 2C_{12})$$
 (۱-۱)
شرایط پایداری مکانیکی در ثابت الاستیک برای بلورمکعبی به صورت زیر میباشند:
 $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$ (۲-۱)

نتایج ارائه شده در جدول ۱-۴ این شرایط پایداری را تایید می کند[۱۵].

[\] Haj Hassan

^r Bulk modulus

	Present work		Other theoretical works		
	GGA	Expt			
CdS					
C11	67.6		75.2	89.38	97.8
C12	46.3		55.0	53.52	59.7
C44	29.5			39.1	30.6
CdSe					
C 11	55.4		65.0	86.2	88.1
C12	37.7		49.0	30.3	53.6
C_{44}	18.9			36.8	27.4
CdTe					
C11	53.201	53.5	50.3	53.2	68.1
				56.5	
C12	23.2	36.5	37.6	36.0	39.3
				32.1	
C44	13.01	19.9	12.1	31.8	22.1
				19.2	

جدول ۱-۴ ثابتهای الاستیکی محاسبه شده (برحسبGPa)برای CdTe ، CdSe ، CdS با استفاده از تقریب GGA [۱۵].

در مقاله دیگری خواص الکترونی و اپتیکی شبکه زینک بلند تر کیبات (PP-PW، در این مقاله مورد برر سی قرار گرفته است[۱۶]. در این مقاله محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل موج تخت^۱ (PP-PW)، و با استفاده از تقریب GGA، GGA، و استفاده از توابع هیبریدی^۳ (SX-LDA/B3LYP)، انجام شده است. استفاده از توابع هیبریدی باعث شده است که خصوصیات الکترونی در مقایسه با رهیافتهای GGA/LDA، به طور قابل ملاحظهای بهبود یابند. در این کار ساختار نواری GSA، در امتداد مسیرهای با تقارن بالا در منطقه اول بریلوئن محاسبه شده است. که در شکل ۱–۶ نشان داده شده است. با توجه به این شکل دیده می شود که مقدار گاف نواری محاسبه شده با استفاده از توابع هیبریدی به مقادیر تجربی نزدیکتر است، در حالیکه تقریب GGA، معمولا گاف نواری را کم براورد می کند. مقادیر محاسبه شده برای گاف نواری ساختار زینک بلند GGA، معمولا گاف نواری را کم براورد می کند. مقادیر محاسبه شده برای [۱۶] از آنجاییکه مقدار تجربی گاف نواری ساختاده از تقریبهای مختلف در جدول ۱–۵ فهرست شدهاند ایزای زینک بلند و مقابل مقادی تقریب ۱۹۵۵، معمولا گاف نواری را کم براورد می کند. مقادیر محاسبه شده برای از زینک بلند در دمای اتقان در حدود ای نواری ساختار زینک بلند GGA، با استفاده از تقریبهای مختلف در جدول ۱–۵ فهرست شده اند ازدی زینک بلند در مقان مقادی ساختار توری می می بینیم که تقریبهای جدیدتر، مقدار گاف زیاری را بهتر تخمین می زنند.

¹ Pseudopotential-Plane Wave

۲ Local density approximation

^{*} Hybrid functionals



sX- ۵ ساختار نواری محاسبه شده CdSe، با استفاده از تقریبGGA (ناحیه سایه زده شده) و (خطوط پر). خط نقطه چین نشاندهنده تراز فرمی است[۱۶].

در شکل ۱–۷ مقایسهای بین تقریبهای مختلف که برای محاسبه گاف نواری ترکیبات CdSe ،CdS برای گاف نواری در به کار گرفته شده، نشان داده شده است. علت برآورد کم تقریبهای GGA و LDA برای گاف نواری در فصل دوم بررسی خواهد شد. برای روشن شدن سهم اصلی اربیتالها در ساختار نواری، چگالی حالتهای کلی و جزئی نیز محاسبه شده است، که نتایج این محاسبات در شکل ۱–۸ نشان داده شده است. شکل ۱–۸ نشان میدهد که سهم عمده در نوار ظرفیت مربوط به اربیتالهای s و q کادمیم و اربیتال q سلنیم میباشد. در نوار رسانش نیز اربیتالهای s و q کادمیم و سلنیم دخالت دارند. ساختار الکترونی جامدات گذارهای مجاز اپتیکی دروننواری و بین نواری مختلف را نشان میدهد، درحالیکه مولفههای تابع دیالکتریک^۱ مختلط میتوانند برای شناسایی این گذارها مفید باشند. در نیمرساناها، معمولا گذارهای بیننواری^۲ مستقیم و غیرمستقیم در مقایسه با گذارهای دروننواری^۳ از اهمیت بیشتری برخوردارند [۲۶].

^{&#}x27; Dielectric function

^r Interband transitions

[&]quot; Intraband transitions

تقريب	گاف نواری [eV]		
LDA	• /٣٧۴		
GGA	• /۵Y۵		
sX-LDA	१/४९१		
B3LYP	۲/• ۹۲		

جدول ۱-۵ گاف نواری سلنید کادمیم، محاسبه شده در تقریبهای مختلف[۱۶].



شکل ۱-۷ مقایسه بین تقریبهای مختلف به کار رفته برای محاسبه گاف نواری ترکیبات (CdX(X=S, Se, Te [۱۶].



شکل ۱-۸ نمودار چگالی حالتهای کلی و جزیی سلنید کادمیم[۱۶].

برخی کمیتهای اپتیکی محاسبه شده برای ترکیبات CdX، در شکل ۱-۹ نشان داده شدهاند.شکل (۱-۹-الف) بخش موهومی تابع دیالکتریک (ω) $\epsilon_2(\omega)$ ، را برای CdSe، CdS و CdTe نشان میدهد. بررسی نمودار بخش موهومی تابع دیالکتریک نشان میدهد که اولین نقطه بحرانی تابع دیالکتریک در ۲/۵۰ eV، ۲

۱/۹۸ و ۱/۵۸ eV به ترتیب برای CdSe ،CdS و CdTe رخ میدهند. این نقاط آستانه گذارهای ایتیکی مستقیم بین بیشینه نوار ظرفیت⁽(VBM)، و کمینه نوار رسانش^۲(CBM)، را نشان میدهند. که لبه جذب بنیادی نامیدہ می شوند. نتایج محاسبات برای بخش حقیقی تابع دیالکتریک $\varepsilon_1(\omega)$ ، درشکل (۱–۹–ب) نشان داده شده است. یک مقدار مهم برای $\epsilon_1(\omega)$ ، در محدوده فرکانس صفر $\epsilon_1(0)$ می باشد که یاسخ CdSe ،CdS دیالکتریک به میدان الکتریکی استاتیک را نشان میدهد. مقادیر محاسبه شده $\varepsilon_1(0)$ ، برای CdSe ،CdS و CdTe به ترتيب ۴/۹۵۹ ، ۶/۲۹۹ و ۷/۳۳۴ می باشند، که توافق خوبی با مقادیر تجربی دارند [۱۶]. مقدار تجربی $R(\omega)$ ، برای CdSe، ۸/۸ می باشد. طیف بازتابندگی $R(\omega)$ در شکل (۱–۹–ج) نشان داده شده $\varepsilon_1(0)$ است. باتوجه به شکل می توان گفت که این ترکیبات در انرژیهای پایین بازتابندگی کوچکی را نشان میدهند و در انرژیهای بالاتر بازتابندگی آنها به سرعت زیاد می شوند. دانستن ضریب شکست یک ماده ایتیکی برای کاربرد آن در قطعات ایتیکی نظیر بلورهای فوتونی و موجبرها مهم است. ضریب شکست محاسبه شده $n(\omega)$ ، برای ترکیبات CdX در شکل (۱–۹–د) نشان داده شده است. تمام قلههای ظاهر شده $n(\omega)$ در طیف ضریب شکست مربوط به قلههای ظاهر شده در بخش موهومی تابع دیالکتریک است. در انرژیهای پایین، ضریب شکست برای ترکیبات CdS, CdSe, CdTe بین ۲ تا حدود ۳ متغیر است و در انرژیهای بالا کاهش سریعی در ضریب شکست هر سه ترکیب رخ می دهد [۱۶].

گروه نور^۵ مطالعاتی را بر مبنای امواج تخت تقویت شده خطی- پتانسیل کامل به علاوه اوربیتالهای موضعی^۲(FP-LAPW+lo) برای محاسبه ساختار الکترونی و خصوصیات اپتیکی ترکیبات ,CdSe

Valence band maximum

^{*} Conduction band minimum

[&]quot; Wave guides

^{*} Refractive indices

^a N.A.Noor

⁵ Full-potential linearized augmented plane wave plus local orbitals

CdTe آلاییده با Be با غلظتهای ۲۵, ۵۰, ۲۵, درصد انجام دادند. مشاهده می شود که این آلیاژهای . سه تایی موادی با گاف نواری مستقیم هستند و با افزایش غلظت ناخالصی گاف نواری افزایش می یابد [۱۷].



شکل ۱-۹ برخی از کمیتهای اپتیکی محاسبه شده برای ترکیبات CdX [۱۶].

مقدار گاف نواری محاسبه شده با استفاده از تقریب EV-GGA برای غلظتهای ناخالصی ۲۰/۵۰، ۵۰/۰ و مقدار گاف نواری محاسبه شده با استفاده از تقریب EV-GGA و V ۵۰/۰۰ به دست آمده است. برای هر غلظتی چگالی حالتهای کلی و جزیی محاسبه گردیده است که میتواند در تشخیص خصوصیت ساختار نواری مفید باشد. شکل ۱–۱۰ چگالی حالتهای کلی و جزیی مرای نمونه Se مری و ۵ مربی خصوصیت ساختار نواری مفید باشد. شکل ۱–۱۰ چگالی حالتهای کلی و جزیی برای نمونه Be 0.25 Cd 0.75 Se را نشان میدهد. با مشاهده شکل ۱–۱۰ میبنیم که در سلنیم الکترونهای حالتهای و S مربی محاسبه گردیده است که میتواند در تشخیص خصوصیت ساختار نواری مفید باشد. شکل ۱–۱۰ چگالی حالتهای کلی و جزیی برای نمونه Be 0.25 Cd 0.75 Se را نشان میدهد. با مشاهده شکل ۱–۱۰ میبنیم که در سلنیم الکترونهای حالتهای و S الکترونهای ظرفیت هستند در حالیکه سایر الکترونها بخشی از مغزه هستند. ساختار نوارهای ظرفیت برای آلیاژ Be 0.25 Cd 0.75 Se سه زیر نوار A مایر الکترونها بخشی از مغزه مستند. ساختار نوارهای ظرفیت برای آلیاژ Be 0.25 Cd 0.75 مربی نوار A، از حالتهای A مربی می باین میدهد. میتوان دید که زیر نوار A، از حالتهای 4 کادمیم تشکیل شدهاست. زیر نوار B مربی می الکترونها بخشی از مغزه هستند. ساختار نوارهای ظرفیت برای آلیاژ AB کادمیم تشکیل شدهاست. زیر نوار A, مایر الکترونها بخشی از مغزه میتوان دید که زیر نوار A، از حالتهای 4 کادمیم تشکیل شدهاست. زیر نوار B مدتا شامل حالتهای میدهد. میتوان دید که زیر نوار A، از حالتهای 40 کادمیم تشکیل شدهاست. زیر نوار B مدتا شامل حالتهای می می میشد. به علاوه حالتهای P میدتا شامل حالتهای میاشد. به علاوه حالتهای عمدتا شامل حالتهای در زمی را کاملا اشغال کردهاند. نمودارهای چگالی حالتهای مشابه برای سایر غلظتها نشان دهنده رفتار کاملا مشابه این آلیاژها میباشد که تنها در جزئیات کوچکی با هم اختلاف دارند. ساختار نواند. ساختار خوی می از کاملا مشابه این آلیاژها میباشد که تنها در جزئیات کوچکی با هم اختلاف دارند. ساختار نشان دهنده رفتار کاملا مشابه این آلیاژها میباشد که تنها در جزئیات کوچکی با هم اختلاف دارند. ساختار

الکترونی جامدات گذارهای اپتیکی دروننواری و بیننواری مختلف را مجاز میدارد، در حالیکه مولفههای تانسور تابع دیالکتریک مختلط میتوانند برای شناسایی این گذارها مفید باشند. معمولا در نیمرساناها تنها گذارهای بیننواری مستقیم و غیرمستقیم به حساب آورده میشوند و گذارهای درون نواری نادیده گرفته میشوند[۱۷].



شکل ۱۰-۱۱ چگالی حاتهای کلی (الف) و جزیی (ب) برای آلیاژBe_{0.25}Cd_{0.75}Se [۱۷].

در میان گذارهای بین نواری مستقیم و غیرمستقیم مربوط به تابع دی الکتریک، بخش غیرمستقیم که پراکندگی فونون ها را شامل می شود به دلیل سهم کوچک در تابع دی الکتریک نادیده گرفته می شوند. بخش موهومی تابع دی الکتریک محاسبه شده سلنید کادمیم برای غلظت های ۰/۲۵، ۰/۵۰، ۰/۷۵ آلایش با بریلیم در شکل ۱–۱۱ نشان داده شده است.



شکل ۱۱–۱۱ بخش موهومی تابع دیالکتریک محاسبه شده سلنیدکادمیم برای غلظتهای ۰/۲۵، ۰/۵۰، ۶/۷۵ آلایش با بریلیم[۱۷].

اولین نقطه بحرانی که به آستانه گذار اپتیکی مستقیم بین بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش نسبت داده می شود برای سلنید کادمیم در حدود eV ۸۸،۰ رخ می دهد. اولین قله به دلیل گذارهای الکترونی بین حالتهای d کادمیم، p بریلیم، s و p سلنیم ظاهر می شود. در مورد سیستمهای آلیاژی سهتایی قلههای برجسته در محدوده انرژی ۱۹۷–۵، رخ می دهند که جزئیات ساختار قسمت موهومی تابع دی الکتریک آنگونه که غلظت بریلیم افزایش می یابد تغییر می کند و در محدوده انرژی های بالاتر قلههای جدیدی ظاهر می شود [۱۷].

در ادامه قصد داریم مروری بر برخی مطالعات تجربی انجام شده بر روی ساختارهای مختلف سلنیدکادمیم داشته باشیم.

خصوصیات اپتیکی و ساختار نواری سلنید کادمیم حجمی با ساختار ورتزایت به طور گستردهای مورد مطالعه قرار گرفته است. اما بعد از کشف لیزر سبز-آبی که روی سیستمهایSe/ZnSe(ZnSe)، عمل می کند مطالعه روی خصوصیات اپتیکی ساختار زینک بلند سلنید کادمیم و آلیاژهای Se. Zn_xCd₁, خروری گشته است. مطالعه خصوصیات اپتیکی آلیاژهای نیمرسانا در آنالیز تغییرات ساختار نواری از یک نیمرسانا گشته است. مطالعه خصوصیات اپتیکی آلیاژهای نیمرسانا در آنالیز تغییرات ساختار نواری از یک نیمرسانا په نیمرسانای دیگر بسیار مفید است. گروه کیم^۱ و همکارانش اندازه گیریهایی را روی تابع دیالکتریک لایههای تک بلوری Zn_xCd₁, یه دیمر و همکارانش اندازه گیریهایی را روی تابع دیالکتریک ما/۱، و محدوده X از ۱۰ تا ۱ در دمای اتاق انجام دادند. در این کار تمام لایههای Sa_xCd₁, روی تابع دیالکتریک رشد داده شدهاند به استثنای CdSe خالص، که روی یک لایه میانی Tn_xCd₁, روی RGA روی SaAB روی GaAs است. میدانیم که وجود هر لایه روی سطح، تلاشها برای به دست آوردن پاسخ دیالکتریک ذاتی نمونه را به دلیل حساسیت سطحی با استفاده از بیضیسنجی پیچیده می کند. بنابراین نمونهها قبل از اندازه گیری به دلیل حساسیت مطحی با استفاده از بیضیسنجی پیچیده می کند. بنابراین نمونهها قبل از اندازه گیری

Y.D. Kim

شده در حدود ۱µm بود. طیف تابع دیالکتریک در دمای اتاق با استفاده از آنالیزور چرخشی طیفی خودکار اندازه گیری شد. نور از یک لامپ ۷۵W زنون متفرق می شود و سپس به وسیله یک منشور روکن-کوارتز^۱ به طور خطی قطبیده می شود. نمونه در یک سلول بدون روزنه که 2_N تصفیه شده در آن جریان یافته تا آلودگی سطح را به حداقل برساند، نصب شده و با یک لیزر He-Ne هم سطح شدند. اندازه گیریها عموما در زاویه برخورد ۶۸/۴ درجه انجام شدند. شکل ۱–۱۲ تابع دی الکتریک لایه CdSe را قبل و بعد از حکاکی نشان می دهد. از آنجاییکه ضخامت لایه CdSe بسیار بزرگتر از ضخامت بحرانی برای پایدارسازی تنش است، پاسخ دی الکتریک این لایه را واقعا برای CdSe حجمی انتظار داریم. در شکل ۱–۱۳ بخش های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک برای لایه های آلیاژی Zn_xCd_{1-x}Se با ساختار زینک بلند نشان داده شده است[۸۸].



شکل ۱-۱۲ تابع دیالکتریک لایه CdSe قبل(خطوط پر و نقطهچین)و بعد(لوزیهای پر و دایرههای تو خالی که با خطوط پر به هم وصل شدهاند)از حکاکی شیمیایی[۱۸]. همانگونه که در شکل (۱–۱۳–ب) نشان داده شده است با افزایش غلظت Zn قلههای نمودار بخش موهومی به سمت راست جابهجا میشوند. در شکل بخش حقیقی (۱–۱۳–الف) کاهشی در بالاترین مقدار (۵۰)م رخ میدهد تا زمانیکه غلظت به ۲/۵ = x برسد. سیس این شکل به آرامی تا زمانیکه غلظت به غلظت متناظر

با ZnSe برسد ظاهر می شود[۱۸].

[\] Rochon-quartz prism



شکل ۱-۱۳ بخش حقیقی (الف)، و موهومی (ب) تابع دیالکتریک لایه آلیاژ Zn_xCd_{1-x}Se با ساختار زینکبلند برای چندین غلظت مختلف[۱۸].

نانوساختارهای نیمرسانای معدنی، به دلیل نقش متمایز آنها در مطالعات پایهای و کاربردهای تکنیکی که عمدتا ناشی از خصوصیات وابسته به شکل و اندازه آنهاست، در سالهای اخیر مورد توجه قرار گرفتهاند. این دسته از مواد به دلیل محدودیت کوانتومی، خصوصیات فیزیکی وابسته به اندازه جالبی از خود نشان میدهند که تفاوت عمدهای با مواد حجمی مربوطه دارند. به عنوان مثال برای نقاط کوانتومی ^۱ سلنیدکادمیم، گاف انرژی با افزایش اندازه نقاط کوانتومی، از نقاط کوانتومی کوچک تا نقاط کوانتومی بزرگ و سپس تا نیمرسانای حجمی کاهش مییابد. به عنوان مثال یک نقطه کوانتومی به شعاع ۲/۴nm، دارای گاف انرژی در حدود ۲۷۶ ، میباشد در حالیکه یک نقطه کوانتومی به شعاع ۳۸، گافی در حدود ۲/۷۰، دارد. نانولولهها و نانوسیمهای سلنیدکادمیم که به روشهای شیمیایی و الکتروشیمیایی سنتز شدهاند، میتوانند در ساخت وسایل اپتوالکترونیک مانند سلولهای خورشیدی به کار برده شوند. ثابت شده است که بازده تبدیل انرژی نانومیلهها از نقاط کوانتومی بالاتر است. امروزه روشهای زیادی برای سنتز نانوساختارهای

^{&#}x27; Quantum dots

گرما آبی^۱ ، فرایندهای انباشت الکتروشیمیایی^۲ ، انباشت شیمیایی بخار^۳ ، انباشت فیزیکی بخار^۴ و روشهای کلوییدی سنتز میشوند. پنگ^۵ و همکارانش موفق شدهاند نانوساختار سلنیدکادمیم ورتزایت را به روش شیمیایی سنتز کنند[۵]. با تغییر شرایط واکنش میتوان فاز و مورفولوژی نانوبلورهای CdSe را کنترل کرد. در سال ۲۰۰۰، Xu و همکارانش نانوسیمهای CdSe، را با الکتروانباشت جریان مستقیم(DC)، در قالب اکسید آلومینیم آندی(AAO)، متخلخل تولید کردند[۵]. این نانوسیمها دارای فاز ششگوش بوده و قطر یکنواختی در حدود ۲۰۱۳ داشته که ارتباط نزدیکی با قطر منفذ دارد. نانوساختارهای سلنیدکادمیم که به روشهای DVD و CVD سنتز میشوند مورفولوژی جدیدی دارند. ونگ⁶ و همکارانش پودر سلنیدکادمیم روشهای TVD و CVD سنتز میشوند مورفولوژی جدیدی دارند. ونگ⁷ و همکارانش پودر سلنیدکادمیم نارا برای تولید نانوکمربندها و نانو ارههای سلنیدکادمیم به روش PVD، به کار بردند[۵]. پودر خالص سلنیدکادمیم در ۲۰ مک¹ تحت گاز نیتروژن که به عنوان گاز حامل برای انتقال بخار متصاعد شده به ناحیه خنکتر برای انباشت عمل می کند، بخار میشود. در شکل ۱–۱۴ تصویر SEM، نانو ارههای سلنیدکادمیم



شكل ۱-۱۴ عكس SEM نانو اره سلنيدكادميم[۵].

- ^{*} Chemical Vapor Deposition
- * Physical Vapor Deposition
- ^a Peng
- [°] Wang

[\] Hydrothermal/solvothermal

^r Electrochemical deposition processes

ونگوپال^۱ و همکارانش نانو کمربندهای سلنید کادمیم تک بلوری و نانوورقه^۲ آن را به روش CVD، و با به کارگیری ذوب لیزری^۳ سنتز کردند. گستره پهنای ورقههای سلنید کادمیم از mu-۲ و ضخامت آنها در حدود ۴۰-۵۰nm بود. تصویر SEM نانوورقه سلنید کادمیم در شکل ۱–۱۵ نشان داده شده است[۵]. با توسعه امکانات آزمایشگاهی و روشهای سنتز نانوساختارها، سنتز نانوورقههای سلنید کادمیم با ضخامت کمتر امکان پذیر شده است. در سال ۲۰۰۹ گروه تحقیقاتی سان و همکاران با موفقیت نانوورقههای eCdS کار با ضخامت mm ای از کردند[۱۹]. در سال ۲۰۱۲ محققان نانوورقههای علی دادمیم از کاری را سنتز کردند[۲۰]. مطالعات تجربی بسیاری در مورد ساختارهای مختلف سلنید کادمیم انجام شده است که شرح آنها در این مجال نمی گنجد و به ناچار از ذکر آنها در اینجا خودداری می کنیم.



شكل ۱۵–۱۵ تصوير SEM نانوورقه سلنيدكادميم[۵].

۱-۶ خصوصیات اپتیکی جامدات

۱-۶-۱ - مرور روابط اساسی برای پدیدههای اپتیکی

خصوصیات اپتیکی جامدات ابزار مهمی برای مطالعه ساختار نوار انرژی ترازهای ناخالصی، اکسیتونها^۴، نقصهای موضعی، ارتعاشات شبکه و تحریک مغناطیسی فراهم میآورند. در این چنین تجربیاتی بعضی کمیات قابل مشاهده نظیر بازتابندگی، عبور، جذب و بیضیسنجی پراکندگی نور را اندازه میگیریم. از این

* Excitons

Venugopal

^r Nanosheet

^{*r*} Laser ablation

اندازه گیریها، تابع دیالکتریک (ω) 3، رسانندگی اپتیکی (ω) 0، یا فرکانسهای برانگیختگی بنیادی را به دست میآوریم. تابع دیالکتریک مختلط وابسته به فرکانس (ω) 3، یا رسانندگی مختلط (ω) 0، مستقیما به ساختار نواری جامدات مرتبط هستند[۶].

۱-۶-۲ تابع دیالکتریک مختلط و رسانندگی اپتیکی مختلط

تابع دیالکتریک مختلط و رسانندگی اپتیکی مختلط از طریق معادلات ماکسول معرفی می شوند. با فرض صفر بودن چگالی بار معادلات تشکیل دهنده به شکل زیر نوشته می شوند:

$$\overrightarrow{D} = \varepsilon \overrightarrow{E} \tag{(m-1)}$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \tag{(f-1)}$$

 \overline{B} در این روابط \overline{D} بردار جابه جایی الکتریکی، \overline{E} شدت میدان الکتریکی، \overline{H} شدت میدان مغناطیسی و \overline{B} چگالی شار مغناطیسی می این معادلات باید تعمیم داده شوند تا جملات می این معادلات ماکسول یک داده شوند تا جملات مراتب بالاتر را شامل شود. با استفاده از این معادلات به همراه معادلات ماکسول یک معادله موج به دست می آوریم:

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{\varepsilon \mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi \sigma \mu}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$
(\Delta-1)

$$\nabla^2 \vec{H} = \frac{\varepsilon \mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} + \frac{4\pi \sigma \mu}{c^2} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$$
(\varsigma-1)

در این روابط \mathfrak{s} ثابت دیالکتریک، μ گذردهی مغناطیسی، σ رسانندگی و \mathfrak{c} سرعت نور میباشند. برای میدانهای اپتیکی باید یک حل سینوسی برای معادلات موج بیابیم:

$$\vec{E} = \vec{E_0} e^{i(\vec{K}.\vec{r}-\omega t)}$$
(Y-1)

^{&#}x27; Optical conductivity

که
$$\overline{K}$$
، ثابت انتشار ^۱ مختلط و \oplus فرکانس نور است. با قرار دادن حل موج تخت در معادلات موج نتیجه زیر
به دست میآید:

$$-K^2 = \frac{-\varepsilon\mu\omega^2}{c^2} - \frac{4\pi\sigma\mu\omega}{c^2}i$$
(A-1)

اگر هیچ اتلافی یا میرایی وجود نداشته باشد، K میتواند با رابطه زیر داده شود که یک کمیت حقیقی است.

$$K_0 = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon \mu}$$
(9-1)

$$K = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_{complex} \mu}$$
 (1.-1)

که در اینجا تابع دیالکتریک مختلط را به صورت زیر تعریف کردهایم:

$$\varepsilon_{complex} = \varepsilon + \frac{4\pi\sigma i}{\omega} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \tag{11-1}$$

مرسوم است که بخشهای حقیقی وموهومی تابع دیالکتریک را به ترتیب با ٤₁ و ٤₂ نشان میدهند. از معادله (۱۱–۱۱) می توان نتیجه گرفت:

$$\varepsilon_{complex} = \frac{4\pi i}{\omega} [\sigma + \frac{\omega \varepsilon}{4\pi i}] = \frac{4\pi i}{\omega} \sigma_{complex} \tag{11-1}$$

بعد از جانشانی K، در معادله (۱–۹) یک موج تخت حاصل میشود:

$$\vec{E}(z,t) = \vec{E_0} e^{-i\omega t} \exp\left[i\frac{\omega z}{c}\sqrt{\varepsilon\mu}\sqrt{1+\frac{4\pi\sigma i}{\varepsilon\mu}}\right]$$
(1)(1)

برای انتشار موج در خلا ($\epsilon = 1, \mu = 1, \sigma = 0$) معادله (۱–۱۳) به یک حل موج تخت ساده کاهش می یابد، هر چند اگر موج در یک محیط با رسانندگی الکنریکی محدود منتشر شود دامنه موج به طور نمایی با یک فاصله مشخصه δ ، تضعیف می شود که رابطه آن به صورت زیر است:

[\] Propagation constant

$$\delta = \frac{c}{\omega \tilde{N}^2(\omega)} = \frac{c}{\omega \tilde{k(\omega)}} \tag{14-1}$$

که δ، عمق پوسته اپتیکی^۱ نامیده میشود و $ilde{k}$ بخش موهومی ضریب شکست مختلط است(همچنین ضریبخاموشی^۲ نیز نامیده میشود).

$$N(\omega) = \sqrt{\mu \varepsilon_{complex}} = \sqrt{\varepsilon \mu (1 + \frac{4\pi \sigma i}{\varepsilon \omega})} = n(\omega) + ik(\omega)$$
(1Δ-1)

بنابر آنچه گفته شد نتیجه می گیریم که شدت میدان الکتریکی $|E|^2$ ، در یک فاصله $|\alpha_{abs}|$ به 1/ α_{abs} بنابر آنچه گفته شد نتیجه می گیریم که شدت میدان الکتریکی $|E|^2$ ، در یک فاصله مقدارش در سطح افت می کند. در این رابطه α_{abs} ، ضریب جذب^۳ جامد در فرکانس ω است. $1/\alpha_{abs} = c/2\omega\tilde{k}$

از آنجاییکه نور به وسیله یک موج عرضی توصیف شده است، دو جهت متعامد برای بردار E در یک صفحه عمود بر راستای پراکندگی وجود دارد. این جهتها قطبش نور را معین می کنند. برای مواد مکعبی ضریب شکست در امتداد دو جهت عرضی یکسان است. با این حال برای محیطهای ناهمسانگرد، ضریب شکست ممکن است برای دو جهت قطبش متفاوت باشد[۶].

۱–۶–۳ رابطه تابع دیالکتریک مختلط با مشاهده پذیرها

برای بیان رابطه تابع دیالکتریک مختلط و رسانندگی مختلط با مشاهده پذیرها بهتر است که ضریب شکست مختلط^۴ مطابق رابطه (۱–۱۷) تعریف گردد. که معمولا ضریب شکست مختلط بر حسب بخشهای حقیقی و موهومیاش نوشته می شود:

$$N(\omega) = \tilde{n}(\omega) + i\tilde{k}(\omega) = N_1 + iN_2 \tag{1Y-1}$$

که کمیتهای $ilde{n}$ و $ilde{k}$ مجموعا ثابتهای اپتیکی جامد نامیده میشوند. که به ترتیب ضریب شکست و

^{&#}x27; Optical skin depth

^{*} Extinction coefficient

^{*} Absorption coefficient

^{*} Complex index of refraction

$$\varepsilon_{complex} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n + ik)^2 \tag{1A-1}$$

بنابراین به معادلات مهم زیر خواهیم رسید:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \tag{19-1}$$

 $\varepsilon_2 = 2nk \tag{(Y-1)}$

توجه کنید که $ilde{k}$ ، $ilde{k}$ ، $ilde{k}$ ، همگی وابسته به فرکانس هستند. از این دو معادله میتوان روابط:

$$n = \left\{\frac{1}{2}\left[\left(\epsilon_{1}^{2} + \epsilon_{2}^{2}\right)^{\frac{1}{2}} + \epsilon_{1}\right]\right\}^{\frac{1}{2}}$$
(Y 1-1)

$$k = \left\{\frac{1}{2}\left[\left(\epsilon_{1}^{2} + \epsilon_{2}^{2}\right)^{\frac{1}{2}} - \epsilon_{1}\right]\right\}^{\frac{1}{2}}$$
(YY-1)

- را به دست آورد[8].
- ۱-۶-۴ باز تابندگی

اگر ثابتهای اپتیکی را بدانیم میتوانیم بازتابندگی را بیابیم. حال اگر بازتابندگی را بدانیم، آیا میتوانیم ثابتهای اپتیکی را بیابیم؟ از آنجاییکه دو ثابت اپتیکی وجود دارد، دو اندازه گیری مستقل، به گونهای که بازتابندگی در دو زاویه مختلف داشته باشیم مورد نیاز است. اگر خودمان را به اندازه گیری بازتابندگی فرود قائم محدود کنیم باز هم میتوانیم هر دو ثابت اپتیکی \widetilde{n} و \widetilde{A} را بیابیم، مشروط بر اینکه اندازه گیری های قائم محدود کنیم باز هم میتوانیم هر دو ثابت اپتیکی از آنجاییم مورد نیاز است. اگر خودمان را به اندازه گیری بازتابندگی فرود بازتابندگی در دو زاویه مختلف داشته باشیم مورد نیاز است. اگر خودمان را به اندازه گیری بازتابندگی فرود بازتابندگی در دو زاویه مختلف داشته باشیم مورد نیاز است. اگر خودمان را به اندازه گیری بازتابندگی فرود بازتابندگی را برای هم میتوانیم هر دو ثابت اپتیکی \widetilde{n} را بیابیم، مشروط بر اینکه اندازه گیریهای بازتابندگی را بازتابندگی را بازتابندگی را برای همه فرکانسها نجام دهیم. این کار ممکن است، زیرا بخشهای حقیقی و موهومی یک

تابع فیزیکی مختلط مستقل نیستند. $\tilde{n} \ e \ V$ از طریق رابطه کرامرز - کرونیک'، به هم مربوطند که در بخش بعدی در مورد آن بحث خواهد شد. از آنجاییکه اندازه گیریهای فرود عمودی در عمل سادهترند مطالعه خصوصیات اپتیکی جامدات تنها با اندازه گیریهای فرود عمودی و سپس با یک آنالیز کرامرز کرامرز کرونیک داده های باز تابندگی، برای به دست آوردن وابستگی به فرکانس توابع دیالکتریک (ω) $_2$ و کرونیک داده های باز تابندگی، برای به دست آوردن وابستگی به فرکانس توابع دیالکتریک (ω) $_2$ و مردات ایتیکی جامدات تنها با اندازه گیریهای فرود عمودی و سپس با یک آنالیز کرامرز کرونیک داده های باز تابندگی، برای به دست آوردن وابستگی به فرکانس توابع دیالکتریک (ω) $_2$ و مردات ایتیکی به فرکانس توابع دیالکتریک (ω) $_2$ و مردات ایتیکی با وابستگی به فرکانس توابع دیالکتریک (ω)



شکل ۱-۱۶ طرحوارهای از بازتابندگی امواج الکترومغناطیسی در برخورد قائم به فصل مشترک دومحیط[۶]. در داخل جامد موج ضعیف خواهد شد. در اینجا فرض می کنیم که جامد آنقدر ضخیم است که بتوان بازتابها از سطح پشتی را نادیده گرفت. بنابراین برای این مساله انتشار یک بعدی، می توانیم موج درون جامد را به صورت زیر بنویسیم:

$$E_x = E_0 e^{i(K_z - \omega t)}$$
 (۲۳-۱)
که ثابت انتشار برای نور با $K = (\omega/c) N_{complex}$ ، داده می شود. در فضای آزاد یک موج فرودی و یک موج
بازتابیده وجود دارد. شکل ۱–۱۷ را ببینید. شرط پیوستگی K_x در سطح جامد ایجاب می کند که E_0
بازتابیده وجود دارد. شکل ۱–۱۷ را ببینید. شرط پیوستگی مولفه مماسی H_y در سرتاسر مرز جامد به
دست می آید.

[\] Kramers-Kronig relation

$$E_x = E_1 e^{i(\frac{\omega z}{c} - \omega t)} + E_2 e^{i(-\frac{\omega z}{c} - \omega t)}$$
(14-1)

از معادله ماكسول داريم:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = \frac{i\mu\omega}{c} \vec{H}$$
(YΔ-1)

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} = i \frac{\omega \mu}{c} H_y \tag{79-1}$$

شرط پیوستگی
$$H_y$$
 به یک رابطه پیوستگی برای $rac{\partial E_x}{\partial z}$ ، منجر میشود به طوریکه

$$E_{0}K = E_{1}\frac{\omega}{c} - E_{2}\frac{\omega}{c} = E_{0}\frac{\omega}{c}N_{complex}$$
(YY-1)

بازتابندگی در فرود قائم R، به صورت زیر نوشته میشود:

$$R = \left| \mathbf{E}_2 / \mathbf{E}_1 \right|^2 \tag{YA-1}$$

بنابراین از شرایط پیوستگی نتایج زیر به دست میآید:

$$E_{2} = \frac{1}{2} E_{0} (1 - N_{complex})$$

$$E_{1} = \frac{1}{2} E_{0} (1 + N_{complex})$$
(Y - 1)
(Y - 1)

$$E_1 = \frac{1}{2} E_0 (1 + N_{complex}) \tag{(``-1)}$$

بنابراین بازتابندگی در فرود عمودی به صورت زیر خواهد بود:

$$R = \left|\frac{1-N}{1+N}\right|^2 = \frac{\tilde{k}^2 + (1-\tilde{n})^2}{\tilde{k}^2 + (1+\tilde{n})^2}$$
(٣)-)

با این تعریف، یک مشاهده پذیر فیزیکی به ثابتهای اپتیکی مربوط شده است.

۱-۶-۵ تابع اتلاف انرژی

تابع اتلاف انرژی (الکترون عاملی مهم برای توضیح اتلاف انرژی الکترونی در ماده است. قلههای مشاهده

^{&#}x27; Energy loss function

شده در طیف اتلاف مشخصههای مربوط به نوسانهای پلاسما^۱(فرکانسهای پلاسما) هستند. رابطه تابع اتلاف انرژی با قسمتهای حقیقی و موهومی تابع دیالکتریک به صورت زیر است[۱۷]:

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}$$
(٣٢-١)

در فرکانسهای پایین خصو صیات اپتیکی نیمر ساناها یک رفتار شبهفلزی نشان میدهند، در حالیکه در فرکانسهای بسیار بالا خصوصیات اپتیکی آنها مشابه عایقها میباشد. یک فرکانس مشخصه که مواد از یک پاسخ فلزی به یک پاسخ دیالکتریک تغییر میکنند فرکانس پلاسما نامیده میشود و فرکانسی است که قسمت حقیقی تابع دیالکتریک به صفر میرسد، $0 = (\phi_p)$. [۶]

۱-۶-۶ رابطه کرامرز-کرونیک

اندازه گیری ضریب جذب، بخش موهومی ضریب شکست مختلط را به دست میدهد در حالیکه بازتابندگی ترکیب پیچیده ای از بخشهای حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک است. بنابراین از اندازه گیریهایی نظیر اندازه گیری ضریب جذب اطلاعات کافی برای تعیین بخشهای حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک است. بنابراین از تابع دی الکتریک است. بنابراین از اندازه گیری هایی نظیر اندازه گیری ضریب جذب اطلاعات کافی برای تعیین بخشهای حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک است. بنابراین از باندازه گیری های ده می تابع دی الکتریک است. بنابراین از اندازه گیری هایی نظیر اندازه گیری ضریب جذب اطلاعات کافی برای تعیین بخشهای حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک به طور مستقل نخواهیم داشت. اما اگر ($(0)_1$ یا ($(0)_2$ را در یک گستره فرکانسی وسیع بدانیم، می توانیم ($(0)_1$ یا ($(0)_1$ یا ($(0)_2$ را از رابطه کرامرز کرونیک تعیین کنیم:

$$\varepsilon_{1}(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P_{0}^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_{2}(\omega')}{\omega'^{2} - \omega^{2}} d\omega'$$
(٣٣-١)

$$\varepsilon_{2}(\omega) = -\frac{2}{\pi} P_{0}^{\infty} \frac{\omega \varepsilon_{1}(\omega)}{\omega^{2} - \omega^{2}} d\omega' \qquad (\forall f-1)$$

که P برمقدار اصلی انتگرال دلالت می کند. رابطه کرامرز - کرونیک (۵۰) و (۵۰) و (۵۰) و ایه گونهای به یکدیگر مرتبط می کند که اگر یکی از این توابع را به صورت تابعی از فرکانس بدانیم دیگری را می توانیم کاملا تعیین کنیم[۶].

^{&#}x27; Plasma oscillations

فصل ۲ نظریه تابعی چگالی

۲-۱ نظریه تابعی چگالی چیست؟

نظریه تابعی چگالی (DFT) به سرعت به یک ابزار استاندارد در مساله مدلسازی مواد در شیمی، فیزیک، علم مواد، و شاخههای گوناگون مهندسی مبدل شده است. نظریه تابعی چگالی یک رهیافت موفق برای حل معادله پایهای که رفتار اتمها و مولکولها را توصیف می کند، معادله شرودینگر، میباشد. یکی از ژرفترین پیشرفتهای قرن بیستم ظهور مکانیک کوانتومی و مشاهدات تجربی مکرری است که تایید می کند که این نظریه برای ماده، دنیایی را که در آن زندگی می کنیم با دقت حیرتانگیزی توصیف می کند (۲۱]. اما مشکل اصلی در این است که مکانیک کوانتومی تنها برای مسائل تک ذرهای و دو ذرهای دارای حل تحلیلی دقیق میباشد و در حالت کلی برای بررسی سیستمهایی با بیش از دو ذره باید از نظریهها و تقریبهای توسعه یافته بهره گرفت. نظریه تابعی چگالی یکی از این روشهاست[۲۲].

۲-۱-۱ معادله شرودینگر

اجازه دهید موقعیتی را تصور کنیم که بخواهیم ویژگیهای مجموعهای خوش تعریف از اتمها را توصیف کنیم. الکترونها برای تغییر در اطرافشان بسیار سریعتر از هستهها واکنش نشان میدهند. بنابراین پرسش فیزیکیمان را میتوانیم به دو بخش تقسیم کنیم. ابتدا معادلاتی را که حرکت الکترونها را توصیف میکنند، برای موقعیت ثابت هستههای اتمی حل میکنیم. برای مجموعهای از الکترونها که در میدان مجموعهای از هستهها حرکت میکنند پایین ترین پیکربندی انرژی، یا حالت، الکترونها را مییابیم. پایین ترین حالت انرژی الکترونها حالت پایه الکترونها نامیده میشود و بررسی الکترونها و هستهها به دو مسئله ریاضی

^{\'} Density Functional Theory

^{*} Born Oppenheimer approximation

$$H\Psi = E\Psi \tag{1-7}$$

در این معادله H عملگر هامیلتونی، Ψ یک مجموعه جواب یا ویژه حالتهای هامیلتونی میباشند. هر یک از این حلها، یک Ψ_n و یک ویژه مقدار مرتبط با آن، E_n ، که یک عدد حقیقی است و در معادله ویژه مقداری صدق می کند، دارد. در این مورد معادله شرودینگر به صورت زیر است:

$$\left[-\frac{\hbar^{2}}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla_{i}^{2}+\sum_{i=1}^{N}V(\vec{r_{i}})+\sum_{i=1}^{N}\sum_{j
(Y-Y)$$

که در آن *III* جرم الکترون است. سه عبارت داخل براکت به ترتیب انرژی جنبشی الکترون، انرژی برهم کنش بین هر الکترون و مجموعه هستههای اتمی، و انرژی برهم کنش بین الکترونهای مختلف است. برای هامیلتونی که انتخاب کردهایم، Ψ تایع موج الکترونی است که تابعی از مختصات فضایی هریک از *N* الکترون هامیلتونی که انتخاب کردهایم، Ψ تایع موج الکترونی است که تابعی از مختصات فضایی هریک از *N* الکترون است. بنابراین $(\overline{n}, ..., \overline{n}) \Psi = \Psi$ و H انرژی حالت پایه الکترونها است. میتوان Ψ را به صورت حاصل بنابراین $(\overline{n}, ..., \overline{n}) \Psi = \Psi$ و H انرژی حالت پایه الکترونها است. میتوان Ψ را به صورت ماصل برای موج متعلق به هر الکترون $(\overline{n}, ..., \overline{n}) (\overline{n}) \Psi$ ، تقریب زد. این بیان برای تابع موج محاصل بوابع موج متعلق به هر الکترون $(\overline{n}, ..., \overline{n}) (\overline{n}) \Psi$ ، تقریب زد. این بیان برای تابع موج به ضرب هارتری معروف است. توجه کنید که تعداد الکترونها *N*، به طور قابل ملاحظهای بزرگتر از تعداد هسته ها، M میباشد زیرا هر اتم یک هسته و تعداد زیادی الکترون دارد. در هامیلتونی عبارتی که برهم کنش هسته ها، M میباشد زیرا هر اتم یک هسته و تعداد زیادی الکترون دارد. در هامیلتونی عبارتی که برهم کنش الکترون –الکترون را تعریف می کند، برای حل معادله مهمترین بخش است. شکل این سهم به این معناست که تابع موج معلی موج منعلق به الکترون که در بالا تعریف شد (\overline{n}) ، بدون در نظر گرفتن همزمان توابع موج الکترون هم سته با سایر الکترونها، پیدا نمیشود. به عبارت دیگر معادله شرودینگر یک معادله بس ذرهای الکترون هم مید به میران دیگر معادله شرودینگر می واند به و تابع موج الکترون هم به یک می تواند یکی از اساسی ترین مسائل مکانیک کوانتومی باشد، اما تابع موج است. هر چند که حل معادله شرودینگر می تواند یکی از اساسی ترین مسائل مکانیک کوانتومی باشد، اما تابع موج برای دیگر می واند اندازه گیری

شود، احتمال این است که N الکترون در مجموعه خاصی از مختصات، $\overline{r_{1}}$, ..., $\overline{r_{N}}$ ، باشند. این احتمال متناسب با $(\overline{r_{1}},...,\overline{r_{N}})\Psi(\overline{r_{1}},...,\overline{r_{N}})\Psi(\overline{r_{1}},...,\overline{r_{N}})$ ، میباشد که علامت ستاره نشان دهنده همیوغ مختلط است. نکتهای که ذکر آن ضروری است این است که درعمل نمی دانیم که کدام الکترون در ماده با الکترون ۱، الکترون ۲، و به همین ترتیب برچسب گذاری شدهاند. به علاوه حتی اگر بتوانیم این کار را انجام دهیم نمی توانیم این برچسبها را تعیین کنیم. این بدان معنی است که کمیتی که به لحاظ فیزیکی واقعا مورد توجه است احتمال این است که یک مجموعه از N الکترون در هر دستهای مختصات $\overline{r_{1}},...,\overline{r_{N}}$ دارند. مرتبط ترین کمیت چگالی الکترونها در یک موقعیت ویژه از فضا (\overline{r}) ، می باشد. که می تواند بر حسب توابع موج متعلق به الکترون به صورت زیر نوشته شود:

$$n(\vec{r}) = 2\sum_{i} \Psi^{*}(\vec{r}) \Psi_{i}(\vec{r})$$
(٣-٢)

که در این رابطه جمع روی همه توابع موج الکترونی گرفته می شود که توسط الکترون ها اشغال شده اند. عبارت داخل جمع احتمال این است که یک الکترون با تابع موج $(\bar{r})_i \Psi_i$ ، در موقعیت \bar{r} جایگزیده شود. عامل ۲ به این دلیل ظاهر می شود که الکترون ها اسپین دارند و اصل طرد پاولی بیان می کند که هر تابع موج الکترون می تواند توسط دو الکترون با اسپین مخالف اشغال شود. این یک اثر کاملا کوانتوم مکانیکی است و هیچ مشابه کلاسیکی ندارد. نکته این بحث چگالی الکترون، $(\bar{r})^n$ ، است که تنها تابعی از سه مختصه است و در بر دارنده اطلاعات زیادی است و در واقع به طور فیزیکی از حل تابع موج کل معادله شرودینگر که تابعی از 3N

۲-۱-۲ - نظریه تابعی چگالی- از توابع موج تا چگالی الکترون

تمام نظریه تابعی چگالی بر ا ساس دو نظریه پایهای ریا ضی ا ستوار شده ا ست، که تو سط کوهن و

^{&#}x27; Kohn

هوهنبرگ^۱ و استنتاج یک مجموعه معادلات توسط کوهن و شم^۲ در اواسط ۱۹۶۰ ثابت شد. اولین نظریه که توسط کوهن و هوهنبرگ اثبات شد بدین شرح است که: انرژی حالت پایه حاصله از معادله شرودینگر تابع منحصر به فردی از چگالی الکترون است. دراین حالتهای نظری یک نگاشت یک به یک بین تابع موج حالت پایه و چگالی الکترون حالت پایه وجود دارد. برای درک اهمیت این نتیجه نیاز دارید که بدانید "تابعی" چیست. همانگونه که ممکن است از نام آن حدس زده با شید، تابعی به مشابهترین مفهوم از یک "تابعی" چیست. همانگونه که ممکن است از نام آن حدس زده با شید، تابعی به مشابهترین مفهوم از یک "تابعی" چیست. همانگونه که ممکن است از نام آن حدس زده با شید، تابعی به مشابهترین مفهوم از یک متغیرها یم مربوط است. یک تابع یک مقدار از یک متغیر یا متغیرهایی را در بر میگیرد و یک تک عدد از آن متغیرها تعریف می شود. یک متال ساده از یک تابع وابسته به یک متغیر میباشد. یک تابعی یک تابع را در بر می گیرد و یک تک عدد از آن در بر می گیرد و یک تک مدار از یک متغیر ما محیری می می شد. یک تابعی را مثیرها تعریف می شود. یک متال ساده از یک تابع وابسته به یک متغیر می می شد. یک تابعی یک معال در بر می گیرد و می تک عدد از آن متغیرها تعریف می شود. یک متال ساده از یک تابع وابسته به یک متغیر می می شد. برای مشال در ای می ای در بر می گیرد و یک تابع یک تابع را در بر می گیرد و یک تابع یک تابع را در بر می گیرد و یک تابع یک تابع را در بر می گیرد و یک تابع یا در بر می گیرد و یک تابع یک تابع را در بر می گیرد و یک تابع در ای می در با

$$F[f] = \int_{-1}^{1} f(x) dx$$
 (4-7)

[f] یک تابعی از تابع $(x) f(x) = x^2 + 1$ است. اگر این تابعی را با استفاده از $f(x) = x^2 + 1$ ارزیابی کنیم، داریم F[f] یک تابعی از تابع $(x) f(x) = x^2$ ای است. از اینگونه بازگو کنیم که، انرژی حالت پایه *A* به صورت F[f] = 8/3. بنابراین می توانیم نتیجه کوهن-هوهنبرگ را اینگونه بازگو کنیم که، انرژی حالت پایه *A* به صورت $[(\bar{n}, \bar{n}]]$ بیان شود که $(\bar{n}, \bar{n}]$ چگالی الکترون است. به همین علت این زمینه نظریه تابعی چگالی نامیده می شود. راه دیگری برای بازگو کردن نتیجه کوهن و هوهنبرگ این است که، چگالی الکترون حالت پایه بازی و درات دارت که، چگالی الکترون حالت پایه بازی و از را است که، چگالی الکترون حالت نامیده می شود. راه دیگری برای بازگو کردن نتیجه کوهن و هوهنبرگ این است که، چگالی الکترون حالت پایه به طور منحصر به فردی همه خصوصیات از جمله تابع موج و انرژی حالت پایه را تعیین می کند. چرا این نتیجه مهم است؟ این بدان معناست که می توانیم در مورد حل معادله شرودینگر با تعریف یک تابع از این نتیجه مهم است؟ این بدان معناست که می توانیم در مورد حل معادله شرودینگر با تعریف یک تابع از مسه متغیر فضایی، چگالی الکترون، به جای یک تابع *S* می می می در مورد حل معادله شرودینگر با تعریف یک تابع از کوهن یک خصوصیت مهم تابعی را تعریف می کند: چگالی الکترونی که انرژی همه تابعی را کمینه می کند، کوه در مورد حل معادله شرودینگر با تعریف یک تابع از سه متغیر فضایی، چگالی الکترون، به جای یک تابع *S* می کنیم. قضیه دوم هوهنبرگ

^{&#}x27; Hohenberg

۲ sham

چگالی الکترونی صحیح متناظر با حل کامل معادله شرودینگر میباشد. اگر شکل تابعی "صحیح" شناخته
شده باشد، سپس میتوانیم چگالی الکترونی را تغییر دهیم تا زمانی که انرژی حاصله از تابعی کمینه شده
و دستوری برای یافتن چگالی الکترونی مناسب داده شود. اصول تغییرات در عمل با شکلهای تقریبی تابعی
به کار برده میشود. یک راه مفید برای نوشتن تابعی توصیف شده به وسیله قضیه هوهنبرگ-کوهن، برحسب
توابع موج تک الکترونی
$$(\overrightarrow{r})$$
 است. از معادله(۲–۳) به یاد داریم که این توابع مجموعا چگالی الکترون
 (\overrightarrow{r}) را تعریف میکنند. انرژی تابعی میتواند به شکل ریر نوشته شود:

$$E[\{\Psi i\}] = E_{known}[\{\Psi i\}] + E_{XC}[\{\Psi i\}]$$

$$(\Delta - \Upsilon)$$

:عبارت $E_{\scriptscriptstyle known}$ ، شامل چهار سهم است

$$E_{known}[\{\Psi_i\}] = \frac{h^2}{m} \sum_{i} \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d^3 r + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3 r + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d^3 r d^3 r' + E_{ion}$$
(8-17)

عبارتهای سمت راست، به ترتیب، انرژیهای جنبشی الکترون، برهم کنش کولنی بین الکترونها و هستهها، برهم کنشهای بین جفتهای الکترونها و برهم کنش بین جفتهای هستهها میباشند. عبارت دیگر در تابعی انرژی کامل [$\{\Psi i\}$] کرد اثرات کوانتومی را که عبارتهای E_{xc} ، تابعی همبستگی-تبادل است، و به این دلیل تعریف میشود که تمام اثرات کوانتومی را که عبارتهای E_{known} ، در بر نمی گیرند شامل شود. یافتن حلهای کمینه انرژی تابعی انرژی کل، چه چیزی را در بر دارد؟ تا کنون چیزی که واقعا تضمین کند که این کار بههرحال سادهتر از کار دشوار حل کامل معادله شرودینگر برای تابع موج میباشد ارائه نکردهایم. این مشکل توسط کوهن و شم حل شد که نشان میدهد یافتن چگالی الکترونی صحیح میتواند به شیوهای که شامل حل یک مجموعه از معادلات، که هر معادله تنها شامل یک تک الکترون میباشد، بیان شود. معادلات کوهن-شم به شکل زیر

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \tag{V-T}$$

این معادلات به طور ظاهری مشابه معادله(۲–۲) میباشد. تفاوت اصلی در این است که مجموعهایی که در معادله کامل شرودینگر،معادله(۱–۱)، وجود دارد در معادلات کوهن-شم ظاهر نمیشود. این به این دلیل است که حلهای معادلات کوهن-شم ظاهر نمیشود. این به این دلیل است که حلهای معادلات کوهن-شم معادلات کوهن-شم ظاهر نمیشود. این به این دلیل است که حلهای معادلات کوهن-شم توابع موج تک الکترونی (\overrightarrow{r}) ، هستند که تنها به سه متغیر فضایی وابسته هستند. در طرف چپ معادلات کوهن-شم، سه پتانسیل وجود دارد کر معادلات کرهی معادلات کوهن-شم معادلات کوهن-شم معادلات کوهن-شم توابع موج تک الکترونی (\overrightarrow{r}) ، هستند که تنها به سه متغیر فضایی وابسته هستند. در طرف چپ معادلات کوهن-شم، سه پتانسیل وجود دارد V,V_H,V_{XC} . اولین پتانسیل V، در معادله کلی شرودینگر، معادلات کوهن-شم، سه پتانسیل وجود دارد کل، معادله(۲–۶)، ظاهر میشود. در معادله کلی شرودینگر، معادله(۱–۱)، و بخش E_{known} تابعی انرژی کل، معادله(۲–۶)، ظاهر میشود. این پتانسیل هارتری نامیده میشود و به صورت زیر تعریف میشود:

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{n(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d^3r \qquad (A-Y)$$

این پتانسیل دافعه کولنی بین الکترونی که در یکی از معادلات کوهن-شم در نظر گرفته شده است و چگالی الکترونی کل، که به وسیله تمام الکترونهای مساله تعریف شده است، را توضیح میدهد. پتانسیل هارتری یک سهم خود-برهم کنشی را شامل میشود، زیرا الکترونی که در معادله کوهن-شم توضیح دادهایم، بخشی از چگالی الکترونی کل نیز میباشد. بنابراین بخشی از پتانسیل هارتری شامل برهم کنش کولنی الکترون با خودش میشود. خود برهم کنشی غیرفیزیکی است و تصحیح آن یکی از چندین اثری است که با هم در پتانسیل نهایی معادلات کوهن-شم V_{XC} ، جمع میشوند. V_{XC} سهمهای همبستگی و تبادل را برای معادلات تک الکترونی تعریف می کند. V_{XC} میتواند رسما به شکل یک مشتق تابعی از انرژی همبستگی-تبادل تعریف شود:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})}$$
(9-Y)

مشتق تابعی به جای d با δ نوشته شده است تا بر این نکته تاکید کند که مشتق تابعی با مشتق معمولی دقیقا یکسان نیست[۲۱].

۲-۱-۲ تابعی همبستگی-تبادل

بهتر است مروری بر آنچه که تا کنون گفته شده است داشته باشیم. میخواهیم انرژی حالت پایه معادله شرودینگر را بیابیم. اما این کار بسیار مشکل است، زیرا این یک مساله بس ذرهای است. نتایج عالی هوهنبرگ، کوهن و شم به ما نشان می دهد که حالت زمینهای که در صدد یافتن آن هستیم را میتوان با کمینه کردن انرژی یک تابعی انرژی، که با یافتن یک حل خود-سازگار برای یک مجموعه از معادلات تک ذرهای قابل دستیابی است، یافت. تنها یک مشکل اساسی در این فرمول بندی زیبا وجود دارد و آن تعیین تابعی همبستگی-تبادل ($\{\Psii\}$) میک H_{XC} اساسی در این فرمول بندی زیبا وجود دارد و آن تعیین تابعی همبستگی-تبادل ($\{\Psii\}$) سنان مشکل اساسی در این فرمول بندی زیبا وجود دارد و آن تعیین تابعی محبوبی ($\{\Psii\}$) میک H_{XC} ($\{\Psii\}$) میک H_{XC} ($\{\Psii\}$) میک مجموعه از معادلات ($\{\Psii\}$) میک و معانگونه که ممکن است از معادلات ($\{-2, 0\}$) نتیجه شود بخشهای ساده نوشته ایم. در حقیقت شکل صحیح تابعی همبستگی-تبادلی، که وجود آن به وسیله قضیه بخشهای ساده نوشته ایم. در این فرمول بندی وجود دارد که این تابعی دورت اعمورت آنهای معادله ($\{-2, 0\}$) میک و میخان است. البته از قبل با توجه به معادله ($\{-2, 0\}$) و راحتا به صورت می می می در دیقت شکل صحیح تابعی همبستگی-تبادلی، که وجود آن به وسیله قضیه مور نیک می ایل این در این تابعی دقیقا به دست ($\{-2, 0\}$) میک و می تضمین می شود، معلوم نیست. خوشبختانه مواردی وجود دارد که این تابعی دقیقا به دست ($(\overline{r}, 1)$). گاز الکترون یکنواخت. در این وضعیت چگالی الکترونی در تمام نقاط در فضا ثابت است. (ثابت است، (\overline{r})). گاز الکترون آزاد یک راه عملی برای کاربرد واقعی معادلات کوهن-شم فراهم می کند. برای انجام می آید: گاز الکترون آزاد یک راه عملی برای کاربرد واقعی معادلات کوهن-شم فراهم می کند. برای انجام این امر، پتانسیل همبستگی-تبادلی را در هر موقعیت قرار می دهیم تا پتانسیل همبستگی-تبادلی ناشی از این ایر، پتانسیل همبستگی-تبادلی را در هر موقعیت قرار می دهیم تا پتانسیل همبستگی-تبادلی ناشی از گاز الکترون یکنواخت در چگالی الکترون می دهره در آن موقعیت، معلوم شود:

$$V_{XC}(\vec{r}) = V_{XC}^{electron-gas} \left[n(\vec{r}) \right]$$
(1.-7)

این تقریب تنها چگالی موضعی را برای تعریف تابعی همبستگی-تبادلی تقریبی به کار میبرد، بنابراین تقریب چگالی موضعی، نامیده میشود. تقریب چگالی موضعی راهی برای تعریف کامل معادلات کوهن-شم در اختیار قرار میدهد، اما لازم است به یاد داشته باشیم که نتایج حاصل از این معادلات، معادله شرودینگر واقعی را دقیقا حل نمیکنند زیرا تابعی همبستگی-تبادلی صحیح را به کار نمیبریم. تقریب چگالی موضعی تنها تابعی که در محاسبات نظریه تابعی چگالی آزموده شده نیست. توسعه تابعیهایی که طبیعت را به

درستی نشان میدهند یکی از حوزههای فعال تحقیقات در انجمنهای شیمی کوانتومی است. تعدادی از تابعهای تقریبی وجود دارد که برای گرفتن نتایج درست در مسائل متنوع فیزیکی، یافت شدهاند و به طور گسترده مورد پذیرش واقع شدهاند. بهترین دسته تابعیهای شناخته شده بعد از تقریب چگالی موضعی اطلاعاتی در مورد چگالی الکترون موضعی و شیب موضعی در چگالی الکترون به کار میبرند. این رهیافت تقريب شيب تعميميافته را تعريف مى كند. اين طرز فكر فريبنده است كه چون تقريب شيب تعميميافته حاوى اطلاعات فيزيكي بيشتري نسبت به تقريب چگالي موضعي است بايد دقيق تر باشد. متاسفانه اين نكته همواره درست نیست. چون راههای بسیاری وجود دارد تا اطلاعات شیب چگالی الکترون در تابعی تقریب شیب تعمیمیافته گنجانده شود، شمار زیادی از تابعیهای تقریب شیب تعمیمیافته متمایز وجود دارند. دو تا از پرکاربردترین تابعیها در محاسبات جامدات، تابعی ونگ-پردو^۱ (PW91)، و تابعی ارنزرهف-بورک-پردو^۲ (PBE)، هستند. هریک از این تابعیها، تابعیهای تقریب شیب تعمیمیافته هستند. تعریفمان از تابعی تقریب شیب تعمیمیافته آنگونه که شامل اطلاعاتی در مورد چگالی الکترونی و شیب این چگالی میباشد، بر این نکته دلالت دارد که تابعیهای پیچیدهتری را میتوان ساخت که اطلاعات فیزیکی دیگری را به کار گرفته باشند. در واقع می توان تابعی های دیگری ساخت که به تدریج اطلاعات فیزیکی جزیی بیشتر و بیشتری را شامل شوند. یک عدم دقت معروف نظریه تابعی چگالی کم برآورد کردن گاف نواری محاسبه شده در مواد نیمرسانا و عایق میباشد. در مولکولهای منزوی، انرژیهای که برای الکترونهای تکی در دسترس هستند یک مجموعه گسسته(که معمولا بر حسب اربیتالهای اتمی توصیف می شود)را تشکیل میدهند. در مواد بلوری این انرژیها باید به وسیله توابع پیوسته که به نوارهای انرژی معروفاند توضیح داده شود. محاسبات نظریه تابعی چگالی استاندارد با تابعیهای موجود دقت محدودی برای گافهای نواری دارند و زمانی که با دادههای تجربی مقایسه می شوند خطایی بزرگتر از ۱eV، دارند[۲۱]. تقریبهای ذکر

[\] Perdew–Wang

^{*} Perdew–Burke–Ernzerhof

شده معمولا شکل سادهای دارند که برای باز تولید صحیح و دقیق مشتق بار و انرژی همبستگی-تبادلی به اندازه کافی قابل تغییر نیستند[۱۵]. برای حل معادلات کوهن-شم، لازم است که پتانسیل هارتری را تعریف کنیم و برای تعریف چگالی باید توابع موج تک الکترونی را بدانیم و برای دانستن این توابع موج باید معادلات کوهن-شم را حل کنیم.

۲-۲ روشهای حل معادلات تک ذرهای کوهن-شم

مساله به یک شیوه تکراری مورد بحث واقع می شود، که در الگوریتم زیر خلاصه شده است:

- . تعريف يک چگالي الکتروني آزمايشي اوليه $\overline{n(r)}$.
- ۲. حل معادلات کوهن-شم با استفاده از تعریف چگالی الکترونی آزمایشی، برای به دست آوردن توابع موج تک ذرهای، $\overline{\Psi_i(\vec{r})}$.
 - ۳. محاسبه چگالی الکترونی تعریف شده با استفاده از توابع موج تک ذراهای کوهن-شم از گام دوم $.n_{\rm KS}(\vec{r}) = 2\sum_i \Psi^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r})$
- ۴. مقایسه چگالی الکترونی محاسبه شده (n) مرده (n) با چگالی الکترونی به کار برده شده برای حل معادلات کوهن شم (n). اگر دو چگالی یک سان با شند، این چگالی الکترونی حالت پایه ا ست و می تواند برای مقایسه انرژی کل مورد استفاده قرار گیرد. اگر دو چگالی متفاوت باشند باید در چگالی الکترونی آزمایشی به طریقی تجدید نظر صورت پذیرد. زمانی که این کار صورت گرفت فرآیند از گام دو تکرار می شود.
- چگالی الکترونی آزمایشی به طریقی تجدید نظر صورت پذیرد. زمانی که این کار صورت گرفت فرآیند از گام دو تکرار می شود.

این روش تکرار که به حل معادلات کوهن-شم منجر می شود روش خودسازگار است[۲۱]. در مورد اتمها

حل معادله کوهن-شم،معادله(۲–۷)، با استفاده از روشهای عددی امکان پذیر است. ولی در مورد ساختارهای بلوری ابتدا باید تابع موج را بر حسب تعدادی امواج پایه بسط داد و پس از حل معادله ضرایب بسط را یافت. در مجموع حل معادلات تک ذرهای به سه شیوه کلی امکان پذیر است که تفاوت آنها در نحوه گزینش امواج پایه میباشد[۲۳]. این سه روش به شرح زیر میباشد[۲۳،۲۴].

- ۱. روش اربیتالهای اتمی جایگزیده، که در این روش پایهها بیشتر رفتار اتمی از خود نشان میدهند.
 کد SIESTA بر این اساس استوار است.
 - ۲. روش امواج تخت (PW)، که بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو بر این اساس کار میکند.
- ۳. روش کره های اتمی مانند موج تخت تقویت شده خطی ^۲ (LAPW)، اوربیتال مافین تین خطی^۳ (LMTO) . در این روش کرههای فرضی(کره مافین تین)در نظر می گیرند و پایه را در درون کرهها به شکل اوربیتالهای اتمی و در خارج کرهها پایه را به شکل امواج تخت اختیار می کنند. کد WIEN2k بر این مبنا محاسبات را انجام می دهد.

از آنجا که پژوهش حاضر با استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شده است، در ادامه در مورد این بسته و روش امواج تخت به اختصار بحث خواهد شد.

۲-۲-۱ امواج تخت

تفاوت اساسی بین کدها و روشهای مختلف، عموما مربوط به نحوه گزینش مجموعه پایه برای بسط توابع موج کوهن- شم و همچنین تقریبهای به کار گرفته شده در آنها است که معمولا یک موازنه بین دقت و سرعت در این کدها وجود دارد. برای حل معادلات کوهن- شم که در واقع همان معادله شرودینگر برای الکترونهای غیربرهم کنشی است، مهمترین گام انتخاب پایه مناسب برای بسط توابع موج می با شد.

¹ Plane wave

^{*} Linearized augmented plane wave

^{*} Linearized Muffin-Tin Orbitals

برای اینکه نتایج محاسبات دقیق تر باشد. رفتار توابع پایه باید به رفتار الکترونها در بلور نزدیک باشد (البته داشتن نتایج دقیق تر به قیمت بیشتر شدن حجم محاسبات تمام می شود). در صورتی که یتانسیل وارد بر الكترون در بلور ضعيف باشد بسط تابع موج بر حسب امواج تخت انتخاب مناسبي است و با تركيب تعداد معدودی موج تخت می توان تابع موج الکترون را که در این حالت نسبتا هموار می باشد ساخت. حتی اگر در بعضی نواحی از بلور پتانسیل وارد بر الکترون قویتر باشد، میتوان خواصی از بلور را که به آن نواحی بستگی چندانی ندارند با استفاده از موج تخت بررسی نمود. در این گونه موارد به جای استفاده از پتانسیل واقعی از شـبه پتانسـیل اســتفاده میگردد[۲۵]. اگر بخواهیم رفتار الکترونهایی را بررسـی کنیم که در پتانسیل قویتری قرار دارند(مانند الکترونهای مغزی)، از آنجاییکه در این وضعیت تغییرات تابع موج زیاد است باید از تعداد بیشتری امواج تخت برای بسط تابع موج استفاده کنیم که در نتیجه آن حجم محاسبات ب سیار زیاد می شود. در این گونه موارد ا ستفاده از مدل همباستگی قوی ، که در آن از اوربیتالهای اتمی برای بسط تابع موج استفاده می شود، مناسبتر خواهد بود[۲۶]. در مدل بستگی قوی فرض براین است که پتانسیل بلور قوی باشد، که مانند این است که بگوییم پتانسیلهای یونی قوی هستند. از این فرض نتیجه می شود که وقتی یک الکترون در خلال حرکتش در درون شبکه توسط یک یون به دام می افتد، قبل از اینکه به یون دیگری تونل بزند مدت زیادی در اطراف یون اول باقی می ماند(انرژی الکترون به طور قابل ملاحظهای کمتر از سد پتانسیل است). در خلال مدت زمانی که الکترون در دام اتم یا یون است، عمدتا در اطراف آن یون منفرد دور میزند. یعنی تابع حالت آن اساسا مربوط به یک اوربیتال اتمی است و از اتمهای دیگر متاثر نیست[۲]. بسیاری از الکترونهای ظرفیت به گونهای رفتار میکنند که تابع موج و پتانسیل وارد بر آنها در نزدیکی هسته مشابه اتم منزوی است و تقریبا کروی هستند و در فواصل بین اتمی یتانسیل و تابع موج هر دو هموار هستند و بنابراین اگر امواج پایه بر حسب امواج تخت تقویت شده یا

[\] Strongly correlated model

امواج تخت متعامد (OPW) با شند نتایج منا سب تری حاصل می شود [۲۶]. بلاخ^۲ ثابت کرد که پا سخهای معادله شرودینگر برای یک پتانسیل دورهای به شکل زیر هستند:

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} C_{k,G} e^{i(\vec{k}+\vec{G}).\vec{r}}$$
(11-7)

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \le E_{cut} \tag{11-1}$$

[\] Orthogonal plane wave

^r Bloch

[&]quot; Monkhorst-pack

با این کار تعداد امواج تخت پایه محدود شده و حجم محاسبات کاهش مییابد[۲۶]. شکل ۲-۱ طرح سادهای برای نمایش امواج تخت ظاهر شده در بسط به صورت شبکهای از فضایk و نیز تاثیر انتخاب انرژی قطع بر کاهش تعداد نقاط شبکهk را نشان میدهد[۲۸].



شکل ۲-۱ طرح سادهای برای نمایش امواج تخت ظاهر شده در بسط(الف) و تاثیر انتخاب انرژی قطع بر کاهش تعداد امواج تخت(ب)[۲۸].

انتخاب انرژی قطع مناسب بدین صورت است که با شروع از یک مقدار اولیه برای E_{cut} و افزایش تدریجی آن در هر مرحله، انرژی کل سیستم محاسبه می گردد. زمانی که تغییرات انرژی کل سیستم بسیار کوچک شود کمترین مقدار E_{cut} به عنوان انرژی قطع انتخاب می گردد. باید توجه داشت که بهینه کردن تعداد \bar{k} ها و انرژی قطع همزمان صورت می گیرد. یعنی ابتدا \bar{k} ها را به ازای یک انرژی قطع ثابت بهینه کرده و سپس افزایش انرژی قطع از یک مقدار اولیه به ازای \bar{k} ی بهینه شده تا زمانی که انرژی کل سیستم به ازای یک انرژی قطع شروع به همگرا شدن کند ادامه می یابد. بدین ترتیب انرژی قطع بهینه به دست می آید [۲۶]. هر روشی(از جمله روش امواج تخت)دارای مزایا و معایبی می باشد. در ادامه به برخی از این مزایا و معایب اشاره خواهد شد.

۲-۲-۲ مزایا و معایب امواج تخت

برای به د ست آوردن نتایج دقیق، انتخاب یک پایهی منا سب ضروری ا ست. همان طور که در بالا ذکر شد یکی از مجموعه های پایه ی انتخابی ممکن، امواج تخت می باشد. برای سیستم های دوره ای، مجموعه های پایه ی امواج تخت انتخابی طبیعی به نظر می رسد. اما انتخاب هر پایه، معایب و مزایای خاص خود را دارد[۲۹]. برخی از مزیتهای استفاده از پایههای امواج تخت :

- ۱. عدم حضور خطای برهمنهی مجموعهی پایه '(BSSE)
 - ۲. توانایی کنترل دقت آن با افزایش تعداد امواج
- ۳. بکارگیری ساده آن و از آنجا که بلور یک سیستم تناوبی در نظر گرفته می شود و قضیه بلاخ برای آن استفاده می گردد لذا موج تخت کاملاً با شرایط مسئله ساز گار است و دارای بهرهی بالایی برای استفاده از الگوریتم تبدیل فوریهی سریع^۲ می باشد.

استفاده از امواج تخت به عنوان پایه برای بسط تابع موج کوهن _ شم، معایبی هم دارد که از مهمترین آنها میتوان به الف)- حجم زیاد محاسبات، برای توصیف و بسط تابع موج الکترونهای مقید و نزدیک به هسته (چون توابع موج آنها جایگزیده است، به تعداد بسیار زیادی موج تخت برای ساختن آنها نیاز است) . ب)- به دلیل این که امواج تخت در مرکز هسته قرار ندارند، گستردگی و انتشار آن در تمام فضا و در کل یاخته، حتی اگر چگالی باری وجود نداشته باشد، اشاره کرد.

۲-۳ شبه پتانسیل

از آنجا که پتانسیل موثر بلور در اغلب فضای باز بین مغزهای یونی ثابت است، با فرض پتانسیل مافین-تین که پتانسیل یک یون آزاد در مغز یونی است روش موج تخت تقویت شده (APW) آغاز می شود. این پتانسیل، خارج از مغز یونی صفر است. اگر r_s شعاع مغز یونی باشد، تابع موج برای بردار موج k برای این پتانسیل، خارج از مغز یونی صفر است. اگر r_s شعاع مغز یونی باشد، تابع موج برای بردار موج k برای این پتانسیل، خارج از مغز یونی صفر است. اگر r_s شعاع مغز یونی باشد، تابع موج برای بردار موج k برای این پتانسیل، خارج از مغز یونی صفر است. اگر r_s شعاع مغز یونی باشد، تابع موج برای بردار موج k برای تابع این پتانسیل، خارج از مغز یونی صفر است. اگر تابع معز یونی باشد، تابع موج برای بردار موج k برای برای تابع برای این پتانسیل، خارج از مغز یونی معرب معرب است. این پتانسیل مغز یونی باشد، تابع موج برای بردار موج x برای برای بردار موج x برای در تابع موج برای بردار موج x برای بردار موج x برای بردار موج x برای بردار و در می بردار موج x برای x بردار موج x برای

¹ Basis Set Superposition Error

^r Fast Fourier Transform

پتانسیل و تابع موج در روش موج تخت تقویت شده نشان داده شده است.



شكل ۲-۲ طرحواره پتانسيل و تابع موج در روش APW [۲].

داخل مغز یونی، تابع یک تابع شبهاتمی است و از حل معادله شرودینگر برای اتم آزاد به دست میآید. همچنین تابع اتمی به گونهای انتخاب میشود که در سطح کرهای که مغز یونی را تشکیل میدهد به طور پیوسته به موج تخت بپیوندد. این شرط یک شرط مرزی است. تابع شکل بلاخ را ندارد ولی میتوان با ساختن یک ترکیب خطی کمبود آن را جبران کرد[۲]. با توجه به اینکه عمده خواص یک ساختار بلوری ناشی از پیوند بین اتمهاست و علت اصلی این پیوندها توابع موج الکترونهای ظرفیت در خارج از ناحیه مغزی است، بنابراین توابع موج الکترونهای درون ناحیه مغزی(اعم از مغزی و ظرفیت)، علاوه بر اینکه حجم مخاصبات را افزایش میدهند در خواص بلور نیز تاثیر چندانی ندارند. بنابراین میتوان آنها را به طریقی نادیده گرفت. نظریه شبهپتانسیل چنین کاری را انجام میدهد[۲۳]. در روش شبهپتانسیل نحوه انتخاب تابع موج آن را از سایر روشها متمایز میکند. در روش شبهپتانسیل به دنبال تابعی هستیم که در داخل مغز یونی سریعا نوسان کند ولی در باقیمانده فضا مانند یک موج تخت حرکت کند. چنین تابعی در روش موج تخت تقویت شده، مطابق آنچه گفته شد، انتخاب میشود. ولی این تابع تنها انتخاب ممکن نیست. فرض

$$\Psi_k = \varphi_k - \sum_i a_i v_i \tag{11-1}$$

که ϕ_k یک موج تخت و \mathcal{V}_i یک تابع اتمی است. جمع روی i روی همه لایههای اتمی که اشغال
شدهاند گسترش مییابد. تابع Ψ_k ، ترکیبی را دارد که به دنبال آن بودیم: توابع اتمی V_i در خارج از مغز یونی قابل چشمپوشی است و بنابراین $\Phi_k \approx \Phi_k$ ، یک موج تخت است. در مغز یونی، توابع اتمی قابل ملاحظه و به گونهای عمل میکنند که مانند آنچه در شکل ۲-۴ نشان داده شده است نوسانات سریعی داشته باشند[۲]. توابع موج الکترونهای مغزی محدود به ناحیه مغزی میباشند و در آن ناحیه جایگزیده هستند و تغییراتشان زیاد است. اما توابع موج الکترونهای ظرفیت هم در ناحیه مغزی میباشند و در آن ناحیه جایگزیده مستند و تغییراتشان زیاد است. اما توابع موج الکترونهای ظرفیت هم در ناحیه مغزی و هم در ناحیه بین جایگاهی گسترده شدهاند. تغییرات توابع موج الکترونهای ظرفیت تنها در ناحیه مغزی و است و وجود توابع جایگزیده مایکاهی گسترده شدهاند. تغییرات توابع موج الکترونهای ظرفیت تنها در ناحیه مغزی و وجود توابع در ناحیه بین جایگاهی نسبتا هموار است. علت تغییرات زیاد توابع موج الکترونهای ظرفیت تنها در ناحیه مغزی وجود توابع در ناحیه بین در ناحیه بین جایگاهی نسبتا هموار است. علت تغییرات زیاد توابع موج الکترونهای ظرفیت تنها در ناحیه مغزی و معزی وجود توابع موج الکترونهای ظرفیت تنها در ناحیه مغزی و در آن در ماحیه است و در ناحیه میزی وجود توابع موج الکترونهای ظرفیت تنها در ناحیه مغزی وجود توابع موج ایکترونی موجود توابع موج الکترونی در ناحیه مغزی وجود توابع موج الکترونی در ناحیه مغزی و مغزی وجود توابع موج الکترونی در ناحیه مغزی وجود توابع موج الکترونی مود اگر به این در معادله

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right]\Psi_k = E(k)\Psi_k \tag{14-7}$$

که در آن V پتانسیل موثر است. با مرتب کردن جملات در مییابیم که معادله را میتوان به شکل زیر نوشت:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V'\right)\varphi_k = E(k)\varphi_k \tag{10-1}$$

$$V' = V - \sum_{i} b_{i} \langle v_{i} | V | v_{i} \rangle$$
(18-7)

معادله (۲–۱۶) نشان میدهد که V ضعیفتر از V است. زیرا جمله دوم طرف راست رابطه (۲–۱۶) تمایل به حذف جمله اول را دارد. این حذف پتانسیل بلور توسط توابع اتمی معمولا قابل ملاحظه و اغلب منجر به پتانسیل خیلی ضعیف V می شود. این پتانسیل شبهپتانسیل نامیده می شود. از آنجا که Vبسیار ضعیف است، تابع موج تقریبا موج تخت است که با ϕ_k بیان می شود و شبهتابع نامیده می شود. شبه پتانسیل و شبه تابع در شکل ۲-۳ رسم شده اند. توجه کنید که پتانسیل کاملا ضعیف است و تکینگی در مغزه یونی تماما برطرف شده است. به طور متناظر تکان های سریع در تابع موج برطرف شده به طوریکه این تابع شبیه یک تابع موج تخت هموار است[۲].



شکل ۲-۳ مفهوم شبه پتانسیل (الف) پتانسیل واقعی و تابع موج مربوطه آنگونه که توسط الکترون دیده می شود (ب) شبه پتانسیل و شبه تابع متناظر [۲].

۲-۴ معرفی بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو واژه اسپرسو(Espresso)، مخفف عبارت

opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation and Optimization

به معنای "بسته منبع باز برای تحقیق در ساختار الکترونی، شبیهسازی و بهینهسازی" میباشد.

مرکز دموکریتوس ایتالیا INFM، برای شبیهسازی اتمی مواد با تاکید جدی روی توسعه نرمافزار با کیفیت بالا دایر گردیده است. کوانتوم اسپرسو نتیجه نوآوری دموکریتوس با همکاری چندین موسسه دیگر(MIT و...)میباشد. کوانتوم اسپرسو یک توزیع نرمافزاری برای شبیه سازی اتمی بر اساس ساختار الکترونی، با استفاده از نظریه تابعی چگالی، امواج پایه تخت (PW)، و شبهپتانسیل (PP) میباشد. کوانتوم اسپرسو تحت گنو^۱ توزیع شده است

^{&#}x27; GNU

و یک نرمافزار رایگان میباشد. نسخههای مختلف کوانتوم اسپرسو به همراه شبهپتانسیلهای مورد نیاز در سایت رسمی آن در دسترس میباشد[۲۸]. کوانتوم اسپر سو شامل بسته PWscf^۱ و CP^۲ برای محاسبات ویژگیهای ساختار الکترونی در چارچوب نظریه تابعی چگالی با استفاده از مجموعه امواج پایه تخت و شبهپتانسیل میباشد[۳۰]. اسپرسو بستههای دیگری مانند موارد زیر برای محاسبات تخصصی بیشتر دارد:

- ویژگیهای ارتعاشی به وسیله نظریه اختلال تابعی چگالی Phonon •
- محاسبات اتمی و تولید شبه پتانسیل Atomic:
- PWcond: رسانایی بالستیک
- نمودار پراکندگی فونون PlotPhon:
- خصوصيات ترابرد كوانتومي با توابع وانير^۳ WanT:
- برانگيختگى هاى الكترونى در نظريه اختلال بس ذرهاى Yambo •
- برانگيختگى هاى الكترونى تقريب GWL: GWL:
 - و بسیاری بستههای دیگر.

یک کپی از کتابخانههای خارجی مورد نیاز نیز در بسته کوانتوم اسپر سو فراهم گردیده است. توضیحات INPUT *.html و فراهم شده است. کدهای کوانتوم اسپر سو در انواع مختلف ما شینهای یونیکس⁺ و به صورت موازی و سری قابل اجرا هستند. همچنین اجرای کوانتوم اسپرسو روی نسخههای ویندوز X SO و MS نیز امکان پذیر است[۳۱]. کوانتوم اسپرسو قادر است محاسبات قطبیده اسپینی، مغناطش غیر هم خط و

^{&#}x27; Plane-Wave Self-Consistent Field

[°] Car-Parrinello

[&]quot; Wannier

^{*} Unix

برهم کنش اسپین-مدار را نیز انجام دهد[۲۸]. برخی دیگر از قابلیتهای بسته PWscf به شرح زیر است:

- محاسبه حالت پایه و انرژی کل سیستم و ویژه مقادیر و ویژه توابع کوهن-شم.
 - نيروى وارد بر هر اتم با استفاده از قضيه هلمن-فاينمن.
 - محاسبه فركانس فونونها.
 - محاسبه بار موثر و تانسور دىالكتريك.
 - محاسبه سطح مقطع رامان.

بسته PWscf خود شامل زیربرنامههایی است که هر یک محاسبات خاصی را انجام میدهند و

فایلهای ورودی خاص خود را دارند. بعضی از این زیر برنامهها به شرح زیر میباشند:

- ۱. Pw.x: تعیین انرژی کل حالت پایه سیستم، ویژه توابع.
 - ۲. Dos.x: محاسبه چگالی حالات سیستم.
 - ۳. projwFc.x: محاسبه چگالی حالات جزیی.
 - ۴. Band.x محاسبه ساختار نواری.

فایل ورودی هر یک از این محاسبات در فایل مثالها و راهنما کوانتوم اسپرسو شرح داده شده است[۳۱].

فصل ۳ بررسی ساختار الکترونی و خواص اپتیکی سلنیدکادمیم خالص

۳–۱ مقدمه

در این فصل به نتایج حاصل از مطالعه ساختار الکترونی و خواص اپتیکی سلنیدکادمیم خالص در فاز زینک بلند، پرداخته شده است. در بررسی ساختار الکترونی، چگالی حالتهای کلی و جزیی و ساختار نواری محاسبه شدند. بررسی خواص اپتیکی نیز شامل محاسبه قسمتهای حقیقی و موهومی تابع دیالکتریک، ضریب جذب، ضریب خاموشی، بازتابندگی، تابع اتلافانرژی و رسانندگی اپتیکی میباشد. محاسبات با استفاده از روش امواج تخت و نظریه شبه پتانسیل در چار چوب نظریه تابعی چگالی با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) و تقریب چگالی موضعی (LDA) و بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شدند.

۲-۳-۱ بهینهسازی انرژی قطع و نقاط k در منطقه اول بریلوئن

با توجه به نکاتی که در فصل دوم به آن اشاره شد، بهینهسازی انرژی قطع برای محدود کردن ضرایب بسط امواج تخت که منجر به کاهش زمان محاسبات نیز میشود ضروری است. برای این منظور به ازای یک k معین، انرژی قطع را افزایش داده و محاسبات را به ازای هر انرژی قطع انجام دادیم.

سلنیدکادمیم درفاز مکعبی با چهار اتم فلزیCd وچهار اتم غیر فلزی Se متبلور می شود. اتم Cd درمبدا واتم Se در موقعیت (۸۰/۵، ۰/۲۵، ۵/۱۰) قرار می گیرند[۱۶]. مقدار انرژی قطع برای ساختار خالص سلنیدکادمیم با استفاده از هر دو تقریب GGA و LDA محاسبه شدند. مقدار انرژی قطع در هر دو تقریب GGA و AOR و LDA به دست آمدند. نمودار مربوط به این محاسبات در شکل ۳-۱ برای تقریب GGA نشان داده شده است. گام دوم در بهینهسازی پارامترهای ورودی، بهینهسازی تعداد نقاط k در منطقه اول بریلوئن است. بنابراین به ازای یک انرژی قطع بهینه شده و ثابت، با افزایش تعداد نقاط k در هر راستا در منطقه اول بریلوئن، انرژی کل یاخته محاسبه شده و همگرایی آن بررسی می شود.



شکل ۳-۱ بهینه سازی انرژی قطع برای سلنیدکادمیم خالص در تقریب GGA.

k بهینه سازی تعداد نقاط k شبکه وارون ساختار خالص سلنید کادمیم در فاز مکعبی انجام شد. تعداد نقاط k بهینه شده در هر راستا ۱۰ به دست آمد. یعنی مش بندی شبکه وارون با یک تقسیم بندی ۱۰×۱۰×۱۰ صورت گرفته است.



شکل ۲-۳ بهینه تعداد نقاط k برای سلنیدکادمیم خالص در تقریب GGA.

۲-۲-۳ محاسبه ثابت شبکه

بعد از بهینهسازی انرژی قطع و تعداد نقاط شبکه وارون، گام بعدی بهینهسازی ساختار میباشد. در این مرحله میتوان ثابت تعادلی شبکه و موقعیت اتمها را محاسبه نمود. با توجه به اینکه ثابت شبکه روی خواص ماده بسیار تاثیر گذار است بهینه سازی این کمیت فیزیکی بسیار ضروری خواهد بود. به این منظور یک شبکه آزمون با ثابت شبکهای نزدیک به مقادیر تجربی در نظر گرفته و با بررسی تغییرات انرژی شبکه بر حسب ثابت شبکه، ثابت شبکهای که به ازای آن انرژی شبکه کمینه می شود به عنوان ثابت تعادلی شبکه a = b = c = 8/0 انتخاب می گردد. سلنیدکادمیم در فاز زینکبلند دارای ثابت شبکه تجربیای برابر ۲۵۹۱. کادمیم یک می باشد[۳۲]. اتم Cd درمبدا واتم Se در موقعیت (۰/۲۵ ، ۰/۲۵) قرار می گیرند[۱۶]. کادمیم یک عنصر واسطه با آرایش الکترونی $[kr]4d^{10}5s^2$ و سلنید عنصری غیرفلزی با آرایش الکترونی عنصر واسطه با آرایش الکترونی $[kr]4d^{10}5s^2$ و سلنید می شرد می شرف می شده است.



شکل ۳-۳ سلول واحد در نظر گرفته شده برای محاسبات مربوط به ساختار خالص سلنیدکادمیم

نمودار تغییرات انرژی کل برحسب ثابت شبکه که با استفاده از هر دو تقریب GGA و LDA برای ساختار خالص محاسبه شدهاند در شکل ۳-۴ نشان داده شده است.



شکل ۳-۴ ثابت شبکه بهینه شده برای ساختار خالص سلنیدکادمیم با استفاده از تقریب الف)GGA ب)GGA. با مقایسه مقادیر محاسبه شده برای پارامتر تعادلی شبکه با مقادیر تجربی و سایر کارهای محاسباتی دیگر

مشاهده می کنیم که نتایج توافق خوبی با یکدیگر دارند. در جدول ۳–۱ نتایج این محاسبات و مقایسه آن با مقادیر تجربی و تئوری ارائه شده است.

جدول ۳-۱ نتایج محاسبات پارامتر تعادلی شبکه سلنیدکادمیم خالص، با استفاده از تقریبهای GGA و مقایسه آن با مقادیر تجربی و تئوری

ثابت شبکه CdSe (Å)					
سایر کارهای محاسباتی [۱۶] محاسبات در این پژوهش			مقدارتجربی[۳۲]		
LDA	GGA	LDA GGA		۶/۰۵	
۶/۰۴۹ ۶/۱۷ ۶/۰۴ ۶/۱۱					

۳-۳ محاسبه ساختار نواری

برای محاسبه ساختار نواری ابتدا با انجام محاسبات خودسازگار انرژی فرمی را مشخص میکنیم. سپس با انتخاب مسیر انتگرالگیری مناسب در در منطقه کاهش ناپذیر بریلوئن محاسبات مربوط به ساختار نواری انجام می شود. مسیر انتگرالگیری مناسب برای ساختار زینک بلند در شکل ۳-۵ نشان داده شده است.



شکل ۳-۵ مسیر انتگرالگیری در منطقه اول بریلوئن برای ساختار زینکبلند.

ساختار نواری محاسبه شده با استفاده از هر دو تقریب GGA و LDA محاسبه و نتایج آن در شکل ۳

-۶ نشان داده شده است. تراز فرمی در eV اختیار شده است.



شكل ۳-۶ ساختار نوارى سلنيدكادميم خالص با استفاده از الف)تقريب LDA ب) GGA

گاف نواری [eV] CdSe[
سایر کارهای محاسباتی [۱۶] محاسبات در این پژوهش			مقدار تجربی[۵]		
LDA	GGA	LDA	١/٧١٢		
•/٣۵•	•/۵۵•	• /٣٧	•/ ۵ Y		

جدول ۳-۲ مقادیر گاف نواری محاسبه شده با استفاده از هر دو تقریب و مقایسه آن با مقادیر تجربی و تئوری

در جدول ۳-۲ مقادیر گاف نواری محاسبه شده با استفاده از هر دو تقریب و مقایسه آن با مقادیر تجربی و تئوری ارائه شده است.

گاف نواری محاسبه شده در این کار و همچنین کارهای دیگران با مقادیر تجربی گزارش شده اختلاف قابل توجهی دارد که نشان میدهد تقریب های به کار رفته در محاسبهی گاف نواری تقریبهای مناسبی نیستند[18]. دلیل اختلاف قابل توجه گاف نواری با مقادیر تجربی به نوع تقربی بستگی دارد که در جمله همبستگی-تبادلی به کار رفته است[۱۵،۳۳]. مقایسهی مقادیر گاف به دست آمده با هردو تقریب LDA و GGA نشان میدهد که تقریب GGA مقادیر بزرگتری برای گاف نواری به دست میدهند.

۳-۳ محاسبه چگالی حالتهای کلی (DOSs) و جزئی (PDOS

برای روشن شدن سهم هراوربیتال در ساختار نواری چگالی حالتهای کلی و جزئی محاسبه شدهاند. چگالی حالتهای یک سیسیتم تعداد حالتهای در دسترس در واحد حجم در واحد انرژی را نشان میدهد[۳۴]. در عایقها و نیمرساناها، چگالی حالتهای مجاز نوار ظرفیت و رسانش با انرژی گاف ازهم جدا می شوند. چگالی حالتهای کلی محاسبه شده برای ساختار خالص سلنیدکادمیم با استفاده از هر دو تقریب GGA, LDA در شکل ۳–۷ نشان داده شده است. شکلهای ضمیمه تصویر بزرگ شدهی ناحیهی نزدیک انرژی فرمی میباشند. تراز فرمی در صفر الکترونولت اختیار شده است. ترازهای بالای تراز فرمی مربوط به نوار رسانش و ترازهای زیر آن مربوط به نوار ظرفیت میباشد.



شکل ۳-۲ چگالی حالتهای کلی محاسبه شده برای ساختار خالص سلنیدکادمیم با استفاده از تقریب الف) GGA ب) LDA. تصاویر ضمیمه ناحیه نزدیک به انرژی فرمی است.

همانطور که انتظار داریم مقادیر گاف نواری که از روی نمودار چگالی حالتها به دست میآید با مقادیر محاسبه شده از روی ساختار نواری همخوانی دارد. نتایج حاصل از دو تقریب بسیار مشابه یکدیگر هستند. چگالی حالتهای جزیی نیز برای سلنیدکادمیم خالص با استفاده از تقریبهای GGA و LDA محاسبه شده است که نتایج محاسبات برای تقریب GGA در شکل ۳-۸ نشان داده شده است. روی نمودار چگالی حالتها در شکل ۳-۸ اولین قله از سمت چپ که درموقعیت حدود eV -۱۲/۵ قرار دارد از برهمنهی حالتهای S اتم Se و حالتهای s,p,d اتم Cd ناشی می شود. همچنین قلهی دوم که درموقعیت حدود



شکل ۳-۸ چگالی حالتهای جزیی اتمهای (الف) سلنیدو (ب) کادمیم محاسبه شده در تقریبGGA ۷۹۷- تا ۸ eV قرار دارد از حالتهای s,p,d اتم Cd ونیزحالت های s و q اتم Se نتیجه می شوند که البته سهم اربیتال d اتم Cd از سایر اوربیتالها بیشتر است. در محدودهی انرژی ۴eV- تا ve۷-الکترونولت قلهها از برهم نهی حالتهای s و q اتم Cd و حالت q اتم Se ناشی می شوند. محدوده انرژی کمتر از ۱۹۷ تا ۸eV حاصل برهم نهی اوربیتالهای s و q اتم Cd و حالت و S می باشد.

۵-۳ بررسی کمیتهای اپتیکی

۳-۵-۳ تابع دیالکتریک

تابع دیالکتریک دارای یک بخش حقیقی ${}_{1}$ و یک بخش موهومی ${}_{2}$ است. بخش موهومی از عناصر ماتریسی تکانه مرتبط با حالتهای الکترونی اشغال شده واشغال نشده قابل محاسبه است و بخش حقیقی نیز از تبدیل کرامرز کرونیک به دست میآید. در شکل ۳–۹ تغییرات تابع دیالکتریک محاسبه شده برای

هر دو بخش حقیقی و موهومی تابع دیالکتریک در گستره انرژی ۲۰eV–۰ نشان داده شده است. نتایج محاسبات انجام شده در راستاهای مختلف نشان دادند که سلنیدکادمیم همسانگرد میباشد و خصوصیات اپتیکی آن در هر سه راستا یکسان میباشد. به عنوان نمونه نمودار بخش حقیقی و موهومی تابع دیالکتریک محاسبه شده با استفاده از تقریب LDA در دو راستای [۱۰۰] و [۱۰۰] در شکل ۳–۹ نشان داده شده است. نتایج مشابهی با استفاده از تقریب GGA به دست میآید. بنابراین در ادامه خواص اپتیکی تنها در یک راستا بررسی شد.



شکل ۳-۹ تابع دیالکتریک سلنیدکادمیم بر حسب انرژی در دو راستای [100] و [010] ، (الف و ب)بخش موهومی. (ج و د) بخش حقیقی

بخش موهومی تابع دیالکتریک قویا با ساختار نواری مواد همبسته است. با مقایسه موقعیت قلهها با اختلاف انرژی بین نوارهای ظرفیت ورسانش میتوانیم هر قله در نمودار ($\epsilon_2(\omega)$ را با یک گذار بین نواری از ساختار نواری توصیف کنیم[۱۳]. شکل ۳–۱۰ بخش حقیقی و موهومی تابع دیالکتریک محاسبه شده با استفاده از تقریبهای GGA و LDA را نشان میدهد. بررسی نمودار (۵)2³ (بخش موهومی) نشان میدهد که اولین نقطهی بحرانی تابع دیالکتریک در انرژی حدود eV ۵/۰ واقع است. این نقطه آستانه ی گذار اپتیکی مستقیم بین بیشینهی نوار ظرفیت و کمینهی نوار رسانش را به دست میدهد که لبهی جذب بنیادی (گاف نواری) نامیده میشود. مقدار (۵)۱³ در محدوده فرکانس صفر نشاندهنده پاسخ دیالکتریک به میدان الکتریکی استاتیک است که با توجه به نمودار (۵)۱³ برای تقریبهای GGA و ۲۸۸ و تربیب در حدود ۶۸/۶ و ۶ میباشد. در نواحی که ثابت دیاکتریک منفی میشود بلور تابش فرودی را جذب می در حدود ۶۸/۶ و ۶ میباشد. در نواحی که ثابت دیاکتریک منفی میشود بلور تابش فرودی را جذب می کند که نشاندهندهی رفتار فلزی CdSe در این ناحیه انرژی است. فرکانسی که قسمت حقیقی تابع دیالکتریک به ازای آن منفی میشود فرکانس پلاسما نامیده میشود که مقدار آن با توجه به نمودار (۵)۱ برای تقریبهای GGA و ADL به ترتیب در حدود کا ۲۰/۵ و کا ۶/۵ به دست میآید که با کار گروه زنگ و همکاران در توافق است[۱۶]. در نمودار مربوط به قسمت موهومی تابع دیالکتریک در هر دو تقریب، قله هایی در انرژیهای حدود VG و ۲۰۷۸ دیده میشود؛ که شدت آنها از شدت بقیه قلهها بیشتر است. قلههای بعدی مربوط به گذار الکترون از نوارهای ظرفیت پایینتر به اولین نوار رسانش می باشند.



شکل ۳–۱۰ بخش حقیقی و موهومی تابع دیالکتریک محاسبه شده برای سلنیدکادمیم خالص با استفاده از تقریبهای (للف) LDA ب GGA (

۳-۵-۳ ضریب شکست و ضریب خاموشی

دانستن ضریب شکست یک ماده اپتیکی برای کاربرد آن در ساخت قطعات اپتیکی مهم است[۳۵]. نمودار ضریب شکست بر حسب انرژی فوتون همان نمودار پاشندگی است. هرگاه ضریب شکست با افزایش انرژی و فرکانس زیاد شود ماده شفاف خواهد بود و در مواردی که ضریب شکست با افزایش انرژی کم میشود جذب اتفاق میافتد[۳۶]. تمام قلههای ظاهر شده در طیف ضریب شکست (۵)n به قلههای ظاهر شده در قسمت موهومی تابع دیالکتریک مربوطند. ضریب شکست (۵)n و ضریب خامو شی (۵) شده در قسمت موهومی تابع دیالکتریک مربوطند. ضریب شکست (۵)n و ضریب خامو شی (۵) محاسبه شده در هر دو تقریب در شکل ۳–۱۱ نشان داده شده است. با استفاده از منحنی ضریب شکست مشاهده میشود که در انرژیهای بالا کاهش سریعی در ضریب شکست رخ میدهد. مقدار ضریب شکست استاتیک در انرژی صفر در هر دو تقریب GGA و LDA به ترتیب در حدود ۲/۶۲ و ۲/۶۴ به دست آمدند که با کار گروه ژنگ و همکاران در توافق است[۱۶]. در نواحیای که ضریب شکست به طور سریع کاهش مییابد بیشترین میزان جذب را مشاهده می کنیم.

ضریب خامو شی معیاری از میزان جذب فوتون در ماده ا ست[۲۰]. هر چه ضریب خامو شی کوچکتر با شد عبور امواج الکترومغناطی سی از درون ماده راحتتر بوده و هر چه ضریب خامو شی بزرگتر با شد به این معنی است که نفوذ امواج به درون محیط دشوارتر است[۳۷].



شکل۳-۱۱ ضرایب شکست و خاموشی محاسبه شده برای سلنیدکادمیم خالص با استفاده از تقریبهای الف) GGA ب) LDA

۳-۵-۳ ضریب جذب

در برر سی خواص اپتیکی ضریب جذب نیز محا سبه شد و نتایج این محا سبه در شکل ۳–۱۲ نشان داده شده است. با توجه به نمودار به دست آمده برای ضریب جذب در هر دو تقریب مشاهده می شود که در ناحیه اول نمودار یعنی تا انرژی آ ستانه که لبه جذب نامیده می شود جذبی صورت نمی گیرد. این رفتار در هر دو تقریب مشهود است. بعد از گذار از لبه جذب، ضریب جذب شروع به افزایش می کند یعنی فرآیند جذب صورت می گیرد. با توجه به رابطهی (۱–۱۸) رفتار منحنی جذب در ناحیهی انرژی محاسبه شده مشابه رفتارضریب خاموشی است. قلههای اصلی نمودار در انرژیهایی رخ می دهد که قلههای قسمت موهومی تابع دی الکتریک در آن واقع می شوند.



شکل ۳-۱۲ نمودار ضریب جذب محاسبه شده برای سلنیدکادمیم خالص با استفاده از تقریب الف) GGA ب)LDA

۳-۵-۴ اتلاف انرژی

تابع اتلاف انرژی الکترون عاملی مهم برای توضیح اتلاف انرژی الکترونی در ماده است. در این کار طیف اتلاف انرژی با ا ستفاده از هر دو تقریب در محدودهی انرژی ۲۰eV -۰ برای CdSe حجمی محا سبه شد. نتایج این محاسبه در شکل ۳–۱۳ نشان داده شده است. قلههای مشاهده شده در طیف اتلاف مشخصههای مربوط به نوسانهای پلاسما(فرکانسهای پلاسما) هستند[۳۵]. بیشترین اتلاف با استفاده از هر دو تقریب GGA و LDA به ترتیب در انرژی حدود ۱۲/۰۲ eV ۱۲/۰۲ رخ می دهد؛ که در واقع همان انرژی مربوط به پلاسمونهای حجمی است . با مقایسه طیف اتلاف با نمودار ضریب خاموشی، مشاهده می شود که در بازههای انرژی که ضریب خاموشی بیشترین مقادیر خود را دارد، اتلاف انرژی نیز بیشترین مقادیرش را دارا می باشد.



.LDA

۳-۵-۵ بازتابندگی

طیف باز تابندگی (۵۵) محاسبه شده با استفاده از هر دو تقریب در شکل ۳–۱۴ نشان داده شده است. با توجه به نمودار طیف بازتابندگی ملاحظه می شود که، مقدار بازتابندگی در انرژی صفر با استفاده از تقریبهای GGA و LDA به ترتیب در حدود ۲/۰ و ۲/۱ می باشد که با کار گروه ژنگ و همکارانش در توافق است[۱۶]. تا انرژی های نزدیک به لبه جذب بازتابندگی روند افزایشی دارد چرا که در این انرژی ها جذبی صورت نمی گیرد. با رسیدن به بیشینه بازتابندگی در تقریب GGA و LDA به ترتیب در انرژی های Va ۲۵/۹ و ADA رخ می دهد. با رسیدن به انرژی های نزدیک به فرکانس پلاسما (برای تقریبهای GGA و ADA به ترتیب در حدود ۷۱ میدن به انرژی های نزدیک به فرکانس پلاسما (برای انرژی های GGA و GGA به ترتیب در حدود Va ۱۹ و Va ۶۱) و نمود پیدا کردن خصلت فلزی تقریبهای GGA و LDA به ترتیب در حدود Va ۱۹ و Va ۶۱) و نمود پیدا کردن خصلت فلزی

نیز کاسته خواهد شد.



۳-۵-۶ رسانندگی اپتیکی

نمودار ر سانندگی اپتیکی محا سبه شده برای سلنیدکادمیم خالص در شکل ۳–۱۵ نشان داده شده ۱ ست. این نمودار از انرژیای که متناظر با گاف نواری ا ست آغاز می گردد. در نقاطی که شاهد حضور قله هستیم , بیشترین میزان جریان ر سانشی الکترون ها وجود دارد. قله های موجود در این نمودار در توافق خوبی با قله های موجود در نمودار جذب اپتیکی می باشد. بیشترین میزان ر سانندگی در تقریب GGA و LDA به ترتیب در حدود ۷۹ ۵/۱۷ و۷۲ ۵/۳۰ رخ میدهد.



شکل ۳-۱۵ نمودار رسانندگی اپتیکی محاسبه شده سلنیدکادمیم خالص با استفاده از تقریب الف) GGA ب)LDA ب

۳-۶ نتیجهگیری

در این فصل ساختار الکترونی و خواص اپتیکی سلنیدکادمیم خالص در فاز زینکبلند بررسی شد. در بررسی ساختار الکترونی، چگالی حالتهای کلی و جزیی و ساختار نواری محاسبه شدند. بررسی خواص اپتیکی نیز شامل محاسبه قسمتهای حقیقی و موهومی تابع دیالکتریک، ضریب جذب، ضریب خاموشی، بازتابندگی، تابع اتلافانرژی و رسانندگی اپتیکی بود. محاسبات با استفاده تقریب شیب تعمیمیافته (GGA) و تقریب چگالی موضعی (LDA) و رهیافت شبه پتانسیل انجام شد.

محاسبات مربوط به چگالی حالتها و ساختار نواری نشان دادند که سلنید کادمیم خالص نیمرسانایی با گاف نواری مستقیم است. مقدار گاف نواری با استفاده از تقریبهای GGA و LDA به ترتیب /۵۵ eV وVP ۲/۳۵ به دست آمد، که با مقدار تجربی گزارش شده برای CdSe خالص اختلاف قابل توجهی دارد. این اختلاف در سایر کارهای محاسباتی نیز دیده میشود. مقادیر ثابت دیالکتریک استاتیک و ضریب شکست استاتیک به دست آمده در جدول ۳-۳ گزارش شدهاند.

مقدار بازتابندگی در انرژی صفر با استفاده از تقریبهای GGA و LDA به ترتیب در حدود ۰/۱۲ و ۰/۱۸ به دست آمد.

ثابت دىالكتريك استاتيك			ضريب شكست استاتيك				
در این ں	محاسبات پژوهش	سایر کارهای محاسباتی[۱۶]	مقدار تجربی[۳۹]	، در این ش	محاسبات پژوھ	سایر کارهای محاسباتی[۱۶]	مقدار تجربی[۳۸]
GGA	LDA	PP-PW	Δ/Λ	GGA	LDA	PP-PW	۲/۴-۲/۵
۶/۸۶	۶	<i>۶</i> /۲٩٩		7/87	7/44	۲/۵۰۹	

جدول ۳-۳ مقادیر محاسبه شده ثابت دی الکتریک استاتیک و ضریب شکست استاتیک و مقایسه آن با مقادیر تئوری و تجربی

فصل ۴ بررسی ساختار الکترونی و خواص اپتیکی سلنیدکادمیم آلاییده

۴-۱ مقدمه

در این فصل نتایج حاصل از مطالعه ساختار الکترونی و خواص اپتیکی سلنیدکادمیم آلاییده با Be و Mg در فاز زینکبلند، ارائه شده است. برای بررسی ساختار الکترونی، چگالی حالتهای کلی و جزیی و ساختار نواری و برای بررسی خواص اپتیکی نیز قسمتهای حقیقی و موهومی تابع دیالکتریک، ضریب جذب و خاموشی، بازتابندگی، تابع اتلافانرژی و رسانندگی اپتیکی CdSe محاسبه شدند. محاسبات نیز با استفاده از روش امواج تخت و نظریه شبهپتانسیل در چارچوب نظریه تابعی چگالی با استفاده از تقریب شیب تعمیمیافته (GGA) و بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شدند.

۴-۲ بهینهسازی پارامترهای ورودی

۲-۴-۱ بهینهسازی انرژی قطع و تعداد نقاط k در منطقه اول بریلوئن

برای آلایش CdSe با درصدهای مختلف Be و Zn ابرسلولهای مناسب هر آلایش انتخاب شدند. برای غلظت ناخالصی ۲۵٪ یک سلول زینکبلند با ۸ اتم در نظر گرفته شد که حاوی ۴ اتم کادمیم و ۴ اتم سلنیم میباشد. برای غلظت ناخالصی ۲۵٪ یک سلول زینکبلند با ۱۶ اتم که شامل ۸ اتم Cd و ۸ اتم Se میباشد. برای غلظت ناخالصی ۲۵٪ یک ابرسلول زینکبلند با ۱۶ اتم که شامل ۸ اتم Cd و ۸ اتم Se میباشد در نظر گرفته شد که شامل ۸ اتم Cd و ۸ اتم Se میباشد. برای غلظت ناخالصی ۲۵٪ یک ابرسلول زینکبلند با ۱۶ اتم که شامل ۸ اتم Cd و ۸ اتم Se میباشد. برای فلظت ناخالصی ۲۵٪ یک ابرسلول زینکبلند با ۱۶ اتم که شامل ۸ اتم Cd و ۸ اتم Se میباشد است در نظر گرفته شد میباشد ناخالصی ۶/۲۵ ٪ یک ابرسلول با ۳۲ اتم در نظر گرفته شد که شامل ۹۲ اتم ۱۶ است در نظر گرفته شد که شامل ۸ اتم S/۲۵ ٪ یک ابرسلول با ۳۲ اتم در نظر گرفته شد که شامل ۹۲ اتم ۱۶۰ ۲۰ ۲۰ است در نظر گرفته شد میباشد. نتایج مربوط به بهینه سازی انرژی قطع مربوط به آلایشهای ۶/۲۵ ٪ ا

غلظت آلایش با Zn	انرژی قطع(Ry)	غلظت آلایش با Be	انرژی قطع(Ry)
7. ۶/۲۵	۵۵	'. <i>۶</i> /۲۵	۶۵
γ. ιτ/δ	٨٠	7. Ιτ/Δ	٩٠
. ۲۵	۵۰	7. τδ	٨۵

جدول ۴-۱ انرژی قطع برای آلایش ۶/۲۵ ٪، ۱۲/۵ ٪ و ۲۵ ٪ Be و Zn با استفاده از تقریب GGA .

به عنوان نمونه نتایج مربوط به بهینهسازی انرژی قطع CdSe به ازای آلایش ۲۵٪ بریلیم و ۶/۲۵ ٪ روی با استفاده از تقریب GGA در شکل۴–۱ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱ نمودار بهینه انرژی قطع برای آلایش: الف) ۲۵ ٪ بریلیم و ب)۶/۲۵ ٪ روی با استفاده از تقریب GGA . بهینه سازی تعداد نقاط k شبکه وارون برای ساختارهای آلاییده نیز انجام شد. تعداد نقاط k شبکه وارون مناسب به ازای هر آلایش در جدول ۴-۲ آورده شده است. نمودارهای مربوط به هر آلایش نیز در شکلهای ۴-۲ الف-ج نشان داده شده است.

غلظت آلايش با Zn	تعداد نقاط k	غلظت آلایش با Be	تعداد نقاط k
۲. ۶/۲۵	۵	'. <i>۶</i> /۲۵	۵
·. ιτ/δ	۶		٩
۲.۲۵	٧	7.ΥΔ	۵

GGA جدول ۴-۲ بهینه نقاط k برای ساختار آلاییده با استفاده از تقریب k



شکل ۴-۲ نمودار بهینه تعداد نقاط k شبکه وارون برای آلایش الف) ۲۵ ٪ روی ، ب)۱۲/۵ ٪ روی ، ج)۶/۲۵ ٪ بریلیم و د)۱۲/۵ ٪ بریلیم، با استفاده از تقریب GGA

۲-۲-۴ بهینهسازی ساختار

پس از بهینه سازی انرژی قطع و تعداد نقاط شبکه وارون، گام بعدی بهینه سازی ساختار می باشد. تغییرات ثابت شبکه، به شعاع یونی اتمهای موجود در ترکیب مورد نظر ارتباط مستقیمی دارد. در جدول ۴–۳ شعاع یونی ترکیبات مورد مطالعه ارائه شده است. برای اینکه چگونگی تغییرات ثابت شبکه را در اثر اعمال ناخالصی بررسی کنیم، سلولی با هشت اتم در نظر گرفته و با جایگذاری اتم ناخالصی به جای اتم کادمیم واقع در مبدا و پایدارسازی ساختار، ثابت شبکه را محاسبه میکنیم. روند تغییرات انرژی کل بر حسب ثابت شبکه در شکل ۴–۳ نشان داده شده است. نتایج محاسبات نیز در جدول ۴–۴ گزارش شده است.

عنصر	آرايش الكتروني	نی(pm)	شعاع يو
۶Be	[He]2s ²	Be ²⁺	۴۵
۳۶Se	$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$	Se ²⁻	۱۹۸
۳.Zn	$[Ar]3d^{10}4s^2$	Zn ²⁺	۲۴
۴۸Cd	$[Kr]4d^{10}5s^2$	Cd ²⁺	٩۵

جدول ۴-۳ شعاع يوني تركيبات مورد مطالعه[۴۰].



شکل ۴-۳ بهینه سازی ثابت شبکه برای آلایش الف) Be ب)

ا استفادہ از تقریب GGA	آلایش ب	قبل و بعد از	محاسبه شده	ت شبکه	مقاير ثاب	جدول ۴-۴
------------------------	---------	--------------	------------	--------	-----------	----------

كە(آنگستروم)	ساختار	
سایر کارهای انجام شده	محاسبات حاضر	
۶/۲۶۲ [۴۱] ,۶/۰۷[۱۷]	۶/۱۷	بدون آلايش
۵/٩٢[١٧]	۵/۹۲	آلاییدہ با Be
۶/۱۷[۴۱]	8/• 48	آلاییدہ با Zn

بنابراین نتایج روند تغییر ثابت شبکه با شعاع یونی اتمهای حاضر در ترکیب رابطه مستقیم دارد. همانگونه که از مقادیر ارائه شده در جدول ۴-۴ برمی آید شعاع یونی اتمهای ناخالصی از شعاع یونی اتم کادمیم کمتر است. بنابراین انتظار کاهش ثابت شبکه منطقی به نظر می رسد. از طرفی چون شعاع یونی ایر شعاع یونی Be بیشتر (حدود ۶۴ ٪) است بنابراین میزان کاهش ثابت شبکه هنگام آلایش با Zn حدود ۲ ٪ کمتر از میزان کاهش ثابت شبکه با آلایش Be (حدود ۴ ٪) خواهد بود. این نوع روند در کارهای محاسباتی دیگران نیز گزارش شده است [۱۷،۴۱]. در ادامه بنابراین با کمینه کردن انرژی کل یاخته بر حسب ثابت شبکه ساختارهای بهینه به دست آمدند. ساختارهای بهینه شده برای غلظتهای مختلف آلایش با Be در شکل ۴-۴ نشان داده شدهاند. شکلهای (۴-۴-الف، ب، ج) به ترتیب یک سلول ((A) ۲۹/۲ × ۵/۹۲ ۲ /۱۷ ۲ می ده. یک ابرسلول ((A) ۹۵/۹ × ۸/۵۹ ۸ و یک ابر سلول ((A) ۲/۲ × ۱۲/۲۴ ۲ را نشان می دهند.



شکل ۴-۴ ابرسلولهای در نظر گرفته شده برای غلظتهای: الف)۲۵٪ ب)۱۲/۵ ٪ ج)۶/۲۵٪ ٪

برای آلایش با Zn نیز برای غلظتهای ۲۵ ٪، ۱۲/۵ ٪ و ۶/۲۵ ٪ به ترتیب ابرسلولهای (A³) ۶/۰۴۶ « ۹-۴ در ۸/۶۶ « ۶/۰۴۶ ، (A³) ۶/۰۴۶ « ۸/۶۶ « ۸/۶۶ « ۸/۶۶ » ۱۲/۳۱ » ۱۲/۳۱ مانند شکلهای ۴-۴ در نظر گرفته شدند. در ادامه ساختار الکترونی و خواص اپتیکی محاسبه شده برای ساختار آلایش یافته با Be و Zn مورد بررسی قرار گرفته است.

۴-۳ محاسبات مربوط به نمونههای آلایش یافته با Be_xCd_{1-x}Se)Be) ۴-۳-۱ ساختار نواری

برای محاسبه ساختار نواری نمونههای آلایش یافته، ابتدا با انجام محاسبات خودسازگار موقعیت تراز فرمی مشخص شده و سپس با تعیین مسیر انتگرالگیری در منطقه بریلوئن و انجام محاسبات مربوطه ساختار نواری محاسبه می گردد. ساختار نواری محاسبه شده برای نمونههای آلایش یافته با غلظتهای ۲۵٪ ، ۱۲/۵ ٪ و ۶/۲۵ ٪ در شکل ۴–۵ نشان داده شده است. تراز فرمی در انرژی صفر الکترونولت اختیار شده است.



شکل ۴–۵ ساختار نواری محاسبه شده برای نمونههای آلایش یافته با Be برای غلظتهای الف)۲۵ ٪ ب) ۱۲/۵ ٪ ج) ۶/۲۵ ٪

با توجه به ساختار نواری محاسبه شده در شکل ۴–۵ مشاهده می شود که سلنیدکادمیم آلاییده با Be یک نیمر سانای با گاف نواری مستقیم است. مقادیر گاف نواری مستقیم نمونههای خالص و آلاییده با توجه به ساختارهای نواری محاسبه شده در جدول ۴–۵ آمده است. مقایسه گافهای نواری به دست آمده نشان میدهد که گاف نواری سلنید کادمیم با افزایش غلظت ناخالصی افزایش مییابد. بی شترین میزان افزایش میدهد که گاف نواری محاسبه گاف نواری (حدود ۱۵۰ ٪) مربوط به نمونه $Be_{0.25}Cd_{0.75}Se$ میباشد. اگرچه مقادیر گاف نواری محاسبه شده با مقادیر به دست آمده در کارهای تجربی در توافق نمیباشد ولی افزایش گاف نواری با افزایش در صد آلایش با نتایج حاصل از کارهای تجربی در توافق است. افزایش گاف نواری با افزایش غلظت آلایش معمولا به اثر برشتین موس^۱ نسبت داده میشود[۲۴] (بخش ۴–۳–۳). میزان افزایش گاف نواری برای غلظت ناخالصی ۲۵/۰ ، ۲۰/۱۲۵ ، ۲۰/۶۲۵ = x به ترتیب در حدود ۱۵۰ ٪، ۳۶ ٪، ۲۴ ٪ میباشد.

$Be_{x}Cd_{1-x}Se$	Eg(eV)		
X	محاسبات حاضر	سایر کارهای محاسباتی[۱۷]	
•	•/۵۵	•/\YY	
•/•۶۲۵	• /۶٨		
•/١٢۵	٠/٢۵		
۰/۲۵	١/٣٨	۱/۲۰	

 $Be_{r}Cd_{1-r}Se$ مقادیر گاف نواری محاسبه شده برای آلیاژهای -8

۲-۳-۴ محاسبه چگالی حالتهای کلی و جزیی

مفهوم چگالی حالتها یک پیامد اجتنابناپذیر وابسته به آرایش نواری در جامدات میباشد. تعداد . حالتها در یک بازه انرژی معین از یک نوار به سادگی بر حسب تابع چگالی حالتها بیان میشود . دانستن تابع چگالی حالتها برای محا سبه طیف جذب و گسیل نا شی از گذارهای درون نواری ضروری است[۴۳]. در این کار برای روشن شدن سهم هر اربیتال در ساختار نواری Be_xCd_{1-x}Se چگالی حالتهای کلی و جزئی محا سبه شدهاند. چگالی حالتهای کلی محا سبه شده برای نمونههای آلاییده با

[\] Moss-Burstein

Be در شکل ۴-۶ نشان داده شده است.



 $\mathbf{x} = \cdot/10$ الف) GGA شکل ۴-۶ چگالی حالتهای کلی آلیاژهای $Se_xCd_{1-x}Se$ محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA الف) $\mathbf{x} = \cdot/100$ (ب) $\mathbf{x} = \cdot/$

با توجه به نمودار چگالی حالتهای کلی محاسبه شده گاف نواری نمونهها محاسبه شدند. مقادیر به دست آمده با مقادیر به د ست آمده از ساختار نواری یکی ا ست. مقایسه گافهای نواری به د ست آمده نشان میدهد که با افزایش درصد آلایش گاف نواری نیز افزایش مییابد.

چگالی حالتهای جزیی نیز برای آلیاژهای $Be_xCd_{1-x}Se$ با استفاده از تقریب GGA محا سبه شده است. نتایج این محاسبات به ترتیب در شکلهای ۴-۷ ، ۴–۸ و ۴–۹ نشان داده شده است.



شکل ۴–۲ چگالی حالتهای جزیی محاسبه شده برای آلیاژ $Be_{0.25}Cd_{0.75}Se$ با استفاده از تقریب GGA برای Se(ب Cd با Se) ج) Se با Se



شکل ۴–۸ چگالی حالتهای جزیی محاسبه شده برای آلیاژ $Be_{0.125}Cd_{0.875}Se$ با استفاده از تقریب GGA برای اسکل ۴–8 $Be(r_{0.875}Cd_{0.875}Se)$ ج



شکل ۴-۹ چگالی حالتهای جزیی محاسبه شده آلیاژهای $Be_{0.0625}Cd_{0.9375}Se$ با استفاده از تقریب GGA برای اتمهای: الف)Cd، ب)Se، ج) Be.

برر سی چگالی حالتهای جزیی آلیاژهای $Be_xCd_{1-x}Se$ به ازای غلظتهای ۲/۵۰، ۲/۵۰، ۲/۵۰، ۰/۰۰، ۲/۵۰، ۰/۰۰، ۲/۵۰، ۲ = x. سهم هر یک از اوربیتالها را در چگالی حالتهای کلی مشخص می کند. چگالی حالتها در بازه انرژی P ۳۱- تا P ۲۰- حاصل برهمنهی اوربیتالهای s و q اتمهای Be، اربیتال s اتمهای Se و اوربیتالهای s، q و b اتمهای Cd می باشد. در محدوده انرژی A ۲۰- تا P ۲۰- چگالی حالتها از برهمنهی اوربیتالهای s و q اتمهای Be و Se و اوربیتالهای q و b اتمهای Cd ناشی می شود. که البته سهم اوربیتالهای اوربیتالهای Cd اتمهای b اتمهای Cd بیشتر است. در بازه انرژی eV - تا eV چگالی حالتها از برهم نهی اوربیتالهای s و q اتمهای Cd و Be و اوربیتال و اتم Se ناشی می شود. در محدوده انرژی VeV تا V که مربوط به s و q اتمهای Cd و Be و اوربیتال p اتم Se ناشی می شود. در محدوده انرژی Se تا eV تا Se و Se و G اتمهای حالتها از برهم نهی اوربیتالهای s و G اتمهای Se و Se و G اتمهای Se و Cd و Se و Se هستند.

۴-۳-۴ محاسبه خواص اپتیکی

الف) تابع دىالكتريك

 $\cdot x = \cdot/1$ قسمت موهومی تابع دیالکتریک ، (x = -1/10) محاسبه شده برای $Be_xCd_{1-x}Se$ با ازای x = -1/100 با استفاده از تقریب GGA در شکل ۴-۱۰ نشان داده x = -1/100 در شکل ۴-۱۰ نشان داده شدهاست.



شکل ۴–۱۰ بخش موهومی تابع دیالکتریک محاسبه شده برای آلیاژهای Be_xCd_{1-x}Se (۲۰/۱۲۵ ، ۰/۱۲۵ ، ۰/۱۲۵ ، ۰/۱۲۵ شکل ۴–۱۰ بخش موهومی تابع دی

با توجه به رفتار بخش موهومی تابع دیالکتریک مشاهده می شود که با افزایش غلظت ناخالصی Be لبه جذب به سمت انرژی های بالاتر جابه جا شده است که این با روند افزایشی گاف نواری محا سبه شده در

س اختار نواری همخوانی دارد. این جابهجایی همانگونه که قبلا نیز اشاره شد به دلیل اثر جابهجایی بر شتین-موس می با شد. در نیمر ساناهای با جرم موثر کم بر ا ساس رابطه
$$\sum_{k=1}^{2} \left(\frac{m_k k T}{2\pi\hbar^2} \right)^2$$
 چگالی جالتها ($N_c = 2 \left(\frac{m_k k T}{2\pi\hbar^2} \right)^2$ چگالی حالتها ($N_c = 2 \left(\frac{m_k k T}{2\pi\hbar^2} \right)^2$ می تواند به اندازهای کم باشد که حتی در حالت آلایش نه چندان زیاد با اتمهای دهنده این ترازهای نزدیک لبه رسانش توسط الکترونهای ناخالصی پر شده و تراز فرمی R_f به درون نوار ر سانش جابهجا می شود. به این ترتیب لبه جذب به سمت انرژی های برزگتری جابهجا می شود. به این ترتیب لبه جذب به سمت انرژی های بزرگتری جابهجا شده و گاف نواری (R_g) افزایش می باید: ($R_f = 2 \left(\frac{m_k k T}{2\pi\hbar^2} \right)^2$

جابهجایی گاف نواری ناشی از اثر برشتین-موس به طور شماتیک در شکل ۴-۱۱ نشان داده شده است[۴۴] .



شکل ۴-۱۱ طرحوارهای برای نمایش جابهجایی برشتین- موس[۴۴].

در نمودار قسمت موهومی تابع دیالکتریک قلههایی در موقعیتهای انرژی مختلف مشاهده می شود که موقعیت بعضی از این قلهها در جدول ۴–۶ گزارش شده است. با توجه به ساختار نواری محا سبه شده موقعیت قلهها در انرژیهایی رخ می دهد که تغییرات انرژی جدایی بین دو نوار(نوار ظرفیت و نوار رسانش) در مقادیر مختلف k زیاد نیست. البته حالتهای آغازی و پایانی بسیاری وجود دارند که می توانند با انرژی فوتون یکسان جفت شوند. گذارها به جفت شدگی نوارهای رسانش و ظرفیت بستگی دارند.

Be _x Cd _{1-x} Se	موقعيت قلهها		
غلظت ناخالصي	قله اول	قله دوم	قله سوم
X = •	۳/۱۲ eV	۵/۱۵ eV	۲/۱۶ eV
$X = \cdot / \cdot \mathscr{F} \Upsilon \Delta$	۳/۱۷ eV	$\Delta/\cdot \mathcal{F} eV$	۶/۴۸ eV
$\mathbf{X} = \cdot / 1 \mathbf{Y} \Delta$	۳/۰۶ eV	۵/۱۵ eV	۶/۶۳ eV
x = •/ ΥΔ	۳eV	4/98 eV	۶/۵۷ eV

جدول ۴-۶ موقعیت انرژی قلههای ظاهر شده در نمودار بخش موهومی تابع دیالکتریک CdSe و Be_xCd_{1-x}Se .

قسمت حقیقی تابع دی الکتریک (۵)، ۵ محاسبه شده برای نمونه های CdSe خالص و CdSe آلاییده با Be و غلظتهای ناخالصی ۲۵ ٪، ۱۲/۵ ٪ و ۲/۶ ٪ با استفاده از تقریب GGA در شکل ۴-۱۲ نشان داده شده است. از نمودار مربوط به بخش حقیقی تابع دی الکتریک مقدار (۵)، ۲۵ در فرکانس صفر، که نشان دهنده ی پاسخ دی الکتریک به میدان الکتریکی استاتیک است، به ازای ۲/۰ ، ۲/۱۲۰ ، ۲/۶/۰ و ۰ = x به ترتیب مقادیر مربوطه برابر ۶/۴۹، ۲/۶، ۶/۲۶ و ۶۸/۶ به دست آمدند. بنابراین پاسخ نمونه خالص به میدان الکتروستاتیک بزرگتر از نمونه های آلاییده است. در نواحی ای که ثابت دی اکتریک منفی می شود بلور تابش فرودی را جذب کرده که این نشان دهنده ی رفتار فلزی نمونه در این ناحیه ی انرژی است.



شکل ۴-۱۲ بخش حقیقی تابع دیالکتریک محاسبه شده برای با استفاده از تقریب GGA.

فرکانسی که قسمت حقیقی تابع دیالکتریک به ازای آن منفی می شود فرکانس پلاسما نامیده می شود. مقادیر فرکانس پلاسما با توجه به نمودار $(0)_1$ برای ۲/۲۵ ، ۰/۱۲۵ ، ۰/۶۲۵ و x = x به ترتیب در حدود ۵/۹۹ eV، ۵/۹۴ eV، ۵/۳۹۷ و ۵/۴۱ eV می باشد.

ب) ضرایب شکست و خاموشی

نحوه انتشار نور در نمونهها با استفاده از ضریب شکست مختلط سنجیده می شود. بخش حقیقی ضریب شکست مختلط (n) سرعت نور در محیط را تعیین می کند [۴۳]. نمودار ضریب شکست محاسبه شده برای آلیاژهای Be_xCd_{1-x}Se و نیز ساختار خالص با استفاده از تقریب GGA در شکل ۴–۱۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۴–۱۳ مقادیر ضریب شکست استاتیک برای درصد ناخالصی ۲۵ ٪ ، ۱۲/۵ ٪، ۶/۲۵ ٪ و همچنین ساختار خالص به ترتیب برابر ۲/۵۵، ۲/۴۹ ، ۲/۴۷ و ۲/۶۲ به دست آمدند. به این ترتیب ضریب شکست استاتیک برای نمونههای آلاییده نسبت به نمونه خالص کمتر است. همانگونه که انتظار داریم در انرژیهای نزدیک لبه جذب، برای همه نمونهها ضریب شکست رفتاری افزایشی دارد، بنابراین میزان عبوردهی نور (جذب نور) در این محدوده بیشتر است. در انرژیهای بزرگتر از لبه جذب شاهد کاهش ضریب شکست به دلیل افزایش میزان جذب نور در نمونهها هستیم.



شکل ۴–۱۳ ضریب شکست محاسبه شده برای آلیاژهای Be_xCd_{1-x}Se و ساختار خالص با استفاده از تقریب GGA. در محدوده انرژی ΔeV–۳ ضریب شکست برای همه نمونهها به بیشینه خود میرسد که حاکی از عبور موج
الکترومغناطیسی از نمونههاست. در این محدوده میزان عبوردهی نمونه با آلایش ۲۵ ٪ از بقیه نمونهها بیشتر است.

بخش موهومی ضریب شکست مختلط، ضریب خاموشی (k)، که معرف میزان جذب موج الکترومغناطیسی در نمونهها است را مشخص می کند. اندازه گیری جذب نور یکی از مهمترین شیوهها برای اندازه گیریهای اپتیکی در جامدات میباشد. در اندازه گیریهای مربوط به جذب با شدت نور سروکار داریم. بنابراین (k(w) معمولا با توان اتلاف مرتبط است[۶]. نمودار ضریب خاموشی محاسبه شده برای آلیاژهای Se_xCd_{1-x}Se در شکل ۴–۱۴ نشان داده شده است. در اولین ناحیه انرژی یعنی در ناحیه نزدیک به لبه جذب، شاهد هیچ گونه جذبی برای نمونهها نیستیم. با رسیدن به لبه جذب در نمونههای خالص و آلاییده ، جذب در نمونهها نیز آغاز می شـود. با آلایش افزایش غلظت ناخالصـی در نمونههای خالص و آلاییده ، جذب به سـمت انرژیهای بیشتر مطابق با گاف نواری مشاهده میشود. روند افزایشی جذب تا انرژیهای حدود ۷e ۶ برای همه نمونهها ادامه مییابد و سـپس با افزایش بیشـتر انرژی شـاهد کاهش میزان جذب هسـتیم. این رفتار متناظر با رفتار ضریب شکست در ناحیه انرژی محاسبه شده میباشد.



شکل ۴-۱۴ نمودار ضریب خاموشی محاسبه شده برای نمونههای CdSe خالص و آلاییده با Be استفاده از تقریب GGA قلههای ظاهر شده در طیف جذب متناظر با قلههای ظاهر شده در بخش موهومی تابع دیالکتریک است.

ج) بازتابندگی

در محدودهای که ضریب شکست تغییرات زیادی دارد بازتابندگی رخ میدهد. نمودار بازتابندگی محاسبه شده برای آلیاژهای Be_xCd_{1-x}Se و ساختار خالص CdSe با استفاده از تقریب GGA در شکل ۴–۱۵ نشان داده شده است.



شکل ۴–۱۵ نمودار بازتابندگی محاسبه شده برای آلیاژهای Be_xCd_{1-x}Se و ساختار خالص CdSe با استفاده از تقریب . GGA

با توجه به نمودار بازتابندگی مقدار بازتابندگی در انرژی صفر برای غلظت ناخالصی ۲۵ ٪، ۱۲/۵ ٪، ۲۵ ۶/۲۵ ٪ و صفر به ترتیب حدود ۲/۱۹، ۲۵۳۰، ۲/۱۸ و ۲/۲ به د ست آمدند. بنابراین بازتابندگی در انرژی صفر برای نمونههای آلایش یافته کمتر از نمونه خالص است. در محدوده انرژی ۶۷–۵ که فرکانس پلاسما برای نمونههای خالص و آلایش یافته در این محدوده قرار میگیرد و نمونهها در این محدوده انرژی خاصیت فلزی از خود نشان میدهند، شاهد افزایش قابل توجه بازتابندگی هستیم. در محدودهای که نمونهها همچنان رفتار فلزی از خود نشان میدهند، شاهد افزایش قابل توجه بازتابندگی هستیم. در محدودهای که مونه ها همچنان رفتار فلزی از خود نشان میدهند(محدودهای که قسمت حقیقی تابع دی الکتریک مونه ها همچنان منفی است) بازتابندگی قابل توجه است. وقوع بیشینه طیف بازتابندگی در محدوده انرژی انتخاب مناسبی برای استفاده در سپرهای تابش فرا بنفش باشند.

در اندازه گیری های جذب با شدت نور I(z) بعد از پیمایش ضخامت Z از ماده سرو کار خواهیم داشت. در اندازه گیری های جذب با شدت نور I(z) بعد از پیمایش ضخامت Z از ماده شدت نور مطابق رابطه اگر شدت نور برخوردی I باشد، مطابق با قانون بیر ^۱ بعد از طی ضخامت Z از ماده شدت نور مطابق رابطه (۱-۴) به صورت نمایی کاهش می یابد: $I(z) = I_0 e^{-\alpha(\omega)Z}$ (1-1) که در آن (۵) ضریب جذب محیط جاذب نامیده می شود [۴۳]. ضریب جذب محاسبه شده برای آلیاژهای Be_xCd_{1-x}Se و ساختار خالص با استفاده از تقریب GGA در شکل ۴–۱۶ نشان داده شده است. از آنجا

است. قلههای جذب برای غلظت ناخالصی ۲۵ ٪، به ترتیب در ۳/۶۲ eV،۵/۹۴ eV،۵/۹۴ eV، برای غلظت

که ضریب جذب متناسب با ضریب خاموشی است بنابراین منحنی تغییرات آن مشابه رفتار ضریب خاموشی



شکل ۴–۱۶ ضریب جذب محاسبه شده برای آلیاژهای Be_xCd_{1-x}Se با استفاده از تقریب GGA. ناخالصی ۱۲/۵ ٪، به ترتیب در موقعیتهای ۳/۲۲ eV، ۳/۲۲ eV، ۹۷٬۵٬۴۷ برای غلظت ناخالصی ۶/۲۵ ٪، در انرژی های ۳/۸۰e۷، eV eV،۵/۶۹ eV و برای ساختار خالص به ترتیب در انرژی های ۳/۸۲ eV،

^{&#}x27; Beer's law

۷/۷۶ eV ۵/۶۱eV رخ میدهند. از انرژی حدود ۸ eV به بعد ضریب جذب مانند ضریب خاموشی کاهش می یابد.

ه) اتلاف انرژی

نتایج مربوط به اتلاف انرژی برای آلیاژهای BexCd_{1-x}Se و نیز CdSe خالص در شـکل ۴–۱۷ نشـان داده شده است. قلههای مشاهده شده در طیف اتلاف مشخصههای مربوط به نوسانهای پلاسما هستند.



شکل ۴–۱۷ طیف اتلاف انرژی برای آلیاژهای Be_xCd_{1-x}Se و ساختار خالص با استفاده از تقریب GGA. بیشـینه اتلاف انرژی برای نمونه های آلاییده با غلظت ناخالصـی ۲۵ ٪، ۱۲/۵ ٪، ۶/۲۵ ٪ و نمونه خالص به ترتیب در انرژی های ۱۶/۷۱ eV، ۱۶/۷۱ eV و ۹/۹۹ و ۱۲/۰۲ رخ می دهند که همان انرژی مربوط به پلاسمون های حجمی است.

و) رسانندگی اپتیکی

رسانندگی اپتیکی از برانگیختگی اپتیکی نتیحه میشود و به گذارهای بین نواری مرتبط است. نمودار رسانندگی اپتیکی محاسبه شده برای نمونههای آلاییده و ساختار خالص در شکل ۴–۱۸ نشان داده شده است. چون رسانندگی با قسمت موهومی تابع دیالکتریک رابطه مستقیم دارد بنابراین باید رفتاری مشابه رفتار قسمت موهومی تابع دیالکتریک داشته باشد. نمودار رسانندگی نشان میدهد که انرژی آستانهای برای رسانندگی وجود دارد که در واقع همان گاف نواری نمونه است. بعضی قلههای قلههای انرژی مشاهده شده در نمودار رسانندگی در جدول ۴-۷ گزارش شده است.



شکل ۴–۱۸ نمودار رسانندگی محاسبه شده برای نمونههای آلاییده Be_xCd_{1-x}Se و نمونه خالص CdSe با استفاده از تقریب GGA.

Zn _x Cd _{1-x} Se	موقعيت قلهها		
درصدغلظت ناخالصی	قله اول	قله دوم	قله سوم
X = •	۳/۷۱eV	۵/۱۷eV	۶/۷۳ eV
x = '. ۶/۲۵	۳/۳۳ eV	۵/۱۶ eV	۶/۵۱eV
$\mathbf{x} = 7.1 \mathbf{y}/2$	۳/۰۹ eV	۵/۵۳ eV	۶/۶۵ eV
x = ½ τ۵	۳/۰۱eV	۵/۰۵ eV	8/88 eV

جدول ۴-۷ موقعیت قلههای مشاهده شده در نمودار رسانندگی نمونههای خالص CdSe و آلاییده Zn.

۲-۴محاسبات مربوط به نمونههای آلایش یافته با Zn

۴-۴-۱ ساختار نواری

پس از انجام محاسبات خودساز گار برای نمونههای CdSe آلایش یافته با Zn موقعیت تراز فرمی مشخص شده و سپس با تعیین مسیر انتگرال گیری در منطقه بریلوئن و انجام محا سبات مربوطه ساختار نواری این نمونهها محا سبه گردید. ساختار نواری محا سبه شده برای نمونههای آلایش یافته با در صدهای آلایش ۲۵٪، ۲۵/۵٪ و ۶/۲۵ ٪در شکل ۴–۱۹ نشان داده شده است. تراز فرمی در صفر الکترونولت اختیار شده است. ساختارهای نواری نمونهها نشان دادند که سلنیدکادمیم آلاییده با Zn یک نیمرسانای با گاف نواری مستقیم است. ساختار نواری نمونهها نشان داد که گاف نواری سلنید کادمیم با افزایش غلظت ناخالصی افزایش مییابد. مقادیر گافهای نواری محاسبه شده برای آلیاژهای Zn_xCd_{1-x}Se در جدول ۴– ۸ گزارش شده است. مقادیر به دست آمده نشان میدهدکه آلایش edSe با روی گاف نواری نمونه را افزایش میدهد. همچنین با افزایش درصـد آلایش گاف نواری نمونهها نیز افزایش مییابد. افزایش گاف نواری با انجام آلایش و افزایش درصـد آلایش ، مانند نمونههای edSe آلاییده با Be ، میتواند به دلیل اثر برشتین-موس باشد.



شکل ۴–۱۹ ساختار نواری محاسبه شده برای نمونههای CdSe آلایش یافته با Zn برای غلظتهای الف)۲۵ ٪ ب) ۶/۲۵ ٪ج) ۶/۲۵٪

Х	Eg(eV)	
•	• /۵۵	
·/. ۶/۲۵	• / λ •	
7. 17/0	• /A 1	
	٠/٩١	

جدول ۴-۸ مقادیر گاف نواری محاسبه شده برای آلیاژهای Zn_xCd_{1-x}Se .

۴-۴-۲ محاسبه چگالی حالتهای کلی و جزیی

برای روشن شدن سهم هر اوربیتال در ساختار نواری نمونههای آلاییده چگالی حالتهای کلی و جزئی محاسبه شدهاند. چگالی حالتهای کلی آلیاژهای Zn_xCd_{1-x}Se در شکل ۴–۲۰ نشان داده شده است. نمودار چگالی حالتهای کلی محاسبه شده در شکل ۴–۲۰ مقادیر گاف نواری نمونههای Zn_xCd₁ را به دست میدهد که مقادیر به دست آمده مطابق با نتایج حاصل از محاسبات مربوط به ساختار نواری است. گاف نواری نمونهها با افزودن ناخالصی و افزایش آن یک روند افزایشی را نشان میدهد.

 p اتمهای Se، و اوربیتال b اتمهای Zn ناشی می شود. که البته سهم اوربیتال b اتمهای Zn بیشتر است. در بازه انرژی eV – تا eV - چگالی حالتها از برهمنهی اوربیتالهای s و p و b اتمهای Cd و Zn و اربیتال p اتم Se ناشیی می شود. در محدوده انرژی eV ۲ تا eV که مربوط به چگالی حالتهای نوار رسانش می باشد، حالتها حاصل برهمنهی اوربیتالهای s و p اتمهای Se ک و Zn هستند.



شکل ۴-۲۰ چگالی حالتهای کلی آلیاژهای Zn_xCd_{1-x}Se با استفاده از تقریب GGA الف)۲۵ ٪ب) ۱۲/۵ ٪. ج)۶/۲۵ ٪. تصاویر ضمیمه ناحیه نزدیک انرژی فرمی را نشان میدهد. تراز فرمی در صفر الکترونولت اختیار شدهاست.



شکل ۴–۲۱ چگالی حالتهای جزیی محاسبه شده برای آلیاژ Zn_xCd_{1-x}Se با غلظت ناخالصی ۲۵ ٪ بااستفاده از تقریب GGA برای اتمهای الف) Zn ب) Se ج) Se .



شکل ۴-۲۲ چگالی حالتهای جزیی محاسبه شده برای آلیاژ Zn_xCd_{1-x}Se با غلظت ناخالصی ۱۲/۵ ٪ بااستفاده از تقریب GGA برای اتمهای الف) Zn ب) Se ج)Se .



شکل ۴-۲۳ چگالی حالتهای جزیی محاسبه شده آلیاژهای Zn_xCd_{1-x}Se با استفاده از تقریب GGA با غلظت ۶/۲۵ ٪ بریلیم برای اتمهای الف) Zn ب)Se ، ج) Se.

۴-۴-۳ بررسی خواص اپتیکی

الف) تابع دىالكتريك

همانطور که قبلا نیز اشاره شد تابع دیالکتریک پاسخ ساختار بلوری به میدان الکترومغناطیسی اعمالی الا انرژی مم است. قسمت موهومی تابع دیالکتریک محاسبه شده برای نمونههای Zn_xCd_{1-x}Se با انرژی أس محاسبه شده برای نمونههای Zn_xCd_{1-x}Se با استفاده از تقریب غلظتهای روی برابر با ۲۵ ٪، ۱۲/۵ ٪ و ۲۹ ٪ و نیز ساختار خالص CdSe که با استفاده از تقریب GGA محاسبه شده است در شکل ۴–۲۴ نشان داده شدهاست.



شکل ۴-۲۴ بخش موهومی تابع دی الکتریک محاسبه شده برای آلیاژهای Zn_xCd_{1-x}Se با استفاده از تقریب GGA. با توجه به نمودار بخش موهومی تابع دی الکتریک مشاهده می شود که لبه جذب با افزایش غلظت ناخالصی قدری به سمت انرژی های بالاتر جابه جا می شود که با روند افزایشی گاف نواری مشاهده شده در ساختار نواری همخوانی دارد. همانگونه که قبلا نیز اشاره گردید این جابه جایی می تواند به دلیل اثر برشتین-موس باشد. موقعیت قله های مشاهده شد ه در نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک در جدول ۴-۹ گزارش شده است.

Zn _x Cd _{1-x} Se	موقعيت قلهها		
درصدغلظت ناخالصي	قله اول	قله دوم	قله سوم
X = •	۳/۱۲ eV	۵/۱۵ eV	۷/۱۶ eV
x = /. ۶/۲۵	۳/۲۲ eV	۵/۱۴ eV	۶/۶۸ eV
x = ½ ιτ/δ	۳/۱۸ eV	۵/۲ eV	
x = 7. τδ	۳/۱۳ eV	۵/۱۷ eV	۶/۸۱ eV

جدول ۴-۹ موقعیت قلههای ظاهر شده در نمودار بخش موهومی تابع دیالکتریک آلیاژهای Zn_xCd_{1-x}Se و ساختار خالص

قسمت حقيقي تابع دى الكتريك محاسبه شده براى غلظتهاى ناخالصي ٢٥ ٪، ١٢/٥ ٪ و ۶/٢٩ ٪ آلايش

با Zn و نیز ساختار خالص با استفاده از تقریب GGA در شکل ۴-۲۵ نشان داده شدهاست.



شکل ۴-۲۵ بخش حقیقی تابع دیالکتریک محاسبه شده برای آلیاژهای Zn_xCd_{1-x}Se با استفاده از تقریب GGA. با بررسی نمودار مربوط به بخش حقیقی تابع دیالکتریک ملاحظه می شود مقدار (۵) ٤ در فرکانس صفر (پاسخ دیالکتریک به میدان الکتریکی استاتیک) برای غلظتهای ناخالصی ۲۵ ٪، ۱۲/۵ ٪، ۶/۲۵ ٪ و ساختار خالص CdSe به ترتیب مقادیری برابر ۲/۲۱، ۶/۳۰، ۶/۹۶ و ۶/۹۶ را اختیار میکنند. در نواحی با ثابت دی اکتریک منفی بلور تابش فرودی را جذب کرده و در نتیجه نمونهها رفتار فلزی از خود نشان می دهند. با توجه به نمودار (۵) ع مقدار فرکانس پلاسما برای غلظتهای ۲۵ ٪، ۱۲/۵ ٪، ۶/۲۵ ٪ و ساختار خالص به ترتیب در حدود ۵/۵۳ eV ۵/۲۳ eV ۵/۴۱e و ۵/۴۱e و ۵/۴۱e

ب) ضریب شکست و خاموشی

نمودار ضریب شکست محاسبه شده برای آلیاژهای Zn_xCd_{1-x}Se و نیز ساختار خالص با استفاده از تقریب GGA در شکل ۴–۲۶ نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۶ ضریب شکست محاسبه شده برای آلیاژهای Zn_xCd_{1-x}Se و ساختار خالص با استفاده از تقریب GGA با توجه به شکل ۴-۲۶ مقدار ضریب شکست استاتیک برای غلظت ناخالصی ۲۵ ٪، ۱۲/۵ ٪، ۶/۶ ٪ و CdSe خالص به ترتیب مقادیر ۲/۶۹، ۲/۵۱، ۴/۶۴ و ۲/۶۴ را به خود اختصاص میدهد که رفتاری مشابه با رفتار بخش حقیقی تابع دیالکتریک دارد و با ورود ناخالصی مقدار آن برای غلظت ناخالصی ۱۲/۵ ٪ نسبت به حالت خالص کاسته و برای دیگر غلظتها اضافه میشود. با بررسی نمودار ضریب شکست در شکل ۴-۲۶ تا انرژیهای در حدود لبه جذب، ضریب شکست افزایش مییابد(نمودار صودی). بنابراین میزان عبوردهی نور در این محدوده بیشتر و نمونهها شفاف هستند. بعد از عبور از لبه جذب روند کاهش ضریب شکست آغاز می گردد (نمودار نزولی) که نشان دهنده افزایش میزان جذب در نمونهها میباشد. در محدوده انرژی V ۵ ۹-۳ با بیشینه شدن ضریب شکست برای همه نمونهها موج الکترومغناطیسی از نمونهها عبور می کند. در این محدوده میزان عبوردهی نمونه Zn_{0.25}Cd_{0.75}Se از بقیه نمونهها بیشتر است. در انرژیهای بالاتر از ۹ eV با شروع روند تقریبا افزایشی ضریب شکست، مجددا میزان عبوردهی نمونهها افزایش می یابد. نمودار ضریب خاموشی محاسبه شده برای آلیاژهای Zn_xCd_{1-x}Se در شکل ۴-۲۷ نشان داده شده است. در انرژیهای کمتر از لبه جذب، هیچ گونه جذبی از طرف نمونهها صورت نمی گیرد.



شکل ۴-۲۷ نمودار ضریب خاموشی محاسبه شده برای آلیاژهای Zn_xCd_{1-x}Se و ساختار خالص با استفاده از تقریب GGA

با رسیدن به لبه جذب، جذب در نمونهها نیز آغاز می شود. با افزایش غلظت ناخالصی روند افزایشی لبه جذب، که مطابق با گاف نواری است، به طور قابل ملاحظهای تغییر نمی کند. این روند افزایشی تا انرژی های در حدود ۶eV ادامه می یابد که نشان دهنده جذب بالا در ان ناحیه و همچنین متناظر با رفتار کاهشی ضریب شکست نیز می باشد. قله های ظاهر شده در طیف ضریب جذب متناظر با قله های ظاهر شده در نمودار بخش موهومی تابع دی الکتریک است.

ج) بازتابندگی

نمودار بازتابندگی محاسبه شده برای آلیاژهای Zn_xCd_{1-x}Se و ساختار خالص CdSe با استفاده از تقریب GGA در شکل ۴–۲۸ نشان داده شده است. در محدودهای که ضریب شکست تغییرات زیادی دارد بازتابندگی رخ میدهد. نقاط کمینه روی نمودار بازتابندگی معرف فرآیند جذب و نقاط بیشینه معرف بیشترین بازتابندگی میباشند. در نمودار بازتابندگی اولین کمینه معمولا مربوط به گذارهای درون نواری است. مقدار بازتابندگی در انرژی صفر برای غلظت ناخالصی ۲۵ ٪، ۱۲/۵ ٪، ۶/۲۵ ٪ و CdSe خالص به



GGA شکل ۴-۲۸ نمودار بازتابندگی محاسبه شده برای آلیاژهای Zn_xCd_{1-x}Se و ساختار خالص با استفاده از تقریب GGA تر تیب ۲۸-۹، ۲۰۱۰، ۲۱۰، ۲۱۰ و ۲/۰ به دست می آید. در محدوده انرژی eV ۶-۵، که فرکانس پلاسما برای نمونههای آلایش یافته و نمونه خالص در این محدوده قرار می گیرد، با افزایش خاصیت فلزی نمونهها ، بازتابندگی نیز افزایش می یابد. در محدودهای که نمونهها همچنان رفتار فلزی از خود نشان می دهند یعنی قسمت حقیقی تابع دی الکتریک همچنان منفی است میزان بازتابندگی قابل توجه است. نمونه با غلظت آلایش می یابد. در محدودهای که نمونهها همچنان رفتار فلزی از خود نشان می دهند یعنی آلایش می یابد. در محدودهای که نمونهها همچنان رفتار فلزی از خود نشان می دهند یعنی آلایش می در این محدوده قرار می گیرد، با افزایش خاصیت فلزی نمونهها ، بازتابندگی نیز افزایش می یابد. در محدودهای که نمونه همچنان رفتار فلزی از خود نشان می دهند یعنی آلایش می دان می ده با غلظت آلایش می ده در این محدوده ای آلایش از تابندگی قابل توجه است. نمونه با غلظت آلایش ۲۵ ٪ بازتابندگی که مرد این می دهد اما گستره انرژی که بازتابندگی آن بالاست وسیع تر آلایش می دود آلایش شده با غلظت آلایش ۲۵ ٪ بازتابندگی آل بالاست و سیع تر آلایش می ده با غلظت آلایش می ده با غلظت آلایش می ده با نازی باز تابندگی آلای در این در در محدود ای آلایش در ای ترژی که بازتابندگی آن بالاست و سیع تر آلایش می دود این می دود ای آلایش می دود. ای توجه به داشتن بیشینه بازتابندگی خصلت فلزی است. نمونه آلایش شده با غلظت ناخالصی ۱۲/۵ ٪ با توجه به داشتن بیشینه بازتابندگی خصلت فلزی است. نمونه آلایش شده با غلظت ناخالصی ۱۵/۵ ٪ با توجه به داشتن بیشینه بازتابندگی خصلت فلزی است. نمونه آلایش شده با غلظت ناخالصی ۱۵/۵ ٪ با توجه به داشتن بیشینه بازتابندگی خصلت فلزی است. نمونه آلایش شده با غلظت ناخالصی ۱۵/۵ ٪ با توجه به داشتن بیشینه بازتابندگی خصلت فلزی است. به می می می می می دهد.

د) ضریب جذب

ضریب جذب محاسبه شده برای آلیاژهای Zn_xCd_{1-x}Se و CdSe خالص با استفاده از تقریب GGA در شکل ۴–۲۹ نشان داده شده است. از آنجا که ضریب جذب متناسب با ضریب خاموشی است بنابراین منحنی تغییرات آن مشابه منحنی ضریب خاموشی است. در منحنی ضریب جذب انرژی آستانه برای گذار

بين نوارى مشخص است.



شکل ۴-۲۹ ضریب جذب محاسبه شده برای آلیاژهای Zn_xCd_{1-x}Se با استفاده از تقریب GGA. قله های جذب برای غلظت ناخالصــی ۲۵ ٪، به ترتیب در ۲۷ ۳/۶۹ eV، ۵/۳۳ eV، برای غلظت ناخالصی ۶/۲۵ ، برای غلظت ناخالصی ۱۲/۵ ٪، به ترتیب در موقعیتهای ۳/۶eV، ۹۷ ۵/۶۶ eV، ۷/۵۱ eV، برای غلظت ناخالصی ۶/۲۵ ٪، در انرژیهای V۵ eV، ۲/۴۵ eV و برای سـاختار خالص CdSe به ترتیب در انرژیهای eV در انرژیهای ۲/۴۵ eV رخ میدهد. بعد از انرژیهای در حدود ۸eV به بعد ضریب جذب نیز با همان روند کاهش ضریب خاموشی کاهش مییابد.

ه) اتلاف انرژی

طیف اتلاف ممکن است ناشی از تحریک الکترونهای تک انرژی در ماده و یا تحریک دسته جمعی الکترونهای ظرفیت که پلاسمون نامیده میشوند باشد. حضور پلاسمونها را میتوان به صورت قلههای متوالی در طیف اتلاف انرژی مشاهده کرد. نتایج مربوط به محاسبات اتلاف انرژی برای آلیاژهای -Zn_xCd متوالی در طیف اتلاف انرژی مشاهده کرد. نتایج مربوط به محاسبات اتلاف انرژی برای آلیاژهای -IX Se یو Se کا کار ۲/۰۲ / و همچنین در نمونه خالص به ترتیب در انرژیهای VP ۱۶/۲۳ و V ۱۶/۲۳ ایر ایر ۲/۰۶ و کا ۲/۰۲ رخ میدهند که انرژی مربوط به پلاسمونهای حجمی است.



شکل ۴-۳۰ طیف اتلاف انرژی برای آلیاژهای Zn_xCd_{1-x}Se و ساختار خالص با استفاده از تقریب GGA.

و) رسانندگی اپتیکی

رسانندگی اپتیکی محاسبه شده برای نمونههای آلاییده Zn_xCd_{1-x}Se و ساختار خالص CdSe در شکل ۲-۴ نشان داده شده است. با توجه به طیف رسانندگی اپتیکی دیده می شود که نمودار از انرژی آستانهای که در واقع همان لبه جذب نمونهها است آغاز می شود. موقعیت قلههای انرژی مشاهده شده در نمودار رسانندگی که نشان دهنده بیشترین میزان رسانندگی اپتیکی می باشد در جدول ۴-۱۰ گزارش شده است.



شکل ۴-۳۱ نمودار رسانندگی محاسبه شده برای آلیاژهای Zn_xCd_{1-x}Se و نمونه خالص با استفاده از تقریب GGA.

Zn _x Cd _{1-x} Se	موقعيت قلهها		
درصدغلظت ناخالصي	قله اول	قله دوم	قله سوم
X = •	۳/۲۸ eV	۵/۱۷ eV	۶/۷۳ eV
x = /. ۶/۲۵	۳/۲۷ eV	۵/۱۶ eV	۷/۱۴ eV
$\mathbf{X} = \mathbf{\dot{/}} 1\mathbf{Y}/\mathbf{\Delta}$	۳/۲۵ eV	۵/۲۱ eV	۶/۴۷ eV
x = ½ ۲۵	۳/۶۳ eV	۵/۱۹ eV	۶/۸۳ eV

جدول ۴-۱۰ موقعیت قلههای مشاهده شده در نمودار رسانندگی

۴-۴-۴ نتیجه گیری

در این فصل ساختار الکترونی و خواص اپتیکی نمونههای آلایش شده سلنیدکادمیم با عنا صر Be و R برر سی شد. در برر سی ساختار الکترونی، چگالی حالتهای کلی و جزیی و ساختار نواری محا سبه شد. برر سی خواص اپتیکی نیز شامل محا سبه قسمتهای حقیقی و موهومی تابع دیالکتریک، ضریب جذب، ضریب خامو شی، بازتابندگی، تابع اتلافانرژی و ر سانندگی اپتیکی میبا شد. محا سبات با استفاده تقریب شیب تعمیمیافته (GGA) و رهیافت شبهپتانسیل انجام شد. محاسبات مربوط به چگالی حالتها و ساختار نواری نشان دادند که سلنید کادمیم آلایش شده با Be و Zn نیمرسانایی با گاف نواری مستقیم است. برای آلایش با Be در لبه نوار ظرفیت چگالی حالتها از برهمنهی اوربیتال های ۶ و p اتمهای D و Be و B آلایش با Be در لبه نوار ظرفیت چگالی حالتها از برهمنهی اوربیتال های ۶ و p اتمهای D و Be و اوربیتال p اتم S و در لبه نوار، چگالی حالتها حاصل برهمنهی اوربیتال های ۶ و p اتمهای BC و g و p هستند. همچنین برای آلایش با Zn در لبه نوار ظرفیت چگالی حالتها از برهمنهی اوربیتالهای ۶ و p اتمهای Bc و g و p اتمهای D و z و را و p الیش با S و J و می میشود و در لبه پایین نوار رسانش چگالی حالتها حاصل همتند. همچنین برای آلایش با S و J و می می می و در به پایین نوار رسانش چگالی حالتها حاصل همیند. موربیتالهای ۶ و p اتمهای S و J و می می می و در به پایین نوار رسانش چگالی حالتها حاصل اوربیتالهای J و J و ای و J و می و J و می می می و و در لبه پایین نوار رسانش چگالی حالتها حاصل افزایش غلظت ناخالصی افزایش می یابد که برای ناخالصی BB میزان تغییرات بیشتر است. این افزایش در افزایش غلظت ناخالصی افزایش می یابد که برای ناخالصی B میزان تغییرات بیشتر است. این افزای م گاف نواری (با افزایش غلظت ناخال صی) خود را در نمودار تابع دیالکتریک به صورت جابهجایی لبه جذب به سمت انرژیهای بالاتر نمایان میسازد.

فصل ۵ بررسی ساختار الکترونی و خواص اپتیکی نانوورقه سلنیدکادمیم

۵–۱ مقدمه

در این فصل نتایج مطالعه ساختار الکترونی و خواص اپتیکی نانوورقههای سلنیدکادمیم ارائه شده است. در بررسی ساختار الکترونی، چگالی حالتهای کلی و جزیی و ساختار نواری محاسبه شدند. بررسی خواص اپتیکی نیز شامل محاسبه قسمتهای حقیقی و موهومی تابع دیالکتریک، ضریب جذب، ضریب خاموشی، بازتابندگی، تابع اتلافانرژی و رسانندگی اپتیکی میباشد. محاسبات با استفاده از روش امواج تخت و نظریه شبه پتانسیل در چارچوب نظریه تابعی چگالی با استفاده از تقریب شیب تعمیمیافته (GGA) و تقریب چگالی موضعی (LDA) و بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شده است.

۵-۲ بهینهسازی پارامترهای ورودی

۵-۲−۵ بهینهسازی انرژی قطع و نقاط k در منطقه اول بریلوئن

بهینه سازی انرژی قطع برای نانوورقه سلنید کادمیم نیز با استفاده از هر دو تقریب GGA و LDA انجام شد. برای انجام محا سبات مربوط به نانوورقه سلنید کادمیم یک ناحیهی خلا A ۸ در را ستای محور z عمود بر صفحهی دو بعدی برای جلوگیری از برهمکنش اتمها با یکدیگر در نظر گرفته شد. برای انجام محاسبات نیز یک سلول واحد مطابق شکل ۵–۱ انتخاب شد.



شکل ۵-۱ طرحوارهای از ساختار نانوورقه CdSe. سلول واحد در شکل نشان داده شده است.

نمودار های مربوط به بهینهسازی انرژی قطع با هر دو تقریب در شکل ۵-۲ نشان داده شده است. انرژی قطع بهینه شده با استفاده از هر دو تقریب GGA و LDA در جدول ۵-۱ گزارش شده است.



جدول ۵-۱ مقادیر بهینه شده انرژی قطع برای نانوورقه سلنیدکادمیم با استفاده از تقریبهای GGA و LDA.

LDA شکل ۵-۲ نمودارهای مربوط به بهینهسازی انرژی قطع نانوورقه سلنیدکادمیم با استفاده از الف)تقریب ب)تقریبGGA

بهینهسازی تعداد نقاط k برای نانوورقه سلنیدکادمیم با استفاده از هر دو تقریب GGA و LDA مشابه حالت حجمی CdSe انجام شد با این تفاوت که برای سیستمهایی با درجات آزادی کمتر (مثلا برای شبکههای دوبعدی مثل گرافن) به دلیل وجود یک ناحیه خلا که عمود بر صفحهای است که در بر گیرنده ساختار دو بعدی است، باید یک درجه محدودیت در مش بندی نقاط شبه وارون اعمال کرد. در شکل ۵-۳ نمودارهای مربوط به محاسبات تعداد نقاط شبکه وارون نشان داده شده است.



شكل ۵-۳ نمودار مربوط به بهينهسازي نقاط شبكه وارون نانوورقه سلنيدكادميم با استفاده از تقريب الف/LDA ب) GGA.

بنابراین بهینهسازی نقاط k برای نانوورقه سلنیدکادمیم برای تقریب GGA و LDA به ترتیب به صورت ۸×۸×۱ و ۹×۹×۱ محاسبه شد.

۵-۲-۵ بهینهسازی ثابت شبکه

گام بعدی در بهینهسازی پارامترهای ورودی، بهینهسازی ثابت شبکه میباشد. نمودار مربوط به محاسبات انجام شده برای هر دو تقریب در شکل ۵-۴ نشان داده شده است.



شکل ۵-۴ نمودارهای مربوط به بهینه سازی پارامتر شبکه نانوورقه سلنید کادمیم با استفاده از تقریب الف) GGA ب) LDA محا سبه بعد از پایدار سازی ساختار، ثابت شبکه و طول پیوند با ا ستفاده از هر دو تقریب GGA و LDA محا سبه شدند که نتایج مربوطه در جدول ۲-۵ گزارش شده است.

تقريب	GGA	LDA
ثابت شبكه(أنگستروم)	۴/۴۵	۴/۳۲
طول پيوند(آنگستروم)	۲/۵۲	۲/۵۰

جدول ۵-۲ مقدار ثابت شبکه وطول پیوند نانوورقه سلنیدکادمیم محاسبه شده درهر دو تقریب.

۵–۳ محاسبه ساختار نواری

ساختار نواری که نشان دهندهی نوارهای انرژی مجاز می باشد در امتداد مسیرهای با تقارن بالا در

منطقهی اول بریلوئن برای نانوورقه سلنیدکادمیم، با استفاده از هر دو تقریب GGA و LDA محاسبه شد. شبکه وارون و منطقه بریلوئن در شکل ۵–۵ نشان داده شده است. نقاط M, K و آ نقاط با تقارن بالا در منطقه بریلوئن هستند[۱۳].



شکل ۵-۵ شبکه وارون و منطقه بریلوئن متناظر با نانوورقه سلنیدکادمیم[۱۳]

ساختار نواری به دست آمده در هر دو تقریب در شکل ۵–۶ نشان داده شده است. ساختارهای نواری محاسبه شده نشان میدهد که گاف نواری نانوورقهی CdSe از نوع مستقیم و در حدود ۷۷ ۱/۰ است. کارهای انجام شده با استفاده از محاسبات تابع هیبریدی نشان میدهد که نانوورقهی CdSe یک نیمرسانای با گاف نواری مستقیم در حدود۷۲ ۲/۰ میباشد. در کل نظریهی تابع چگالی گاف نواری را کم تخمین میزند و برآورد دقیقتر به رهیافت شبه ذرهای نیاز دارد[۱۳].بررسی ساختار نواری محاسبه شده در شکل ۵-۶ نشان داد که ساختار نواری حاصل از هر دو تقریب یکسانند.



شکل ۵-۶ ساختار نواری محاسبه شده نانوورقه CdSe با استفاده از تقریب :الف) GGA ، ب)LDA. تراز فرمی در eV اختیار شده است.

۵-۴محاسبه چگالی حالتهای کلی و جزیی



شکل ۵-۷ نمودارهای چگالی حالت های کلی نانوورقهی CdSe با استفاده از تقریب های GGA و LDA تراز فرمی در انرژی صفر اختیار شده است. شکلهای ضمیمه تصویر بزرگ شدهی ناحیهی نزدیک انرژی فرمی میباشند. سهم اربیتال s اتم کادمیم اندک است. در محدودهی انرژی۸-۸ ولهها حاصل برهمنهی حالتهای s,p



اتم se وحالتهای s ,p اتم Cd می اشند. سهم اربیتال d کادمیم در نوار رسانش ناچیز است.

شکل (۵–۸–الف) چگالی حالتهای جزیی اتمهای نانوورقهی سلنید کادمیم محاسبه شده در تقریبGGA.



شکل (۵–۸–ب) چگالی حالتهای جزیی اتمهای نانوورقهی سلنید کادمیم محاسبه شده در تقریبLDA.

۵-۵ بررسی کمیتهای اپتیکی

۵-۵-۱ بررسی تابع دیالکتریک

با توجه به روابط اشاره شده مربوط به کمیتهای اپتیکی (فصل اول) و نیز به آن اشاره شد و نیز نتایج به دست آمده میتوان رفتار وابسته به فرکانس یک جامد را توضیح داد. قبل از محاسبه ضرایب اپتیکی باید این نکته را یادآوری نماییم که رفتار نانوورقههای سلنیدکادمیم مانند مورد حجمی آن، در راستاهای مختلف همسانگرد میباشد. بنابراین نتایج محاسبات تنها در یک راستا و در ادامه انجام شدند. شکل ۵–۹ بخش همسانگرد میباشد. بنابراین نتایج محاسبات تنها در یک راستا و در ادامه انجام شدند. شکل ۵–۹ بخش مهمسانگرد میباشد. بنابراین نتایج محاسبات تنها در یک راستا و در ادامه انجام شدند. شکل ۵–۹ بخش محمد این ($\omega_{1,3}$ و موهومی ($\omega_{2,3}$ تابع دیالکتریک محاسبه شده برای نانوورقه سلنید کادمیم نشان داده شده است. محاسبات با استفاده از هر دو تقریب GGA و ADL انجام شدند. بررسی نمودار ($\omega_{2,3}$ نشان داده میده است. محاسبات با استفاده از هر دو تقریب GGA و ADL انجام شدند. بررسی نمودار ($\omega_{2,3}$ نشان داده میده است. محاسبات با استفاده از هر دو تقریب GGA و ADL انجام شدند. بررسی نمودار ($\omega_{2,3}$ نشان داده میده است. محاسبات با استفاده از هر دو تقریب GGA و ADL انجام شدند. بررسی نمودار ($\omega_{2,3}$ نشان داده میده در ایز دریکی انرژی ۷-۹ ۰/۱ (گاف میده در است. محاسبات با استفاده از هر دو تقریب GGA و ADL انجام شدند. بررسی نمودار ($\omega_{2,3}$ نشان داده میده در این تابع دیالکتریک برای ساختار نانوورقه اولین قله مشاهده شده که میده در در نمودار مربوط به قسمت موهومی تابع دیالکتریک نانوورقه اولین قله مشاهده شده که در محدودهی انرژی ۷-۹ ۱/۱۰ واقع میشود، مربوط به گذاری از اولین نوار ظرفیت در نقطه π میاشد. همچنین بر اساس بررسی چگالی حالتها، این گذار از پیوند π میشد. میشد میشود، مربوط به گذاری از اولین نوار زیرفیت میشاه میشد. همچنین بر اساس بررسی چگالی حالتها، این گذار از پیوند π میشود. $(\omega_{2,3}$ میشود. $(\omega_{2,3}$ میاند در نقطه π میاشد. همچنین بر اساس بررسی چگالی حالتها، این گذار از پیوند π میشود.



شکل ۵-۹ بخش حقیقی و موهومی تابع دیالکتریک محاسبه شده نانوورقه سلنید کادمیم با استفاده از تقریب الف) GGA ب) LDA

دومین قله که در محدوده eV ۵-۴ الکترونولت قرار دارد، به گذار از اولین نوار ظرفیت در نقطهی K به دومین قله که در محدوده V مربوط میباشد (گذار از ترازهای انرژی Cd-4p ، Se-4p و Cd-4d د د نوار رسانش). سومین قله که در محدوده انرژی eV -۶ قرار دارد به علت گذار از نقطهی سیگما (میانه G و M) و) به سومین نوار رسانش ناشی میشود (گذار از Se-4p به نوار رسانش).

با توجه به نمودار قســمت حقیقی تابع دیالکتریک، مقدار (۵۰)٤ در محدوده ی فرکانس صـفر که نشان دهنده پا سخ دی الکتریک به میدان الکتریکی ا ستاتیک ا ست، برای هر دو تقریب GGA و LDA به ترتیب در حدود ۲/۸ و ۲/۲۹ به دسـت می آید. نواحی ای که بخش حقیقی تابع دی الکتریک به ازای آن منفی می شود نشان دهنده رفتار فلزی بلور در آن نواحی و جذب تابش فرودی توسط بلور است. فرکانسی که قسمت حقیقی تابع دی الکتریک به ازای آن منفی می شود (فرکانس پلاسما) در تقریب GGA و GGA LDA به ترتیب در حدود انرژی های ۴/۶۳ eV و ۲۰۷ می باشد.

۵-۵-۲ ضریب شکست و ضریب خاموشی

نمودارهای ضریب شکست و ضریب خاموشی محاسبه شده در شکل ۵–۱۰ نشان داده شدهاند. بااستفاده از منحنی ضریبشکست، مقدار ضریبشکست استاتیک در انرژی صفر در تقریب GGA برابر ۱/۶۷ و در تقریب LDA برابر ۱/۵۱ به دست آمدند. در نواحیای که ضریب شکست به طور سریع کاهش مییابد بیشترین میزان جذب اتفاق میافتد. با توجه به شکل ۵–۱۰ مشاهده میشود که در هر دو تقریب در اولین ناحیه انرژی(۴eV–۰)که ضریب شکست مقادیر بیشتری را نسبت به ضریب خاموشی اتخاذ می کند، نانوورقه سلنیدکادمیم تابش فرودی را عبور میدهد. در دومین ناحیه، یعنی در محدوده انرژی P ۶–۵، که ضریب شکست و خاموشی به بیشینه خود میرسند، هم جذب و هم عبور موج الکترومغناطیسی وجود دارد. در آخرین ناحیه (vec eV)، مجددا عبور موج الکترومغناطیسی از نمونه غالب میشود.



شکل ۵-۱۰ ضریب شکست و ضریب خاموشی محاسبه شده نانوورقه سلنید کادمیم با استفاده از تقریب های الف) GGA ب) LDA

۵–۵–۳ ضریب جذب

ضریب جذب محاسبه شده برای نانوورقههای سلنیدکادمیم در شکل ۵–۱۱ نشان داده شدهاند. رفتار منحنی جذب در ناحیهی انرژی محاسبه شده مشابه رفتار ضریب خاموشی است. موقعیت قلهها با موقعیت قلهها در قسمت موهومی تابع دیالکتریک سازگار هستند. بیشترین میزان جذب در گستره انرژی ۶ eV ۵-۵، روی میدهد که به دلیل گذار بین نواری مستقیم از اولین نوار رسانش در نقطه k به اولین نوار ظرفیت در نقطه k مربوط میشود.



شكل ۵-۱۱ ضريب جذب محاسبه شده براى نانوورقههاى سلنيدكادميم الف)GGA ب) LDA شكل ۵-۱۱

۵-۵-۴ بازتابندگی

طیف باز تابندگی (۵۵) محاسبه شده برای نانوورقههای سلنیدکادمیم در شکل ۵–۱۲ نشان داده شده است. با توجه به طیف بازتابندگی مقدار بازتابندگی نانوورقه سلنیدکادمیم در انرژی صفر در تقریب GGA و LDA به ترتیب ۲۰۶۳ و ۲۰/۰۴ به دست میآید. در محدوده انرژی eV ۶–۵ که ضریب شکست و خاموشی بیشینه میشوند میزان بازتابندگی نیز قابل توجه است. همانگونه که از نمودار بخش حقیقی تابع دیالکتریک مشخص است فرکانس پلاسما در این بازه انرژی قرار دارد. بخش حقیقی تابع دیالکتریک در این محدوده منفی میشود، بنابراین نانوورقه سلنید کادمیم در این بازه رفتار فلزی از خود نشان داده و بازتابندگی آن بیشینه (درخشان) خواهد بود. در فرکانسهای بالاتر از فرکانس پلاسا بازتابندگی به سرعت کاسته شده و میزان عبور افزایش مییابد.



(شکل ۵–۱۲ طیف های باز تابندگی R(w) محاسبه شده برای نانوورقههای سلنیدکادمیم با استفاده از تقریب های الف GGA ب

۵-۵-۵ رسانندگی اپتیکی

رسانندگی اپتیکی معیاری از رسانش الکتریکی در یک میدان نوسانی است.رسانندگی اپتیکی به تابع دیالکتریک ارتباط نزدیکی دارد. به طور تجربی با اندازه گیری بازتابندگی اپتیکی میتوان رسانندگی اپتیکی را به دست آورد. یک ماده وقتی از نظر اپتیکی رساناست که وقتی نور بر سطح آن میتابد از خود رسانندگی نشان دهد. در پژوهش حاضر رسانندگی اپتیکی نانوورقههای سلنیدکادمیم با استفاده از هر دو تقریب GGA و LDA محاسبه شد. نتایج این محاسبات در شکل ۵-۱۳ نشان داده شده است.



شکل ۵–۱۳ رسانندگی اپتیکی σ(መ) محاسبه شده برای نانوورقههای سلنیدکادمیم با استفاده از تقریب های الف) LDA ب) GGA

از آنجا که رسانندگی به گذار بین نواری مرتبط است، انتظار داریم که در یک گذار اپتیکی مجاز (گاف انرژی) آستانهای را نشان دهد که مطابق شکل این آستانه در محدوده گاف نواری اتفاق میافتد. با توجه به رابطه مستقیم بین قسمت موهومی تابع دی الکتریک و رسانندگی اپتیکی قلههای بعدی در نمودار رسانندگی در موقعیتهایی مشابه با قسمت موهومی تابع دی الکتریک رخ می دهند.

۵-۵-۶ اتلاف انرژی

همانگونه که قبلا نیز اشاره شد تابع اتلاف انرژی الکترون عاملی مهم برای توضیح اتلاف انرژی الکترونی در ماده است. در این کار طیف اتلاف انرژی برای نانوورقه سلنیدکادمیم در محدودهی انرژی ۲۰ -۲۰-محاسبه شد. نتایج این محاسبه در شکل ۵-۱۴ نشان داده شده است. قلههای مشاهده شده در طیف اتلاف مشخصههای مربوط به نوسانهای پلاسما(فرکانسهای پلاسما) هستند[۲]. بیشترین اتلاف در هر دو تقریب GGA و LDA به ترتیب در انرژیهای در حدودev ۵/۸۳ وve ۶ رخ می دهد؛ که در واقع همان انرژی مربوط به پلاسمونهای حجمی است .



شکل ۵–۱۴ طیف های اتلاف انرژی L(a) محاسبه شده برای نانوورقههای سلنیدکادمیم با استفاده از تقریب های الف) LDA ب) GGA

۵-۶ نتیجهگیری

در این فصل ساختار الکترونی و خواص اپتیکی نانوورقههای سلنیدکادمیم خالص بررسی شد. در بررسی ساختار الکترونی، چگالی حالتهای کلی و جزیی و ساختار نواری محاسبه شد. بررسی خواص اپتیکی نیز شامل محاسبه قسمتهای حقیقی و موهومی تابع دیالکتریک، ضریب جذب، ضریب خاموشی، بازتابندگی، تابع اتلافانرژی و رسانندگی اپتیکی میباشد. محاسبات با استفاده تقریب شیب تعمیمیافته (GGA) و تقریب چگالی موضعی (LDA) و رهیافت شبهپتانسیل انجام شد. محاسبات مربوط به چگالی حالتها و ساختار نواری نشان دادند که نانوورقهی سلنید کادمیم نیمرسانایی با گاف نواری مستقیم است. مقدار گاف نواری با استفاده از تقریبهای GGA و معال در حدود ۱۹۷ به دست آمد. مقدار (۵)اع در محدودهی فرکانس صفر که نشاندهنده پاسخ دیالکتریک به میدان الکتریکی استاتیک است، برای هر دو تقریب GGA و محل این صفر که نشاندهنده پاسخ دیالکتریک به میدان الکتریکی استاتیک است، برای هر دو تقریب GGA مقدار ضریبشکست استاتیک در انرژی صفر در تقریب GGA در حدود ۱۹۷ به دست آمد. مقدار (۵)

۵-۷ نتیجهگیری کلی

در این پژوهش ساختار الکترونی و خواص اپتیکی سلنید کادمیم خالص و آلاییده با عنا صر Be و Zn در فاز زینکبلند و نیز ساختار نانوورقه آن برر سی شد. محا سبات مربوط به ساختار خالص و نانوورقه با استفاده از هر دو تقریب GGA و LDA و محاسبات مربوط به نمونههای آلاییده با استفاده از تقریب GGA با کمک بسته محاسباتی کوانتوم اسپر سو و رهیافت شبه پتانسیل انجام شد. در برر سی ساختار الکترونی نمونه، ساختار نواری و چگالی حالتهای کلی و جزیی محاسبه گردید. مطالعه خواص اپتیکی نیز شامل بررسی تابع دیالکتریک، ضرایب شکست و خاموشی، بازتابندگی، ضریب جذب، رسانندگی اپتیکی و تابع اتلاف انرژی می با شد. برر سی چگالی حالتهای سلنید کادمیم خالص نشان میدهد که ناحیه بالای نوار ظرفیت (نزدیک تراز فرمی) از برهمنهی حالتهای s و p اتم Cd و حالت p اتم se ناشی می شوند. کمینه نوار رسانش نیز حاصل برهمنهی اوربیتالهای s و p اتمهای Cd و Se میباشد. نتایج محاسبات مربوط به ساختار آلاییده نشان می دهد که آلایش سلنید کادمیم با Be و Zn باعث افزایش گاف نواری نمونهها می شود به طوریکه با افزایش غلظت ناخالصی برای هر دو آلاینده گاف نواری روندی افزایشی دارد . البته میزان تغییرات گاف نواری برای آلایش با Be بیشــتر اســت. این پدیده به دلیل اثر جابه جایی برشتین-موس رخ میدهد. این اثر باعث می شود لبه جذب نمونه ها به سمت انرژی های بالاتر جابه جا شود. ساختار نواری محاسبه شده برای نانوورقه سلنید کادمیم نشان می دهد که این ماده در شکل نانو ورقه خود نیز یک نیمر سانای با گاف نواری مستقیم است. مقدار گاف نواری به دست آمده در حدود ۱eV می با شد. چگالی حالتهای نانوورقه سلنیدکادمیم نشان میدهد که ناحیه بالای نوار ظرفیت عمدتا حاصل برهمنهی اوربیتالهای s ,p ,d اتمهای Cd واربیتالp اتم Se هستند. کمینه نوار رسانش نیز حاصل برهمنهی حالتهای s,p اتم Se وحالتهای s,p اتم Cd می باشند. خواص ایتیکی نانوورقه کادمیم نیز به دلیل اثر محدودیت کوانتومی به میزان قابل توجهی تغییر می کنند.

[۱]. هیوئیت، *فیزیک مفهومی ویژگیهای ماده، گرما، صوت.* جلد دوم، ترجمه منیژه رهبر، چاپ دوم، انتشارات موسسه فرهنگی فاطمی، تهران.

[۲]. على عمر، *فيزيک حالت جامد*. جلد اول، ترجمه غلامرضا نبيونی، انتشارات دانشگاه اراک، اراک. [3]. Kasap, S., & Capper, P. (Eds.). (**2006**). *Springer handbook of electronic and photonic materials*. Springer Science & Business Media.

[4]. Wei, S. H., & Zhang, S. B. (2000). Structure stability and carrier localization in Cd X (X= S, S e, Te) semiconductors. *Physical Review B*, 62(11), 6944.

[5]. Zhao, L., Hu, L., & Fang, X. (2012). Growth and device application of CdSe nanostructures. *Advanced Functional Materials*, 22(8), 1551-1566.

[6]. Dresselhaus, M. S. (1999). Solid State Physics Part II Optical Properties of Solids.

[۱۰]. هادی سوالونی ، ۱۳۸۳، مبانی علم سطح در نانوفناوری، جلد اول، چاپ اول، موسسه انتشارات و چاپ دانشگاه تهران، تهران.

[11]. Topsakal, M., Cahangirov, S., Bekaroglu, E., & Ciraci, S. (**2009**). First-principles study of zinc oxide honeycomb structures. *Physical Review B*, **80**(**23**), **235119**.

[12]. Li, F., Zhang, C., & Zhao, M. (**2013**). Magnetic and optical properties of Cu-doped ZnO nanosheet: First-principles calculations. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **53**, **101-105**.

[13]. Yu, G., Chen, N., Chen, L., Xie, Y., Wang, F., & Ye, X. (2014). Strain effect on the electronic and optical properties of CdSe nanosheet. *physica status solidi (a)*, 211(4), 952-957.

[14]. Delerue, C., & Vanmaekelbergh, D. (2015). Electronic band structure of zinc blende CdSe and rock salt PbSe semiconductors with silicene-type honeycomb geometry. 2D *Materials*, 2(3), 034008.

[15]. Ouendadji, S., Ghemid, S., Meradji, H., & Hassan, F. E. H. (**2011**). Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of CdS, CdSe and CdTe compounds. *Computational Materials Science*, **50**(**4**), **1460-1466**.

[16]. Guo, L., Zhang, S., Feng, W., Hu, G., & Li, W. (**2013**). A first-principles study on the structural, elastic, electronic, optical, lattice dynamical, and thermodynamic properties of zinc-blende CdX (X= S, Se, and Te). *Journal of Alloys and Compounds*, **579**, **583-593**.

[17]. Noor, N. A., Tahir, W., Aslam, F., & Shaukat, A. (**2012**). Ab initio study of structural, electronic and optical properties of Be-doped CdS, CdSe and CdTe compounds. *Physica B: Condensed Matter*, **407(6)**, **943-952**.

[18]. Kim, Y. D., Klein, M. V., Ren, S. F., Chang, Y. C., Luo, H., Samarth, N., & Furdyna, J. K. (1994). Optical properties of zinc-blende CdSe and Zn x Cd 1-x Se films grown on GaAs. *Physical Review B*, 49(11), 7262.

[19]. Son, J. S., Wen, X. D., Joo, J., Chae, J., Baek, S. I., Park, K., ... & Choi, S. H. (2009). Large-Scale Soft Colloidal Template Synthesis of 1.4 nm Thick CdSe Nanosheets. *Angewandte Chemie*, 121(37), 6993-6996.

[20]. Cao, X., Cai, X., Feng, Q., Jia, S., & Wang, N. (**2012**). Ultrathin CdSe nanosheets: Synthesis and application in simultaneous determination of catechol and hydroquinone. *Analytica chimica acta*, **752**, **101-105**.

[21]. Sholl, D., & Steckel, J. A. (**2011**). *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons.

[22]. Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.

[23]. Martin, R. M. (2004). *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press.

[24]. P. Ordejon, D. A. Drabold, M. P. Grumbach, and R. M. Martin, (1997)., Phys. Rev. B 48, 65,453.

[25]. Singh, D. J., & Nordstrom, L. (2006). *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. Springer Science & Business Media.

[۲۶]. منصوری، ۱۳۸۹، پایان نامه ارشد، مطالعه آثار آلایش عناصر واسطه بر خواص الکترونی و مغناطیسی ترکیبات نیمرساناهای گروه V-III، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[27]. H.J.Monkhorst, J.D. Pack, (1976), Phys. Rev, 43, 1494-1497.

[28]. http://www.pwscf.org

[29]. R.M.Martin, (2004), "Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods Cambridge university press", Cambridge (UK).

[30]. G. P. Francis and M. C. Payne, (1990) "Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations", J. Phys: Condens. Matter, 2, pp 4395.
[31]. http://www.quantum-espresso.org

[32]. Weiss, H., Schulz, M., & Madelung, O. (**1982**). Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Landoldt-Boernstein New Series, vol. **17**b.

[33]. Dreizler, R. M., & Gross, E. K. (2012). *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem*. Springer Science & Business Media.

[34]. Singh, J. (1995). Semiconductor optoelectronics: physics and technology. McGraw-Hill.

[35]. Guo, L., Zhang, S., Feng, W., Hu, G., & Li, W. (**2013**). A first-principles study on the structural, elastic, electronic, optical, lattice dynamical, and thermodynamic properties of zinc-blende CdX (X= S, Se, and Te). *Journal of Alloys and Compounds*, **579**, **583-593**.

[37]. Jasprit Singh, (2003), "Semiconductor Optoelectronics Physics and Thechnology",

University of Michigan, Mc Graw-Hill, Inc, chapter2

[38]. Vorobiev, Y. V., Horley, P. P., Hernández-Borja, J., Esparza-Ponce, H. E., Ramírez-Bon, R., Vorobiev, P., ... & González-Hernández, J. (**2012**). The effects of porosity on optical properties of semiconductor chalcogenide films obtained by the chemical bath deposition. *Nanoscale research letters*, **7**(1), **1-5**.

[39]. Manabe, A., Mitsuishi, A., & Yoshinaga, H. (1967). Infrared lattice reflection spectra of II-VI compounds. *Japanese Journal of Applied Physics*, 6(5), 593.

[40]. Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (2012). Chemistry of the Elements. Elsevier.

[41]. Ameri, M., Fodil, M., Aoumeur-Benkabou, F. Z., Mahdjoub, Z., Boufadi, F., & Bentouaf, A. (**2012**). Physical Properties of the Zn x Cd 1-x Se Alloys: Ab-Initio Method.

[42]. Grundmann, M. (**2006**). *The physics of semiconductors: an introduction including devices and nanophysics*. Springer Science & Business Media.

[43]. Fox, A. M. (2001). Optical properties of solids (Vol. 3). Oxford University Press, USA.

[44]. https://en.wikipedia.org/wiki/Burstein Moss effect.

Abstract

Cadmium selenide (CdSe) is one of II - VI group semiconductors compound. It crystalized in two forms, Wertzite and Zinc belend structures. The Bandgap of this compound is direct type and its bandgap in wertzite and zinc blende phases are about 1.797 eV and 1.712 eV respectivly. In this study the electronic structure and optical properties of pure, doped with Be and Zn elements in zinc blende phase and its Nanosheet structure have been investigated. Calculations of pure and Nanosheet structures are performed by using both GGA and LDA approximation and for doped samples calculations were performed by using GGA approximation. Calculations are done using Pseudopotentiol approach and extended plane wave and by Quantum Espresso package. In study of electronic structure of the samples, band structure, total and partial density of states were calculated. For study of optical properties, the dielectric function, refractive and extinction coefficients, reflectivity, absorption coefficient, optical conductivity and energy loss function were calculated. Investigation of the density of states of pure cadmium selenide shows that the area above the valence band (near the Fermi level) arise from hybridization of s and p states, of Cd atom and p state of Se atom. Conduction band minimum also arises from hybridization of s and p orbitals of Cd and Se atoms. Results of calculation show that doping cadmium selenide with Be and Zn dopants (that replace Cd atoms), increases the band gap of the samples. The bandgap also increases with increasing of dopand concentration. This phenomenon occurs because of Burstein-Moss effect. The calculated band structure of cadmium selenide indicates that this material in the form of nanosheet is also a direct band gap semiconductor. The obtained band gap is about 1 eV. The calculated density of states of the nanosheet show that the area above the valence band is mainly due to hybridization of s, p, d orbitals of Cd atoms and p orbitals of Se atoms. The conduction band minimum is also the result of hybridization of s, p states of Se and Cd atoms. The caculated imaginary part of the dielectric function shows that the absorption edge is shifted toward higher energies in both dopant atoms with increasing dopant concentration. Optical properties of CdSe nanosheets due to quantum confinement effect undergo many changes. Absorption edge of CdSe nanosheets displaced toward higher energies.

Keywords: Cadmium Selenide, Be, Zn doping, Nanosheet, Density Functional Theory, electronic structure, optical properties.



Faculty of Physics MSc thesis in Nano Physics

Theoretical Study of electronic and optical properties of pure and doped CdSe

By: Nowzar Soltani

Supervisor(s):

Dr. Morteza Izadifard

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

July 2016