



دانشکده فیزیک و مهندسی هستهای

پایاننامه کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد

مطالعه خواص الكتروني و اپتيكي كادميوم سولفيد

نگارنده: زهره حبیبی

اساتید راهنما : دکتر محمد ابراهیم قاضی دکتر مرتضی ایزدی فرد

شهريور ۱۳۹۷

تقديم به :

پدر، مادر، همسرم و اساتیدم که هر یک در مراحلی از تحصیل مشوق

یاری گرم بودند .

سپاسگزاری:

پروردگارا تو همان کلامی در سکوت سنگین زندگی ، تو همان عشقی که عشق را برای ما آفریدی ، وجود ما را با خودت یکی نمودی و چه درمانده است قلبی که با عشق تو همراه نباشد. سپاس و ستایش بیکران یگانه معبود عرفان راکه این فرصت را به بنده عطا نمود تا در دریای بیکران حکمتش غرق شده وبا تمام وجود بر عظمت و بزرگی اش صحه بگذارم.

از استاد راهنمای عزیز و بزرگوارم جناب آقای دکترمحمد ابراهیم قاضی واقای دکترمرتضی ایزدی فرد که در طی انجام این تحقیق از رهنمودهای دلسوزانه و ارزشمند ایشان برخوردار و همواره مورد لطف بی شائبه ایشان بودم قدردانی می نمایم وهمچنین از دیگر اساتید عزیز که با مشاوره خود در این تحقیق اینجانب را همراهی نمودند و زحمات بسیاری را برای این جانب کشیده اند کمال تشکر را دارم.

تعهد نامه

اینجانب زهره حبیبی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه ی مطالعه خواص الکترونی و اپتیکی کادمیوم سولفید تحت راهنمایی دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
 - در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ
 جا ارائه نشده است .
 - کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه
 صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن 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 اخلاقی رعایت شده است.

تاریخ ۱۳۹۷/۰۶/۱۹

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

در این کار خواص اپتیکی و الکترونی کادمیوم سولفید کپه ای با استفاده از نظریه تابعی چگالی بررسی شده است. محاسبات با استفاده از نرم افزار کوانتوم اسپرسو (Quantom espresso) و کمک شبه پتانسیل فوق نرم انجام شده اند. محاسبات با استفاده از دو تقریب LDA و GGA انجام گرفت. پس از بهینه سازی های لازم، چگالی حالات کلی و جزیی و ساختار نواری برای ترکیب محاسبه کردید. در بررسی خواص اپتیکی, گاف انرژی, تابع دی الکتریک, ضریب شکست, ضریب خاموشی, جذب, رسانندگی, تابع اند انرژی و طیف بازتابندگی بررسی شدند. بررسی نمودار چگالی حالت ها منه ان ان محاسبه همای از می انجام گرفت. محاسبه سازی های لازم، چگالی حالات کلی و جزیی و ساختار نواری برای ترکیب محاسبه بردید. در بررسی خواص اپتیکی, گاف انرژی, تابع دی الکتریک, ضریب شکست, ضریب خاموشی, جذب, رسانندگی, تابع اتلاف انرژی و طیف بازتابندگی بررسی شدند. بررسی نمودار چگالی حالت ها مغان داد که قسمت پایینی نوار رسانش (نزدیک تراز فرمی) از حالت های 8 و اتم کادمیوم و حاللت های لبه ای نوار ظرفیت از حالت های GGA ترم کرد تشکیل شده است. نتایج نشان داد که گاف نوار خروی است به تقریب LDA به مقدار تجربی نزدیک تر است.

کلمات کلیدی: نظریه تابعی چگالی, کادمیوم سولفید , خواص الکترونی و اپتیکی، کوانتوم اسپرسو، ضرایب اپتیکی

فهرست مطالب

عنوان
فصل اول تعاریف مقدماتی، معرفی کادمیوم سولفید(CdS)و مروری بر کارهای انجام شده
۱–۱ مقدمه
۱-۱-۱ خواص مواد نیمرسانا
۱ – ۱ – ۲ نوارهای انرژی
۱–۱–۳ نیم رساناهای گروه II-VI
۲-۱ کادمیوم سولفید(CdS)۷
۱-۲-۱ ساختار بلوری کادمیوم سولفید
۱ – ۳ کاربرد های کادمیوم سولفید
۹-۱ مروری بر کار های انجام شده بر روی کادمیوم سولفید۹
۱-۴-۱ کارهای تجربی
۱-۴-۲ کارهای نظری
۱-۵ خصوصیات اپتیکی جامدات
۱-۵-۱ مروری بر روابط اساسی پدیده های اپتیکی۱۶
۱–۵–۲ تابع دی الکتریک
۱-۵-۳ ضرایب شکست و خاموشی
۱–۵–۴ بازتابندگی
۱ –۵–۵ ضریب جذب
۱–۵–۶ تابع اتلاف انرژی
۱-۵-۷ رسانندگی اپتیکی
فصل دوم نظریه تابعی چگالی
۲-۱ نظریه تابعی چگالی
۲–۱–۱ سیستم بس ذره ای
۲-۱-۲ تقریب بورن-اپن هایمر
۲-۱-۲ تقريب الكترون مستقل
۲۵-۱-۴قضایای هوهنبرگ-کوهن
۲-۱-۵رهیافت کوهن-شم
۲-۱-۶روش های حل معادله تک ذره ای کوهن-شم

۲-۲نظریه ساختار نواری۲۷
۲-۲-۱ امواج تخت
۲-۲-۲ انرژی قطع
۲–۲–۳شبه پتانسیل
۲-۳ تقریب چگالی موضعی (LDA)
۲-۲ تقریب شیب تعمیم یافته(GGA)
۲-۵ معرفی نرم افزار مورد استفاده برای انجام محاسبات در این پایان نامه۳۱
۲–۵–۲ کد اسپرسو(pwscf)
۲-۵-۲ توانایی زیر برنامه های کوانتوم اسپرسو۳۲
۲–۵–۳ توانایی زیر برنامه ی pwscf
فصل سوم بررسی خواص الکترونی و اپتیکی کادمیوم سولفید حجمی
۳۴
۳-۲ بهینه سازی پارامتر های ورودی
۳۲-۲-۱ بهینه سازی انرژی قطع و نقاط K در منطقه اول بریلوئن۳۴
۳۵-۲-۲ محاسبه ثابت شبکه
۳-۳ محاسبه ساختار نواری۳
۳-۴چگالی حالت های جزئی و کلی۳
۳-۵ بررسی خواص اپتیکی نیمه رسانای کادمیوم سولفید۴۲
۳- ۵ - ۱ تابع دی الکتریک
۳-۵-۲ ضریب شکست و ضریب خاموشی
۳-۵-۳ ضریب جذب
۳- ۵ - ۴ اتلاف انرژی۴۸
۳- ۵- ۵ طیف باز تابندگی
۳-۵-۶ رسانندگی اپتیکی
۳-۶ نتیجه گیری
پيشنهادات
مراجع

فهرست شکل ها

شکل (۱-۱) تشکیل نوار انرژی برای شبکه بلور الماسی برای دو اتم سیلیکون که به هم نزدیک می شوند [۴]
شكل (١-٢) نمودار انرژى-تكانه، الف) نيم رسانا با كاف مستقيم و ب) نيم رسانا با كاف غير مستقيم [۶]
شکل (۱-۳) طرحواره ای از الف) ساختار ورتسایت ب) ساختار زینک بلند
شکل (۱-۴) نمودار چگالی حالت های جزئی و کلی کادمیوم سولفید [۲۹]
شکل (۱–۵) برخی از کمیت های اپتیکی محاسبه شده برای ترکیبات (CdX(X=CdS,CdSe,CdTe) [۲۹]
شکل (۱-۶) نمودار ساختار نواری ترکیب کادمیوم سولفید با سه درصد ناخالصی ۵۰،۲۵ و۷۵ [۳۶]
شکل (۱-۷) چگالی حالت های کلی(الف) و جزیی(ب) برای الیاژ Be _{0.25} Cd _{0.75} S [۳۰]
شکل (۱–۸) بخش موهومی تابع دی الکتریک محاسبه شده برای کادمیوم سولفید برای غلضت های ۲۵،۰۰.۲۵ . الایش یافته با بریلیم [۳۰].
شکل (۳-۱) بهینه سازی انرژی قطع برای کادمیوم سولفید خالص در تقریب GGA
شکل (۳-۲) بهینه سازی تعداد نقاط K برای کادمیوم سولفید در تقریب GGA
شکل (۳-۳) بهینه سازی ثابت شبکه برای ساختار کادمیوم سولفید با استفاده از تقریب االف)GGA ب) LDA (۳-۳ شکل
شکل (۳-۴) مسیر انتگرال گیری در منطقه اول بریلوئن برای ساختار زینک بلند
شکل(۳–۵) ساختار نواری کادمیوم سولفید محاسبه شده با استفاده از تقریب الف) LDA و ب) GGA.
شکل (۳-۶) چگالی حالت های کلی برای ساختار کادمیوم سولفید محاسبه شده با استفاده از تقریب های الف) GGA ب) LDA.
شکل (۳–۷) چگالی حالت های جزیی اتم کادمیوم در تقریب GGA
شکل (۳–۸) چگالی حالت های جزیی اتم گوگرد در تقریب GGA
شکل (۳-۹) بخش موهومی تابع دی الکتریک محاسبه شده با استفاده از تقریب :الف) LDA و ب) GGA
شکل(۳-۱۰) بخش حقیقی تابع دی الکتریک محاسبه شده با استفاده از تقریب: الف)GGA و ب) LDA شکل (۳-۳۰
شکل(۳–۱۱) نمودار ضریب شکست برای کادمیوم سولفید محاسبه شده با استفاده از تقریب های: الف) GGA ب)
۴۶LDA
شکل (۳-۱۲) نمودار ضریب خاموشی بر حسب انرژی برای کادمیوم سولفید محاسبه شده با استفاده از تقریب های:
الف) GGA و ب) LDA و ب
شکل (۳-۱۳) :نمودارهای ضریب جذب محاسبه شده بر حسب انرژی برای کادمیوم سولفید با استفاده از تقریب های: ۱۳۰۰ - ۲۵۵ - ۲۵۸
الف) UGA (ب UGA (الف

	شكل (۳-۱۴) تابع اتلاف انرژی الكترون محاسبه شده برای كادميوم سولفيد با استفاده از تقريب های: الف)GGA
۴٩	ب)LDA.
۵۱	شکل(۳–۱۵) طیف بازتابندگی محاسبه شده برای کادمیوم سولفید با استفاده از تقریب: الف) GGA ب) LDA
	شکل(۳-۱۶) نمودار های رسانندگی اپتیکی محاسبه شده برای کادمیوم سولفید با استفاده از تقریب: الف) GGA
۵۲	ب،LDA.

فهرست جدول ها

جدول (۱-۱) رسانندگی مواد (S/cm) [۲].
جدول (۱-۲) برخی از نیم رساناهای ترکیبی [۲].
جدول(۱–۳) ویژگی های ساختاری کادمیوم سفید در فاز مکعبی [۹]
جدول (۱-۴) پارامتر های ساختاری و مدول حجمی و مشتق آن برای ساختار زینک بلند ترکیبات CdTe،CdSe،CdS
و مقایسه با دیگر کارهای تئوری [۲۸]
جدول (۱-۵) مقادیر گاف نواری مستقیم بر حسب eV برای سه ترکیب CdTe ،CdSe ،CdS [۲۸]
جدول (۱-۶) مقادیر گاف نواری بر حسبeV برای ترکیب CdX و مقایسه با کارهای تئوری دیگران و مقادیر تجربی
۱۱
جدول(۳–۱) نتایج محاسبات پارامتر تعادلی شبکه کادمیوم سولفید خالص با استفاه از هر دو تقریب LDA و GGAو
مقایسه ان با مقادیر تجربی و تئوری۳۷
جدول (۳-۲) مقادیر گاف نواری محاسبه شده با استفاده از هر دو تقریب GGA و LDA و مقایسه ان با مقادیر تجربی و
تئورى.
جدول(۳-۳) مقادیر محاسبه شده ثابت دی الکتریک استاتیک و مقایسه با مقادیر نظری و تجربی
جدول (۳–۴) مقادیر محاسبه شده ضریب شکست استاتیک و مقایسه آن با مقادیر نظری و تجربی

فصل اول تعاریف مقدماتی، معرفی کادمیوم سولفید(CdS) و مروری بر کارهای انجام شده

بررسی رفتار الکترون ها در یک ماده بر پایه پیشرفت یافته های تئوری و روش های محاسباتی است که می تواند سیستم بر هم کنش کننده شامل تعداد بیشماری الکترون و هسته را مورد بحث قرار دهند. پایه و اساس این روش های محاسباتی شبیه سازی است و شبیه سازی خواص فیزیکی یک سیستم تنها با حل معادله ی بس ذره ای به روش مکانیک کوانتومی حاصل می شود[۱].

۱–۱–۱ خواص مواد نیمرسانا

نیم رساناها دارای رسانندگی بین عایق ها و رساناها هستند. جدول (۱-۱) میزان رسانندگی جامدات را نشان می دهد. رسانندگی یک نیم رسانا به طور کلی به دما، روشنایی، میدان مغناطیسی و مقدار دقیق ناخالصی اتم ها بستگی داشته و این ویژگی، نیمرساناها را به یکی از مهم ترین مواد برای کاربردهای اپتوالکترونیکی تبدیل کرده است.

جدول (۱-۱) رسانندگی مواد (S/cm) [۲].

^+ • ۱۰ تا ۱۰	رسانندگی خیلی کم (عایق)	نارسانا			
۱ تا ^{۰۸} ۱۰	رسانایی بالا	رسانا	مواد جامد		
^- ۱۰ تا ۱	رسانندگی بین رساناها و نارساناها	نيم رسانا			

خواص عمده مواد نیم رسانا عبارتند از [۳]:

الف) ضریب دمایی مقاومت منفی: در فلزات با افزایش دما رسانندگی فلز کم می شود اما در مواد نیم رسانا با افزایش دما رسانندگی نیز افزایش می یابد.

ب)توان ترمو الكتريك بالا نسبت به فلزات

ج) اثرات يكسوساز

د) حساسیت ویژه به نور یا ایجاد فوتوولتاییک یا تغییر در مقاومت

و) حساسیت به میدان مغناطیسی

از مواد نیم رسانا در ساخت دیود های نور گسیل^۱، سلول های خورشیدی، دیودهای لیزری، عملیات کلیدزنی و ساخت قطعات الکترونیکی دیگر می توان بهره برد.

نیم رساناهای ترکیبی از دو یا چند عنصر تشکیل می شوند (مانند GaAs). در جدول (۱-۲) بعضی از نیم رساناهای ترکیبی ارائه شده اند.

تركيب۵-۳	تركيب۶-۲	ترکيب ۶-۴
AlAs	CdS	PbS
AlSb	CdSe	РbТе
BN	CdTE	
GaAs	ZnS	
GsP	ZnSe	
GaSb	ZnTe	
InAs		
InP		
InSb		
	ترکیب۵-۳ AlAs AlSb BN GaAs GaAs GsP GaSb InAs InP InSb	تركيب تركيب CdS AlAs CdSe AlSb CdTE BN CdTE BN ZnS GaAs ZnSe GsP ZnTe GaSb InAs InP

جدول (۱-۲) برخی از نیم رساناهای ترکیبی [۲].

در شبکه بلور در هر اتم، هسته با بار مثبت توسط الکترون های مداری با بار منفی احاطه شده است. اگر اتم ها تنگاتنگ هم چیده شوند، مدار الکترون های اولیه ی خارجی روی هم می افتند تا نیروهای بین اتمی قدرتمندتری به وجود آورند. خارجی ترین الکترون ها، به نام الکترون های ظرفیت، در تعیین خواص الکتریکی جامد بسیار اهمیت دارند. در مواد رسانای فلزی، الکترون های ظرفیت در میان تمام اتم های موجود در جامد مشترک اند و در رسانش شرکت می کنند. در مواد نارسانا تقریباً تمام الکترون های ظرفیت قویاً در قید اتم های تشکیل دهنده هستند و در رسانش جریان شرکت نمی کنند.

¹ Light emitting diode

پیوند کووالانسی بین اتم های یک نوع عنصر و یا بین اتم های عناصر متفاوت که دارای پیکربندی یکسانی در پوسته خارجی هستند اتفاق می افتد و دو الکترون بیشتر وقت خود را در فاصله میان دو هسته می گذرانند. نیروی جاذبه هر دو هسته بر الکترونها، دو اتم را به یکدیگر می چسباند. در شبکه زینک بلند^۱ نظیر GaAs یا CdS قسمت اعظم نیروی پیوندی از پیوند کووالانسی ناشی می شود.

در دمای پایین، الکترون ها در شبکه چهاروجهی مربوط به خودشان محدود می شوند در نتیجه برای رسانش مناسب نیستند. در دمای بالاتر، ارتعاشات گرمایی ممکن است پیوندهای کووالانسی را بشکند. وقتی پیوندی شکسته می شود یک الکترون از پیوند خارج می شود که می تواند در جریان رسانش شرکت کند بنابراین نیم رسانا در دمای پایین نظیر عایق و در دمای بالا نظیر رسانا رفتار می کند. در این حالت در پیوند کووالانسی کمبود یک الکترون از پیوند خارج می شود که می تواند در جریان رسانش شرکت کند بنابراین نیم رسانا در دمای پایین نظیر عایق و در دمای بالا نظیر رسانا رفتار می کند. در این حالت در پیوند کووالانسی کمبود یک الکترون ایجاد می شود که این کمبود می تواند با یکی از این حالت در پیوند کووالانسی کمبود یک الکترون ایجاد می شود که این کمبود می تواند با یکی از این حالت در پیوند کووالانسی کمبود یک الکترون ایجاد می شود که این کمبود از محلی به محل دیگر می شود. این کمبود الکترون های همسایه پر شود که این روند منجر به سوق محل کمبود از محلی به محل دیگر می شود. این کمبود الکترون به صورت یک ذره غیر واقعی شبیه به الکترون، به نام حفره⁷ در نظر گرفته می شود که بار مثبت حمل می کند و تحت نفوذ میدان الکتریکی اعمال شده در راستای مخالف حرکت شود. الکترون، حرکت می کند.

۱-۱-۲ نوارهای انرژی

حفره یا الکترونی که در یک پیوند کووالانسی گیر نیفتاده باشد (الکترون رسانش) نسبتاً آزاد است که مشابه الکترون در خلأ، درون نیم رسانا حرکت کند. با این وجود الکترون یا حفره تحت تاثیر پتانسیل تناوبی مغزه های اتمی باردار (مغزه های یونی) قرار دارد در نتیجه جرم مؤثر یک الکترون رسانش با جرم الکترون آزاد در خلا متفاوت است. بر خلاف الکترون در خلا، الکترون در جامد فقط می تواند مقادیر محدودی از انرژی را بپذیرد. برای یک اتم منفرد، الکترون های اتم دارای ترازهای انرژی مجزا هستند. در یک جسم جامد به جای یک اتم، با مجموعهای از اتمهای نزدیک به هم سر و کار داریم و

¹ Zinc-belend

² Hole

تعداد بسیار زیادی الکترون هستند که تحت تاثیر نیروهای حاصل از تمام هسته های مثبت قرار دارند. ترازهای انرژی الکترونها در جسم جامد، مانند ترازهای انرژی الکترونها در یک اتم، مقدار انرژی ویژه ای دارند. ترازهای انرژی الکترونها در جسم جامد، مانند ترازهای انرژی الکترونها در یک اتم، دارای مقادیر گسسته ای هستند و مهمتر از همه اینکه ترازهای انرژی الکترونها در جسم جامد، نوارهای مشخصی را تشکیل میدهند. هر نوار انرژی شامل تعداد بسیار زیادی ترازهای گسسته است که از نظر مقدار انرژی بسیار به هم نزدیکاند. تفاوت انرژی برخی نوارها بسیار زیاد است. یعنی بین آخرین تراز انرژی نوار پایین با اولین تراز انرژی نوار بالا، اختلاف انرژی زیادی وجود دارد. در این فاصله هیچ تراز انرژی وجود ندارد، یعنی الکترونها در این فاصله نمیتوانند قرار بگیرند. این ناحیه را ناحیه ی ممنوع یا گاف انرژی میگوییم. شکل (۱–۱) نمودار ترسیمی تشکیل بلور شبکه الماسی از اتم های مجزای SI را نشان می دهد.



شکل (۱-۱) تشکیل نوار انرژی برای شبکه بلور الماسی برای دو اتم سیلیکون که به هم نزدیک می شوند [۴]. هر نوار انرژی مجاز شامل تعداد محدودی حالت است که می توانند تعداد معینی الکترون را در خود جای دهند. در نیم رسانا الکترون های ظرفیت گرد هم می آیند تا نواری از ترازهای انرژی موسوم به نوار ظرفیت را اشغال کنند. نوار ترازهای انرژی مجاز بعدی موسوم به نوار رسانش به اندازه گاف ممنوع (E_g) انرژی از نوار قبلی فاصله دارد. در شکل (۱–۲) نمودارهای نوار انرژی برای دو نیم رسانای با گاف انرژی مستقیم و گاف انرژی غیر مستقیم نشان داده شده است که در آن انرژی برحسب تکانه خطی بلوری رسم شده است. در مواد با گاف غیر مستقیم وقتی الکترون گذاری از نوار ظرفیت به نوار رسانش انجام می دهد، نه تنها تغییر انرژی بلکه تغییری در تکانه ی بلور نیز لازم است. اما در مواد با گاف مستقیم گذار از نوار ظرفیت به نوار رسانش احتیاجی به تغییر تکانه بلوری الکترون ندارد.



شكل (١-٢) نمودار انرژى-تكانه، الف) نيم رسانا با كاف مستقيم و ب) نيم رسانا با كاف غير مستقيم [۶].

II- VI نیم رساناهای گروه II- VI

ترکیبات نیم رسانای گروه II- VI از ترکیب اتم های گروه IIB با اتم های گروه VIAجدول تناوبی حاصل می شوند . این نیم رسانا ها نقطه ذوب بالایی دارند و به دلیل یونیزاسیون بالا ، زمانی که آنها را تا نقطه ی ذوبشان حرارت دهیم پدیده فوق گرمایی ⁽ رخ می دهد . متاسفانه به دلیل فشار بالا در نقطه ی ذوب، رشد بلور های حجمی از فاز مذاب مشکل است ، اما از سوی دیگر رشد بلورهای حجمی از فاز بخار لایه های نازک آنها آسان است [۷]. ترکیبات نیمه رسانای گروه II- VI معمولا در

¹ Over heating

دو فاز زینک بلند و ورتسایت^۱ متبلور می شوند و در دمای اتاق معمولا یکی از این فاز ها پایدار تر است[۸]. شکل (۱–۳) طرح واره ای از ساختار ورتسایت و زنیک بلند را نشان می دهد. این ترکیبات دارای گاف نواری مستقیم و ضریب جذب و گسیل بالایی هستند.

از جمله نیمه رسانا های گروه II- VI می توان به ترکیبات ZnO ،ZnS، ZnSe ،CdSe ، CdS.



شكل(۱-۳) طرحواره اى از الف) ساختار ورتسايت ب) ساختار زينك بلند.

(CdS) کادمیوم سولفید (CdS)

۱-۲-۱ ساختار بلوری کادمیوم سولفید

بلور کادمیوم سولفید دارای ساختارزینک بلند است. یعنی اتم های کادمیوم روی یک شبکه مکعبی مرکز وجوه پر^۲ و اتم های گوگرد روی شبکه دیگر fcc قرار گرفته اند. ساختار ورتسایت^۳ ، مرکب از دو شبکه شش گوش تنگ پکیده^۴ در هم رفته است که یک شبکه نسبت به دیگری به اندازه ⁺ در راستای محور C بالا رفته و ۶۰ درجه حول این محور چرخیده است. یک نوع اتم روی یک شبکه شش گوشی و اتم دیگر روی شبکه دیگر قرار می گیرد. کادمیوم سولفید با این ساختار نیز یافت می شود.

³ wurtzite

¹ wurtzite

² fcc

⁴ close-packed

در این پایان نامه فقط ساختار زینک بلند مورد مطالعه قرار گرفته است. برخی از خصوصیات ساختاری کادمیوم سفید در فاز مکعبی در جدول (۱–۳) آمده است .

گروه فضایی	F43m
ثابت شبکه (A)	a=b=c=۵۸۳pm [۱۰]
چگالی جرمی (g/cm ³)	۴/۸۵۵
جرم مولی (g/mol)	144/30
طول پیوند Cd-s(pm)	۲۵۲/۴ [۱۰]

جدول(۱-۳) ویژگی های ساختاری کادمیوم سفید در فاز مکعبی [۹].

گاف نواری کادمیوم سولفید در ساختار زینک بلند در دمای اتاق ۲/۵۸ eV میباشد[۱۱].

خواص الکتریکی کادمیوم سولفید تا حد زیادی به پارامترهای ساخت بستگی دارد. به عنوان مثال مقاومت لایه های کادمیوم سولفید تهیه شده از طریق تبخیر حرارتی در خلا تابعی از ضخامت اولیه و آهنگ لایه نشانی میباشد. در لایه های ضخیم ۱۰ تا ۴۰ میکرون از CdS، که برای سلول های فوتوولتاییک استفاده می شود. مقاومت ویژه بین ۱ تا ۱۰۰ اهم-سانتی متر می باشد. درلایه های نازک کادمیوم سولفید معمولا فاز ورتسایت غالب است. حضور فاز مکعبی قویاً تابع دما می باشد .هم باشد .هم باشد .هم باشد .مرا

۱–۳ کاربرد های کادمیوم سولفید

کادمیوم سولفید به عنوان یک نیم رسانا دارای کاربرد های گسترده ای می باشد. از آن جمله :

فوتوسل ها، تقویت کننده های نوری، ترانزیستورهای لایه نازک، دیودهای لایه نازک، مشددهای تصویری، مشددهای آکوستیکی، تقویت کننده های فراصوتی پیزو الکتریک، باتری های خورشیدی، ساخت لیزر، چشمهای الکترونیکی و قطعات عکس برداری دیگر اشاره نمود. این گستره وسیع کاربردی سبب شده است که تحقیقات بسیاری در جهت بررسی خواص ساختاری و الکترواپتیکی و به طور کلی خواص فیزیکی این ماده صورت گیرد. همچنین کادمیوم سولفید به لحاظ ویژگی های فیزیکی مانند توان تراگسیلی بالا ، شفافیت بالا و طول پخش زیاد مورد مطالعه گسترده قرار گرفته است [۱۴– ۱۲] . نتایج گزارش شده از نانوسیم های ساخته شده از CdS بسیار جالب و قابل توجه هستند [۱۶، ۱۵]. بطور مثال، نانوخوشه های کادمیم سولفید بهمراه حالت کپه ای آن می توانند دیودهایی با بازدهی بسیار بالا تشکیل دهند[۱۷]. نانومیله های کادمیم سولفید درساختمان سلول های خورشیدی نسل جدید، بکاررفته و درافزایش بازده این سلول ها نقش عمده ای دارند[۱۸، ۱۹] همچنین ترکیب های میکرو/ نانو (مانندلایه های نازک از نانوساختارهای گل مانند) کادمیم سولفید در ساخت سلول های فوتوالکتروشیمیایی با بازدهی بالا بکار

۱-۴ مروری بر کار های انجام شده بر روی کادمیوم سولفید

۱-۴-۱ کارهای تجربی

با توجه به موضوع این پایان نامه و پژوهش های فراوانی که پیرامون رشد این لایه ها با روش رسوب در حمام شیمیایی انجام گرفته است [۲۱،۲۲،۲۳،۲۴]. گروه مولکیا و همکارانش^۱ [۲۵]، خواص فیزیکی لایه های نازک سولفید کادمیوم را با روش رسوب در حمام شیمیایی بررسی کردند.گروه کریمی و همکاران^۲ [۲۶]، اثر PH محلول حمام شیمیایی بر خواص فیزیکی لایه های کادمیوم سولفید رشد یافته به روش رسوب در حمام شیمیایی را مورد بررسی قرار دادند. دانگره و همکاران^۳نیز لایه های نانو ساختار کادمیوم سولفید را به روش رسوب در حمام شیمیایی بر روی زیر لایه ای از جنس پلیمر پلاستیکی با ساختار بلورین شش گوشی رشد دادند[۲۰].گزارش های دیگری مبتنی بر حک نمونه

¹ Moualkia et al.

² Karimi, M., et al.

³ Dongre et al.

همکاران^۱ با حک نمونه های کادمیوم سولفید در اتیلن ادیامین، توانستند ساختار های میله ای بهم پیچیده را از نانو ذرات کروی شکل این ماده بدست آورند[۲۷].

۱-۴-۲ کارهای نظری

اوئندادجی و همکارانش^۲ خواص اپتیکی – الکترونی و گرمایی ترکیبات CdTe ، CdSe ، CdS و با تقریب CdSe ، CdS مورد مطالعه قرار استفاده از کد محاسباتی Wien2k و به روش FP – LAPW و با تقریب GGA مورد مطالعه قرار دادند . در روش LAPW – FP توابع موج و پتانسیل بر روی توابع کروی هارمونیک بسط داده شدند[۲۸]. پارامتر هایی نظیر ثابت شبکه و مدول حجمی و مشتق آن در این کار محاسبه شدند که نتایج آن در جدول (۱–۴) گزارش شده است.

	Present we	ork		Other theoretical works		
	GGA	LDA	Expt			
CdS						
a (Å)	5.95	5.77	5.82	5.94		
B (GPa)	56.84	68.75	62			
B'	3.98	4.70				
CdSe						
a (Å)	6.216	6.017	6.05	6.21		
B (GPa)	45.16	58.68	53			
B'	4.58	5.12				
CdTe						
a (Å)	6.631	6.421	6.48	6.62		
B (GPa)	33.79	46.68	39	44.5		
B'	5.14	5.26		4.86		

جدول (۱-۴) پارامتر های ساختاری و مدول حجمی و مشتق آن برای ساختار زینک بلند ترکیبات CdTe،CdSe،CdS و مقایسه با دیگر کارهای تئوری [۲۸].

در جدول (۱-۵) نیز مقادیر گاف نواری بدست آمده برای سه ترکیب CdTe، CdSe، CdS آمده است . نتایج جدول (۱-۵) نشان می دهد که تقریب GGA مقدار گاف نواری را برای هر سه ترکیب کمتر از مقدار تجربی تخمین می زند.

¹ Chen et al.

² Ouendadji et al.

	Present work		Other calculati	ons
	GGA	Expt		
CdS	0.999	2.55	1.11	1.34
CdSe CdTe	0.475 0.588	1.90 1.92	0.48 0.62	0.73 0.88

جدول (۱-۵) مقادیر گاف نواری مستقیم بر حسب eV برای سه ترکیب CdTe ،CdSe ،CdS. [۲۸].

در مقاله ای دیگر ژئو^۱ و همکارانش خواص اپتیکی و الکترونی ساختار حجمی زینک بلند را برای سه ترکیب (X= S ، Se، Te) CdX مورد بررسی قرار دادند [۲۹]. در این کار محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل امواج تخت (PP-Pw) و با دو تقریب GGA, LDA و توابع هیبریدی -SX LDA/B3LYP انجام شده است. نتایج مطالعات نشان می دهد که استفاده از توابع هیبریدی نتایج مربوط به تقریب های LDA/B3L, GGA را به طور قابل ملاحظه ای بهبود می بخشد. در جدول (۱-۷) مقادیر محاسبه شده برای گاف نواری با تقریب های مختلف گزارش شده است که مشاهده می شود بهترین و نزدیک ترین مقدار به مقادیر گاف نواری تجربی را توابع (۲۹]. دهند [۲۹].

جدول (۱-۶) مقادیر گاف نواری بر حسب eV برای ترکیب CdX و مقایسه با کارهای تئوری دیگران و مقادیر تجربی [۲۹].

Compound This work				Other calc.				Expt.			
		GGA	LDA	sX-LDA	B3LYP	GGA	DVM	OLCAO	EV-GGA	GW	
CdS	G-X G-G G-L	3.684 1.085 2.955	3.340 0.970 2.828	4.014 1.692 3.717	4.673 2.488 4.487	0.95	2.61	4.72 2.51 4.30	1.22	5.08 2.83 4.82	2.55
CdSe	G-X G-G G-L	3.356 0.575 2.421	2.927 0.374 2.193	3.553 1.491 3.167	4.206 2.092 3.909	0.50	2.65		0.72	4.37 2.01 3.87	1.90
CdTe	G-X G-G G-L	2.637 0.546 1.734	2.441 0.568 1.659	2.842 1.616 2.257	3.613 2.440 3.223	0.60	1.35	2.88 1.60 2.36	1.32	3.46 1.76 2.84	1.61

به منظور تعیین سهم اصلی اوربیتال ها در ساختار نواری ،چگالی حالت های جزئی و کلی (TDOS,PDOS) ترکیبات نیز مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۱-۴) نشان داده

¹ Guo et al.

شده است. این محاسبات نشان داد که سهم عمده در نوار ظرفیت مربوط به اوربیتال 4d کادمیوم و اوربیتال p کادمیوم و اوربیتال p اتم های دیگر است.



شکل (۱-۴) نمودار چگالی حالت های جزئی و کلی کادمیوم سولفید [۲۹].

CdX(X=S.Se.Te) تعدادی از طیف های اپتیکی محاسبه شده برای سه ترکیب (-4) تعدادی از طیف های اپتیکی محاسبه شده برای سه ترکیب (-4) تعدادی از شان داده شده است . شکل ($e_1 e_2 e_3$) تابع دی الکتریک شامل بخش موهومی (w) $_2$ 9 و بخش نشان داده شده است . شکل ($e_1(w)$) $e_2(w)$ تعلق (w) $_1$ 9 را برای این سه ترکیب نشان می دهد. در نمودار قسمت موهومی(w) $_2$ 9 اولین نقطه ی بحرانی برای سه ترکیب CdSe, CdSe, CdTe به ترتیب در موقعیت های انرژی ۸/۱/۸/۱ و 1/9۸/۱/۵۸ الکترون ولت قرار دارند که این نقاط نشان دهنده آستانه ی گذار های اپتیکی مستقیم بین الکترون ولت قرار دارند که این نقاط نشان دهنده آستانه ی گذار های اپتیکی مستقیم بین می بیشینه نوار ظرفیت و کمینه ی نوار رسانش⁷ می باشند. در نمودار قسمت حقیقی تابع دی الکتریک میم در (w) $_1$ 9، مقدار (0) $_1$ 9 پاسخ دی الکتریک در میدان الکتریکی استاتیک است که مقداری مهم در محاسبات اپتیکی است. مقدار (0) $_1$ 9 برای ترکیب ۲dS کم و ۲dS کم و با مقدار تجربی آن ۲/۵

در شکل (۲-۵–۵) طیف بازتابندگی(R(*w* نشان داده شده است. بررسی این شکل نشان می دهد که در انرژی های پایین بازتابندگی کم و در انرژی های بالا بازتابندگی زیاد می شود بیشینه بازتابندگی

¹ Valence Band Maximom(VBM)

² Conduction Band minimum(CBM)

برای CdS در محدوده ی ۱۰ تا ۱۲ الکترون ولت رخ داده است که در محدوده ی طیف فرابنفش قرار می گیرد.

شکل ($L(\omega)$ تابع اتلاف انرژی الکترون را نشان می دهد . تابع اتلاف انرژی (ω) L فاکتور مهمی برای توضیح اتلاف انرژی الکترون ها حین گذار می باشد. قله های نمایان شده در طیف (ω) مربوط به نوسانات پلاسما می باشند که با ω_p نمایش داده می شود . با توجه به شکل، بیشینه ($L(\omega)$ برای CdS در حدود انرژی V/۶ eVرخ می دهد.

در شکل (e-۱-۵) نمودار رسانندگی اپتیکی این ترکیبات نشان داده شده است. رسانندگی اپتیکی از اعمال انرژی میدان در حدود ۲/۸ eV شروع می شود. در این کار بیشینه مقدار رسانندگی برای ۹/۳ eV، CdS

همچنین می دانیم که داشتن ضریب شکست یک ماده اپتیکی برای کاربرد آنها در قطعات اپتیکی مانند موجبرها مهم هستند [۲۹]. نمودار ضریب شکست نمونه ها در شکل (f–۱–۵) نشان داده شده است . تمامی قله های ظاهر شده در طیف ضریب شکست، مربوط به قله های ظاهر شده در نمودار موهومی تابع دی الکتریک است . در انرژی های پایین ضریب شکست برای ترکیبات (CdX(X=S,Se,Te).



شکل (۱-۵) برخی از کمیت های اپتیکی محاسبه شده برای ترکیبات (CdS,CdSe,CdTe) الایش یافته در مقاله ای دیگر گروه نور ^۱ خواص الکترونی و اپتیکی ترکیبات CdS ,CdSe ,CdTe آلایش یافته با Be را مورد مطالعه قرار دادند [۳۰]. این محاسبات با استفاده از روش FP-LAPW+lo (امواج تخت تقویت شده خطی پتانسیل به علاوه اوربیتال های موضعی) انجام شده است . مقدار آلایش در هر سه ترکیب ۰، ۲۵، ۵۰، ۵۰ درصد بوده است. نتایج این کار نشان داد که گاف نواری با افزایش غلظت ناخالصی ، افزایش می یابد[۳۰]. شکل (۱-۶) گاف نواری محاسبه شده با استفاده از تقریب EV-GGA را برای ترکیب 2dS با سه درصد ناخالصی نشان می دهد. مقدار گاف نواری محاسبه شده برای غلظت های ۸۵/۵، ۱/۵۰ به ترتیب برابر با SP-GGA است . مقدار گاف نواری محاسبه



شکل (۱-۶) نمودار ساختار نواری ترکیب کادمیوم سولفید با سه درصد ناخالصی ۲۵،۵۰ و ۷۵ [۳۶]. در این کار چگالی حالت های جزئی آلیاژ Be_{0.25}Cd_{0.75}S محاسبه گردیده که نتایج آن در شکل (۱-۷) نشان داده شده است . هر یک از نمودار ها نشان دهنده ی سه تراز s,p,d می باشند. هم چنین الکترون های s,p در گوگرد الکترونهای ظرفیت هستند و باقی الکترون ها بخشی ازمغزه هستند. ساختار الکترونی جامدات گذارهای اپتیکی درون نواری و بین نواری مختلف را مجاز می داند. مولفه های تابع دی الکتریک مختلط می تواند برای شناسایی این گذارها مفید باشد. معمولاً در نیم رسانا تنها گذارهای بین نواری مستقیم و غیر مستقیم به حساب آورده می شوند و گذارهای درون نواری نادیده گرفته می شوند [۳۰].



شکل (۱-۷) چگالی حالت های کلی(الف) و جزیی(ب) برای الیاژ Be_{0.25}Cd_{0.75}S [۳۰].

شکل (۱–۸) نشان دهنده ی بخش موهومی تابع دی الکتریک کادمیوم سولفید در سه غلظت ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۵آلایش یافته با بریلیم است. درمیان گذارهای بین نواری مستقیم و غیر مستقیم مربوط به تابع دی الکتریک، بخش غیر مستقیم که شامل پراکندگی فونون ها است به دلیل سهم کوچک در تابع دی الکتریک نادیده گرفته می شوند [۳۰].



شکل (۱–۸) بخش موهومی تابع دی الکتریک محاسبه شده برای کادمیوم سولفید برای غلضت های ۲۵،۰۰.۵۰، ۲۵،۰۰.۷۰ الایش یافته با بریلیم [۳۰].

مطالعات تجربی نیز در زمینه ساختار های نانویی کادمیوم سولفید نیز انجام گرفته است. به عنوان مثال گروه لی^۱ نانو سیم های کادمیوم سولفید را در قالب های آلومینیوم اکسید رشد و بررسی کردند[۳۱]. کرمی و همکاران ^۲ با روش الکترو شیمیایی با استفاده از جریان پالسی نانو فیبرهای کادمیوم سولفید را مطالعه کرده اند[۳۲].

۱–۵ خصوصیات اپتیکی جامدات

۱-۵-۱ مروری بر روابط اساسی پدیده های اپتیکی

پارامترهایی نظیر ثابت دی الکتریک و رسانندگی توصیف کننده ی میزان قطبش محیط و جریان حامل بار در حضور میدان خارجی می باشند . ثابت های اپتیکی نظیر ضریب شکست (n) ، ضریب

¹ Li, Y., et al.,

² Karami, H. and A. Kaboli

خاموشی (K) برای توصیف انتشار و پاشندگی امواج الکترومغناطیسی در ماده به کار می روند. ضریب شکست ماده به عنوان تابع پاسخ ماده با رابطه ی زیر داده می شود:

$$\widehat{N} = n + ik = (\varepsilon_1 \mu_1 + i \frac{4\pi \mu_1 \varepsilon_1}{\omega})^{1/2} = (\widehat{\varepsilon} \mu_1)^{1/2} esu$$
(1-1)

روابط پاشندگی که بخش های حقیقی و موهومی رسانندگی مختلط را به هم ارتباط می دهند عبارتند از [۳۳,۳۴]:

$$\delta_1(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \sigma_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$
(Y-1)

$$\delta_2(\omega) = \frac{-2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\sigma_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{(Y-1)}$$

روابط کرامرز-کرونیک ⁽ برای دو مولفه از تابع دی الکتریک به صورت زیر داده می شود [۳۵]: $\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega \tilde{\varepsilon}_2(\omega) d\omega}{\omega^2 - \omega^2}$ (۴-۱)

$$\varepsilon_{2}(\omega) = \frac{-2}{\omega\pi} P \int_{0}^{\infty} \frac{\omega^{2} [\varepsilon(\omega^{2}) - 1]}{\omega^{2} - \omega^{2}} d\omega^{2} \qquad (\Delta - 1)$$

رفتار الکتریکی هر ماده با تابع دیالکتریک آن مشخص می شود که معادله آن به صورت زیر می باشد [۳۶]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{9-1}$$

که در آن $\mathcal{E}_1(\omega)$ بخش حقیقی و $\mathcal{E}_2(\omega)$ بخش موهومی تابع دی الکتریک است. بخش موهومی از عناصر ماتریسی تکانه مرتبط با حالت های الکترونی اشغال شده و اشغال نشده قابل محاسبه است و بخش حقیقی نیز از تبدیل کرامرز-کرونیک بدست می آید.

¹ Cramerz-Chronic

تابع دی الکتریک برای توصیف پاسخ بلور به میدان الکترومغناطیس به کار برده می شود و به ساختار نواری الکترونی بلور بستگی دارد .تابع دی الکتریک دارای دو سهم گذار بین نواری و درون نواری می باشد. بخش موهومی تابع دی الکتریک با در نظر گرفتن همه ی گذارهای ممکن از حالت های اشغال شده به حالت های اشغال نشده در سهم درون نواری محاسبه می شود. هم چنین بخش موهومی تابع دی الکتریک $(\omega)_{23}$ اختلال وابسته به زمان برای حالت های الکترونی در وضعیت پایه می باشد. به دی الکتریک (س) جان که می شود. می می تابع می باشد. به دی الکتریک (س) در می این این مان برای حالت مان الکترونی در وضعیت دایه می باشد. به دایل فاز مکعبی ساختار کادمیوم سولفید تانسور دی الکتریک این ماده قطری و همگن است.

 $k(\omega)$ چگونگی انتشار و گسیل امواج الکترومغناطیسی به ضریب شکست (ω) وضریب خاموشی $k(\omega)$ بستگی دارد. بخش حقیقی ضریب شکست نشان دهنده ی میزان انتشار موج و بخش موهومی آن (ضریب خاموشی) گویای پاشندگی امواج و معیاری از جذب امواج الکترومغناطیس می باشد. قسمت های حقیقی (n) و موهومی (k) ضریب شکست با رابطه های زیر داده می شوند[۳۶]:

$$n(\omega) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \sqrt{\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)}}$$
(Y-1)

$$k(\omega) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)}}$$
(A-1)

ضریب خاموشی کوچک به معنای عبور راحت تر امواج از درون محیط و ضریب خاموشی بزرگ به معنای نفوذ سخت امواج به درون محیط است. مقدار ضریب شکست در انرژی صفر ضریب شکست استاتیک^۳ نامیده می شود. نمودار ضریب شکست بر حسب انرژی فوتون، همان نمودار پاشندگی^¹ است. در مواردی که ضریب شکست با افزایش انرژی زیاد می شود ماده شفاف است و در مواردی که ضریب شکست با افزایش انرژی کم می شود جذب اتفاق می افتد.

Refractive index

[°] Extinction coffiecient

[°] Static Refractive index

¹ Dispersion

۱-۵-۴ باز تابندگی

ضریب بازتاب $(\omega) R(\omega) R(\omega)$ یک تابع مختلط است که در سطح بلور به صورت نسبت میدان الکتریکی بازتابیده (E(ref)) به میدان الکتریکی فرودی(E(inc)) تعریف شده و با رابطه ی زیر داده شده می شود $[\pi \gamma]$:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \tag{9-1}$$

اندازه گیری ضریب بازتاب نور تحت تابش عمودی بر روی یک ساختار عمودی می تواند اطلاعات $k(\omega)$ خاصی را در مورد آن سیستم در اختیار ما قرار دهد. ضریب شکست $n(\omega)$ و ضریب خاموشی $k(\omega)$ طبق رابطه ی زیر به ضریب بازتاب $R(\omega)$ مربوط می شوند[۳۷]:

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$
(1.-1)
 $\delta - \delta - 1$

$$I(\omega) = \sqrt{2} \frac{\omega}{c} \left[(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}$$
(11-1)

1-۵-۶ تابع اتلاف انرژی۳

تابع اتلاف انرژی الکترون عاملی مهم برای توضیح اتلاف انرژی الکترونی هر ماده است. قله های مشاهده شده در طیف اتلاف مشخصه های مربوط به نوسان های پلاسما هستند. رابطه تابع اتلاف انرژی با قسمت های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک به صورت زیر است [۳۸]:

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}$$
(1)(-1)

Reflectivity

^{*} Absorption

[°] Energy Loss Function

در فرکانس های پایین خصوصیات اپتیکی نیمرساناها یک رفتار شبه فلزی نشان می دهند، در حالیکه در فرکانس های بالا خصوصیات اپتیکی آنها مشابه عایق است. فرکانس پلاسما، فرکانس نوسان دسته جمعی گاز الکترونی و فرکانس آستانه بین انتشار امواج درون ماده و انعکاس قوی از سطح آن می باشد.

۱-۵-۷ رسانندگی ٔ اپتیکی

رسانندگی اپتیکی مربوط به گذارهای بین نواری است که با معادله ی زیر داده می شود [۳۹]: $\sigma(\omega) = \left(\frac{i\omega}{4\pi}\right) (1 - \varepsilon_2(\omega_2))$ (۱۳-۱) یک فوتون می تواند الکترون را از حالت اشغال شده در نوار ظرفیت به حالت اشغال نشده در نوار رسانش برانگیخته کند. به این گذار بین نواری رسانندگی اپتیکی و به جذب فوتون توسط الکترون ها جذب بین نواری گفته می شود. در نمودار رسانندگی بیشترین میزان جریان رسانشی الکترون ها زمانی است که شاهد حضور قله ها هستیم.

[`] Conductivity

۲-۱-نظریه تابعی چگالی

معرفی نظریه تابعی چگالی(DFT) برای حل مسائل بس ذره ای کوانتومی شامل مولکول ها و جامدات در حالت پایه دستگاه به کار می رود. دو نظریه اصلی مورد استفاده برای توصیف اکثر قریب به اتفاق سیستم های فیزیکی، نظریه های کلاسیک و مکانیک کوانتومی می باشد. اما محدودیت اصلی که مواجه هستیم این است که تنها مساله های تک ذره ای و دو ذره ای در این چارچوب ها دارای حل دقیقی هستند بنابراین برای بررسی سیستم های با بیش از دو ذره در حالت کلی بایستی از نظریه ها و تقریب های توسعه یافته و روش های محاسباتی استفاده کرد. راه حل های متعددی و مختلفی برای توصیف محاسباتی سیستم های با بیش از دو ذره در حالت کلی بایستی از نظریه ها و تقریب های توسعه یافته و روش های محاسباتی استفاده کرد. راه حل های متعددی و مختلفی برای توصیف محاسباتی سیستم های بس ذره ای وجود دارند که هر یک با توجه به مسائل و خواص مورد مطالعه, از تقریب ها و مدل های نظری استفاده می کند. یکی ازمهمترین و اساسی ترین نظریه ها برای بررسی بسیاری از سیستم های بس ذره ای مانند مولکول ها و بلورها نظریه تابعی چگالی است. استفاده از این نظریه به همراه رهیافت کوهن-شم ^۱ منجر به یک توصیف تک ذره ای از سیستم بس ذره ای می شود[۴۰].

۲-۱-۱ سیستم بس ذره ای

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

$$H = \sum_{i} \frac{-\hbar^{2}}{2m} \nabla i^{2} + \sum_{I} \frac{-\hbar^{2}}{2M_{I}} \nabla_{I}^{2} - \sum_{I,i} \frac{Z_{I}}{|r_{i}-R_{I}|} e^{2} + \sum_{i,j} \frac{e^{2}}{|r_{i}-r_{j}|} + \sum_{I,J} Z_{I} Z_{J} \frac{e^{2}}{|R_{I}-R_{j}|}$$
(1-7)

[`] Kohn-Sham Theory

در این رابطه m و M_i ه ترتیب معرف جرم الکترون و یون, R_I و r_i به ترتیب مکان یون I ام و الکترون i ام می باشد. جمله های طرف راست رابطه ی بالا به ترتیب توصیف کننده انرژی جنبشی الکترون ها و یون ها و برهمکنش های الکترون-یون, الکترون⊣لکترون و یون –یون هستند[۴۱].

۲−۱−۲ تقریب بورن⊣پن هایمر ′

هامیلتونی که در بالا ارائه شد، همزمان دینامیک الکترون ها و یون ها را توصیف می کند. برای ساده کردن و حل آن میتوان از این نکته استفاده کرد که چون جرم نوعی یون ها خیلی سنگین تر از الکترون هاست (حدود ۲۰۰۰ برابر)، بنابر این تنها جمله کوچک در عبارت بالا, ضریب $\frac{1}{M_{\rm I}}$ در جمله ی دوم را می توان بسر از این یک جمله ی اختلالی در نظر گرفت و کل هامیلتونی را برحسب آن بسط داد[۲7]:

$$H = \sum_{i} \frac{-\hbar^{2}}{2m} \nabla i^{2} - \sum_{I,i} \frac{Z_{I}}{|r_{i-R_{I}}|} e^{2} + \sum_{i,j} \frac{e^{2}}{|r_{i}-r_{j}|}$$
(Y-Y)

در رابطه (۲-۲) از جمله $\nabla_I^2 \frac{h^2}{2M_I} \sum_{I} \frac{h^2}{2M_I} \nabla_I^2$ به علت کوچک بودن در مقایسه با $\nabla_I^2 \sum_{IJ} \sum_{IJ}$

Born-Openheimer Approximation

پدیده ی مهمی به نام هبستگی بین الکترون ها می شود که موجب نوعی حرکت و دینامیک جمعی در الکترون ها شده و توصیف سیستم را با استفاده از معادله های تک الکترونی ناممکن می سازد[۴۰].

۲-۱-۲ تقريب الكترون مستقل ۲

یکی از راه کارهای مهم برای غلبه برمشکلات ناشی از حضور همبستگی در هامیلتونی بس الکترونی, جایگزینی آن با جمله هایی از نوع برهمکنش الکترون با یک پتانسیل خارجی است. در این راه کار فرض میشود که هر الکترون با پتانسیل موثر ناشی از بقیه الکترون ها برهمکنش می کند. اولین مدل در چارچوب روش پتانسیل موثر را هارتری^۲ در سال ۱۹۲۸ ارائه داد که در آن برهمکنش الکترون-الکترون با معادل آن در الکترومغناطیس کلاسیک که پتانسیل هارتری (V_H) نامیده می شود جایگزین شده است[۴۰]:

$$H = \sum_{i} \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla i^2 + \sum_{i} V_{ext}(r_i) + \sum_{i} V_{H(r_i)}$$
(\mathbf{r}-\mathbf{r})

$$V_H(r) = \int dr' \frac{en(r')}{|r-r'|} \tag{F-T}$$

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

¹ Independent (noninteracting) electron approximation

Hartree
امروزه مبنای بسیاری از کارهای نظری و محاسباتی می باشد هامیلتونی کوهن-شم است [۴۰]. این هامیلتونی بر پایه نظریه تابعی چگالی و برای توصیف حالت پایه دستگاه های بس الکترونی توسعه پیدا کرده است.

۲-۱-۴ قضایای هوهنبرگ-کوهن ٔ

نظریه تابعی چگالی از دو قضیه اساسی تشکیل شده است که قضیه نخست بیان می کند که در دستگاه های بس الکترونی چگالی حالت پایه یک متغیر اساسی است و با استفاده از آن, کلیه ویژگی های دستگاه قابل استخراج است. هوهنبرگ و کوهن در سال ۱۹۶۴ این دو قضیه را مطرح کردند. در قضیه اول ثابت شد که چگالی حالت پایه بصورت یکتایی هامیلتونی حاکم بر دستگاه بس الکترونی را تعیین می کند. ارزش اصلی این قضیه این است که به ما اجازه می دهد تا هنگام حل دستگاه های بس ذره ای به جای جستجوی توابع موج دستگاه بدنبال چگالی حالت پایه ی دستگاه باشیم که به مراتب پیچیدگی های ریاضی کمتری از تابع موج بس ذره ای دارد. تابع موج یک دستگاه بس الکترونی به مختصات فضایی تمام الکترون ها وابسته است در حالی که چگالی فقط به یک مختصه مکان بستگی دارد. در قضیه ی دوم این مطلب اثبات می شود که انرژی کل هر سیستم بس الکترونی نسبت به چگالی حالت پایه ی آن از یک اصل وردشی تبعیت می کند یعنی[19]:

$$E[n^{\rightarrow}(\mathbf{r})] = T[n^{\rightarrow}(\mathbf{r})] + \int d^3 r^{\rightarrow} n(r^{\rightarrow}) V_{ext}(r^{\rightarrow}) + E_{int}[n(r^{\rightarrow})]$$
 (Δ -7)

['] Hohenberg-Kohn Thearem

۲-۱-۵ رهیافت کوهن-شم

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

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

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

$$H = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 V(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\right] \psi_i I = \mathcal{E}_i \psi_i(r)$$
(9-7)

$$V_{xc} = \frac{\delta Exc(r)}{\delta n(r)}$$
(Y-Y)

در اینجا بجای d از δ استفاده می کنند که تاکید شود که این یک مشتق معمولی نیست. معادله کوهن-شم برای توابع موج تک ذره را حل می کنیم[۴۳]:

Kohn-Sham Theory

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

۲-۲نظریه ساختار نواری

(1-1)

خواص الکترون ها در داخل نیمرسانا با استفاده از جواب معادله شرودینگر توصیف می شود. جواب های معادله ی شرودینگر, ساختار نواری مربوط به الکترون ها را به دست خواهد داد. مسئله ی مربوط به تعیین ساختار نواری در مواد بلوری, به طور فزاینده ای نسبت به دیگر مسائل که مربوط به ساختار غیر بلوری هستند, ساده خواهد شد زیرا توابع موج مربوط به الکترون ها در یک ساختار بلوری, ازنظریه بلوخ^۱ پیروی می کنند. در محاسبه ی ساختار نواری مربوط به مواد نیمرسانا دو روش کلی وجود دارد: الف) روشی که نوار رسانش و نوار ظرفیت را بطور کامل توصیف می کند. ب) روشی که ساختار نواری را در لبه ی نواری توصیف می کند. این روش روش دقیق تری است و نظیر روش اختلالی است که مدل k.p نامیده می شود. مدل شبه پتانسیل و مدل امواج تخت در زمره ی روش های اول هستند. درادامه این مدل ها به اجمال معرفی شده اند[۴۴].

۲-۲-۱ امواج تخت

اگر بخواهیم یک سیستم متناوب مانند بلور را مطالعه کنیم بر طبق قضیه بلوخ توابع موج باید از یک فاز و یک بخش تناوبی $u_k(a_i+r) = u_k$ (موج تخت $u_k(a_i+r) = u_k$ می باشد, تشکیل شوند. موج تخت که جواب معادله شرودینگر در حضور یک پتانسیل خارجی ثابت است از جمله توابعی است که قضیه بلوخ برای آن برقرار می باشد. بنابراین از این تابع پایه برای سیستم های متناوب استفاده میشود. علاوه بر این امواج تخت متعامد بوده و یک مجموع پایه کامل تشکیل می دهند. بنابراین با استفاده از

^{&#}x27; Theory of Ernst Bloch

امواج تخت, در محاسبات مربوط به انرژی, خطای ناشی از برهم نهی توابع پایه رخ نمی دهد. با توجه به اینکه مشتق گیری از موج تخت ساده است، لذا محاسبات مشقات انرژی (نیرو و تنش) بطور تحلیلی و کاملا ساده انجام می شوند. همچنین از آن جایی که این امواج با اتم حرکت نمی کنند, همه فضای یک سیستم را با دقت یکسان توصیف میکنند. البته برای توصیف دقیق تابع موج در نزدیکی هسته کنه تغییرات تابع موج زیاد است و همچنین برای توصیف سیستم های کم بعد مانند مولکول ها, هسته که تغییرات تابع موج زیاد است و همچنین برای توصیف سیستم های کم بعد مانند مولکول ها, هسته که تغییرات تابع موج زیاد است و همچنین برای توصیف سیستم های کم بعد مانند مولکول ها, وله ها و سطوح به تعداد زیادی تابع موج تخت نیاز است که این امر, باعث افزایش محاسبات می شود[۴۵]. دربسته های محاسباتی که از امواج تخت برای بسط تابع موج کوهن-شم استفاده می کنند برای از بین بردن این مشکل شگردهای متفاوتی بکار گرفته می شود. مثلا در بسته های محاسباتی کوانتوم اسپرسو¹ در نزدیکی هسته از شبه پتانسیل استفاده می کنند.

۲-۲-۲ انرژی قطع^۲

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

$$\psi_{n,k}(r^{\rightarrow}) = \sum_{G^{\rightarrow}} \mathcal{C}_{n,k}(G^{\rightarrow}) e^{i(k^{\rightarrow} + G^{\rightarrow})r^{\rightarrow}}$$
(9-7)

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

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right|k^{\rightarrow} + G^{\rightarrow}|^2 \tag{1.-1}$$

Quantum ESPRESSO

[°] Cut of energy

لذا در رابطه ی (۲–۹) بجای آنکه جمع بندی روی تمام مقادیر مجاز G انجام شود فقط جملاتی نگه داشته می شوند که انرژی جنبشی آن ها از یک حد معین, که انرژی قطع نامیده می شود کمتر باشند. بنابراین با انتخاب حد بالای انرژی جنبشی امواج تخت, عملا تعداد امواج تخت پایه را محدود کرده و حجم محاسبات کاهش می یابد. برای انتخاب مناسب انرژی قطع معمولا از یک مقدار اولیه شروع کرده و به تدریح مقدار را افزایش می دهیم, هرجا که با افزایش بیشتر تغییرات انرژی کل سیستم قابل اغماض شود, کمترین مقدار به عنوان انرژی قطع انتخاب می شود [۴۵].

۲-۲-۳شبه پتانسیل

شبه پتانسیل , پتانسیل موثری است که برهمکنش بین الکترون های ظرفیت را با یون های یک بلور (هسته و الکترون های نوارهای کاملا پر) به گونه ای بیان می کند که استفاده از آن بجای پتانسیل واقعی منجر به پیدایش شبه تابعی می شود که در خارج از ناحیه مغزه بر تابع موج اصلی منطبق ودر داخل ناحیه مغزه صاف و بدون گره است. بنابراین در محاسبات بلوری که با شبه پتانسیل انجام می گیرد به تعداد امواج تخت کمتری(جهت بسط تابع موج) در مقایسه با پتانسیل اصلی نیاز است. در نتیجه شبه تابع موج ضمن انعکاس خواص واقعی بلور, حجم محاسبات را نیز کاهش می دهد. از میان انواع شبه پتانسیل ها, شبه پتانسیل های ابتدا به ساکن از اهمیت بیشتری برخوردارهستند. محاسبات مربوط به این نوع شبه پتانسیل ها براصول اولیه کوانتومی استوارند [۴۶].

۲-۳ تقریب چگالی موضعی^۱ (LDA)

کوهن-شم در سال ۱۹۶۵بر اساس این که اغلب فلزات را می توان با تقریب مناسبی به منزله ی یک گاز الکترونی آزاد در نظر گرفت که تغییرات چگالی بار در داخل آن ها آرام است, تقریب چگالی موضعی (LDA) را برای توصیف تابعی همبستگی –تبادلی پیشنهاد دادند. در این تقریب, با فرض

['] Local Density Approximation (LDA)

اینکه سیستم در هرعنصر حجمی مانند یک گاز الکترونی همگن عمل کند تابع E_{xC} بصورت زیر بازنویسی می شود:

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int n(r) \mathcal{E}_{xc}^{unif}(n(r)) dr \qquad (11-7)$$

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

$$E_{xc}^{LDA}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] = \int n(r) \mathcal{E}_{x}^{unif}(n(r)) dr \qquad (11-7)$$

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

$$E_c^{LDA}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] = \int n(r) \mathcal{E}_c^{unif}(n(r)) dr \qquad (1\ \ \mathbf{r} - \mathbf{r})$$

محاسبه قسمت همبستگی پیچیده تر است و با استفاده از شبیه سازی مونت کارلوی^۱ کوانتومی می توان آن را تخمین زد[۴۷].

۲-۲ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)

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

Monte Carlo simulation

[']Generalized Gradient Approximations (GGA)

انرژی تبادلی در این مدل با رابطه زیر داده می شود :

$$E_c^{GGA}[nI] = \int n(r) \{ E_c^{unif}(nI) + H_c(nI, \nabla n(r)) \} dr$$
(10-7)

اخرین جمله در معادله ی بالا مربوط به تصحیح شیب چگالی است. در طی سال های اخیر نسخه های متفاوتی از روش GGA ازجمله PBE, PW91 و PBEsol معرفی شده که سعی در بهبود پیش گویی و توصیف خواص مواد دارند. در بسیاری از مواد LDA تخمین پایین تری از ثابت شبکه تعادلی دارد. در حالی که در GGA ثابت شبکه بزرگتری نسبت به مقدار تجربی بدست می آید. با توجه به اینکه دیگر خواص تعادلی سیستم از قبیل مدول حجمی, فرکانس های فونونی و خواص مغناطیسی نسبت به ثابت شبکه مستما از قبیل مدول حجمی از توری به مین باین از دیکتری به تجربه مغناطیسی نسبت به ثابت شبکه حساس هستند, استفاده از تابعی که تخمین نزدیکتری به تجربه داشته باشد حائز اهمیت است.

۲-۵ معرفی نرم افزار مورد استفاده برای انجام محاسبات در این پایان نامه ۱ ۲-۵-۲کد اسپرسو(pwscf)

نرم افزار کوانتوم اسپرسو, نرم افزاری چند منظوره برای محاسبات ابتدا به ساکن در سیستم های ماده چگال (تناوبی و بی نظم) می باشد که بر پایه ی نظریه ی تابعی چگالی (DFT) کار می کند. از این نرم افزار بصورت گسترده در بررسی و شبیه سازی نانو ساختارها استفاده می شود. کلمه اسپرسو به معنای قهوه فشرده بوده که مخفف کلمات زیر می باشد [۴۸]:

Open Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation and) (Optimaization ۲-۵-۲ توانایی زیر برنامه های کوانتوم اسپرسو

این برنامه در محیط لینوکس نوشته شده و دارای سه کد FPMD, pwscf و CP می باشد. که هر سه ی آن ها بر پایه ی نظریه تابعی چگالی کار می کنند و برای انجام محاسبات از امواج تخت به همراه شبه پتانسیل استفاده می شوند. همچنین این بسته ی نرم افزار ی قابلیت محاسبه ی اکثر تقریب های انرژی تبادلی-همبستگی مانند GGA , LDA و LDA+U را دارد[۴۸].

pwscf توانایی زیر برنامه ی

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

۲-۵-۳-۲ محاسبه دینامیک مولکولی در حالت پایه سطح بورن-اوپنهایمر با تغییرات سلول. ۲-۵-۳-۳ محاسبه قطبش ماکروسکوپی و میدان الکتریکی محدود از طریق تئوری مدرن قطبش. ۲-۵-۳-۴ محاسبه ی انرژی آزاد سطح در سلول ثابت از طریق ترمودینامیک.

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

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

فصل سوم بررسی خواص الکترونی و اپتیکی کادمیوم سولفید حجمی

۳-۱ مقدمه

در این فصل ساختار الکترونی و خواص اپتیکی کادمیوم سولفید در فاز زینک بلند بررسی شده است. در بررسی ساختار الکترونی ، چگالی حالت های کلی و جزئی و ساختار نواری محاسبه شده است و محاسبات اپتیکی شامل بررسی تابع دی الکتریک ، ضریب جذب ، ضریب خاموشی ، بازتابندگی ،تابع اتلاف انرژی و رسانندگی اپتیکی می باشد. محاسبات با استفاده از شبه پتانسیل فوق هموار^۱ در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) و تقریب چگالی موضعی (LDA) و کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شده است.

۲-۳ بهینه سازی پارامتر های ورودی

۲−۲−۱ بهینه سازی انرژی قطع و نقاط K در منطقه اول بریلوئن

بهینه سازی انرژی قطع برای محدود کردن ضرایب بسط امواج تخت که منجر به کاهش زمان A^0 محاسبات نیز می شود ضروری است. کادمیوم سولفید در فاز مکعبی دارای ثابت شبکه تجربی A^0 محاسبات نیز می شود Δ^0 است. کادمیوم سولفید در ماز مکعبی دارای ثابت شبکه تجربی S محاسبات نیز می شود $C = b = a = \alpha / \Lambda T$ در موقعیت $C = b = a = \alpha / \Lambda T$ در مبدا (۰٬۰۰۰) و اتم S در موقعیت (۰٬۲۵) قرار داشته و برای این سلول $a = \beta = \gamma = 9 \cdot \alpha$ می باشد [۲۹] .

کادمیوم(Cd) یک فلز با آرایش الکترونی 5s²4d¹⁰ و گوگرد S یک نافلز با آرایش الکترونی 3s²3p⁴ مناسب است. گام نخست در انجام محاسبات انتخاب شبه پتانسیل مناسب است. یکی از معیارهای مناسب برای انتخاب شبه پتانسیل مناسب است. یکی از معیارهای مناسب مرای انتخاب شبه پتانسیل مده نظیر پارامتر تعادلی شبکه با مقادیر تجربی است. شبه پتانسیل مورد استفاده در این تحقیق همگی از نوع شبه پتانسیل فوق هموار بوده است. به منظور یافتن انرژی قطع بهینه، به ازای یک تعداد نقاط K معین، محاسبات خود سازگار برای انرژی قطع متفاوت انجام شد و میزان همگرایی انرژی کلی هر یاخته بر حسب انرژی قطع مورد برای انرژی قطع مورد برای انرژی قطع با توجه به شکل (۳–۱) برسی قرار گرفت شکل (۳–۱). مقدار انرژی قطع با توجه به شکل (۳–۱)

¹ Ultra-soft pseudo-potential

بهینه سازی تعداد نقاط K در منطقه اول بریلوئن 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 شد و همگرایی آن بررسی گردید شکل(۳–۲). این روش معروف به روش منخورست- پک می باشد. در این کار تعداد نقاط K بهینه شده برای ساختار کادمیوم سولفید در هر راستا ۹ بدست آمد . یعنی مش بندی شبکه وارون با یک تقسیم بندی ۹×۹×۹ صورت گرفت.



شکل (۳-۱) بهینه سازی انرژی قطع برای کادمیوم سولفید خالص در تقریب GGA.



شکل (۲-۳) بهینه سازی تعداد نقاط K برای کادمیوم سولفید در تقریب GGA.

۲-۲-۳ محاسبه ثابت شبکه

پس از بهینه سازی پارامتر های مورد نیاز برای انجام محاسبات، اولین کمیت فیزیکی قابل استخراج که مقدار آن برای محاسبات ساختار نواری و چگالی حالات ضروری است، بهینه سازی ثابت شبکه است. به این منظور یک شبکه آزمون با ثابت شبکه ای نزدیک به مقادیرتجربی در نظر گرفته و با بررسی تغییرات انرژی شبکه بر حسب ثابت شبکه، ثابت شبکه ای که به ازای آن انرژی شبکه کمینه می شود را به عنوان ثابت تعادلی شبکه انتخاب می کنیم. ثابت شبکه نظری در این کار با استفاده از دو تقریب LDA و GGA محاسبه شد. نمودار تغییرات انرژی کل بر حسب ثابت شبکه محاسبه شده با استفاده از هر دو تقریب در شکل (۳-۳) نشان داده شده است .



شکل (۳-۳) بهینه سازی ثابت شبکه برای ساختار کادمیوم سولفید با استفاده از تقریب الف)GGA ب)LDA شمدار محاسبه شده برای پارامتر تعادلی شبکه، مقادیر تجربی و نتایج بعضی کار های محاسباتی دیگر در جدول (۳-۱) گزارش شده است. نتایج بدست آمده توافق قابل قبولی با تجربه و کار های دیگران دارند. نتایج بدست آمده برای ثابت شبکه ی کادمیوم سولفاید با تقریب GGA مقدار ۵/۹۳ آنگسترم و در تقریب LDA برابر ۵/۸۱ آنگسترم می باشد که تقریب LDA مطابقت بیشتری با نتایج تجربی گزارش شده ی پیشین (۵/۸۲~ آنگسترم) دارد[۱۱]. مطالعات تئوری پیشین نیز نزدیکی بیشتر تقریب LDA (۵/۸۵~ آنگسترم) به نتایج تجربی را تایید کرده بود [۴۹]. بنابر این در محاسبات ساختاری مربوط به کادمیوم سولفاید، تقریب LDA دقت بهتری داشته است.

جدول(۳–۱) نتایج محاسبات پارامتر تعادلی شبکه کادمیوم سولفید خالص با استفاه از هر دو تقریب LDA و GGAو مقایسه ان با مقادیر تجربی و تئوری

با	کار	اين	در	در این کار با تقریب	کار دیگران با تقریب	کار دیگران با	مقدار تجربی گزارش
	GGA	ب(À)	تقري	LDA(Å)	GGA(Å)	تقريب(LDA(Å	شده(Á)
		۵	/9٣	۵/۸۱	[77]0/90	[49]۵/۸۵	[11]&///٢

۳-۳ محاسبه ساختار نواری

برای محاسبه ساختار نواری نیمرسانای CdS ابتدا با استفاده از انجام محاسبات خود سازگار ، انرژی فرمی را مشخص کردیم. سپس با انتخاب مسیر انتگرال گیری ما بین نقاط تقارنی در منطقه کاهش ناپذیر بریلوئن محاسبات ساختار نواری انجام شدند. در شکل (۳–۴) مسیر انتگرال گیری مناسب برای ساختار زینک بلند نشان داده شده است.



شکل (۳-۴) مسیر انتگرال گیری در منطقه اول بریلوئن برای ساختار زینک بلند.

نتایج مربوط به محاسبه ساختار نواری کادمیوم سولفید با استفاده از دو تقریب LDA و GGA در شکل (۳–۵) نشان داده شده است. محاسبات ساختار نواری در محدوده ی انرژی از ۲۰- تا ۲۰ الکترون ولت انجام شده است. تراز فرمی در انرژی صفر اختیار شده است.



شکل(۳-۵) ساختار نواری کادمیوم سولفید محاسبه شده با استفاده از تقریب الف) LDA و GGA و به چنین مقایسه در جدول(۳-۲) مقادیر گاف نواری محاسبه شده با دو تقریب LDA و GGA و هم چنین مقایسه ی آن با مقادیر تجربی و تئوری دیگران ارائه شده است. مقادیر گاف نواری بدست آمده با تقریب های LDA و AGA و AGA به ترتیب برابر eV ۹۰/۹۰ و V ۱/۰۳ می باشند. نتایج بدست آمده با نتایج گزارش شده توسط گروه ژئو و همکاران مطابقت دارد [۲۹]. این محاسبات نشان می دهد که کمینه نوار رسانش و بیشینه نوار ظرفیت در نقطه گاما قرار دارند، یعنی کادمیوم سولفید یک نیم رسانا با تجربی که در حدود V ۲/۵۹ گزارش شده احتلاف قابل توجهی دارد. این امر نشان می دهد که استفاده از نظریه تابعی چگالی با تقریب های استفاده شده برای محاسبه ی گاف نواری ساختار کادمیوم سولفید یک نیم رسانا با

نواری بدست آمده از تقریب GGA و LDA نشان می دهد که تقریب GGA مقادیر مطلوب تری را برای گاف نواری بدست می دهد..

جدول (۲-۳) مقادیر گاف نواری محاسبه شده با استفاده از هر دو تقریب GGA و LDA و مقایسه ان با مقادیر تجربی و تئوری.

گاف نواری CdS(eV)					
محاسبات در این کار		های یگران	محاسبات کار	مقدار تجربي	
LDA	GGA	LDA	GGA	[11]7/۵۸	
۰/٩٠۶	۱/۰۳	[४९]•/९४	[29]1/080		

۳-۴چگالی حالت های جزئی و کلی

از دیگر کمیت های محاسبه شده در این تحقیق چگالی حالتهای جزئی (PDOS) و کلی (DOS) می باشند. چگالی حالت یک سیستم تعداد حالتهای الکترونی در دسترس در واحد حجم و در واحد انرژی است. همچنین برای مشخص شدن سهم اوربیتال های اتمی در ساختار نواری باید چگالی حالت های جزئی هر اتم محاسبه گردد. در عایق ها و نیمر رسانا ها، چگالی حالت های مجاز نوار ظرفیت و رسانش با انرژی گاف از هم جدا می شوند. یک چگالی حالت بزرگ در نوار انرژی به معنی زیاد بودن تعداد حالتهای الکترونی قابل دسترس برای اشغال شدن در آن انرژی می باشد. شکل (۳-۶) چگالی حالت های کلی محاسبه شده برای ساختار کادمیوم سولفید با استفاده از هر دو تقریب LDA و GGA را نشان می دهد. در اینجا نیز تراز فرمی در انرژی صفر اختیار شده است. تراز های بالای تراز فرمی مربوط به نوار رسانش و تراز های زیر آن مربوط به نوار ظرفیت می باشد.



شکل (۳-۶) چگالی حالت های کلی برای ساختار کادمیوم سولفید محاسبه شده با استفاده از تقریب های الف) GGA ب) LDA.

چگالی حالت های جزئی نیز برای کادمیوم سولفید با استفاده از هر دو تقریب GGA و LDA انجام شده که نتایج آن برای تقریب GGA در شکل (۳-۷) و شکل (۳-۸) نشان داده شده است. با توجه به شکل، اولین قله از سمت چپ در تقریب های LDA و GGA به ترتیب در موقعیت های حدودV9 ۹-۱۱/۹۹ و ۱۲/۴۳۷- قرار دارد که از برهم نهی منحنی اوربیتال ۶ اتم گوگرد و اوربیتال b اتم کادمیوم ناشی می شود. دومین قله از سمت چپ در تقریب های LDA و GGA به ترتیب در موقعیت هایV ۳ ۹-۱۲/۹۹ و ۷۸/۲۰ - قرار دارد که از برهم نهی اوربیتال های ۲ اتم کادمیوم و ۲ اتم موقعیت های ۷۳ ۳/۸۰ و ۷۲ ۸/۰ - قرار دارد که از برهم نهی اوربیتال های ۲ اتم کادمیوم و ۲ اتم کوگرد ناشی می شود. در محدوده ی بین V ۰ تا ۵- قله ها از برهم نهی اوربیتال های ۶ و۲ اتم کادمیوم و ۲ اتم گوگرد ناشی می شوند و قله های محدوده ی انرژی بین ۷۲ ۱۰ ۵ از برهم نهی اوربیتال های ۶ و ۲ اتم کادمیوم و ۲ اتم گوگرد ناشی می شوند که البته سهم حالت های ۶ و۲ اتم کادمیوم بیشتر است. در مکان هایی که با یک چگالی حالت صفر مواجه می شویم بدین معناست که هیچ حالتی در نوار انرژی برای اشغال شدن وجود ندارد. به همین دلیل می توان گاف نواری را از روی نمودار چگالی حالت ها در اطراف تراز فرمی به دست بیاوریم. با توجه به محاسبات مربوط به چگالی حالتهای کلی گاف انرژی ایجاد شده بین نوار ظرفیت و نوار رسانش درتقریب های LDA و GGA محالتهای کلی گاف انرژی ایجاد شده بین نوار ظرفیت و نوار رسانش درتقریب های LDA و GGA برای کادمیوم سولفید حجمی به ترتیب در حدود ۹۸ و ۰/۸۹ و ۱/۰۸ بدست آمدند که با مقادیر برای کادمیوم از محاسبات مربوط به محاسبات در تقریب های LDA و GGA برای کادمیوم سولفید حجمی به ترتیب در حدود ۹۰ و ۱/۰۸ و ۱۰۰ و ۱/۰۸ و ۱۰۰ و ۱۰۰ و ۱۰۰ بدست آمدند که با مقادیر بدست آمده از محاسبات مربوط به ساختار نواری همخوانی دارند.



شکل (۳-۷) چگالی حالت های جزیی اتم کادمیوم در تقریب GGA.



شکل (۳-۸) چگالی حالت های جزیی اتم گوگرد در تقریب GGA.

۵-۳ بررسی خواص اپتیکی نیمه رسانای کادمیوم سولفید ۳- ۵ - ۱ تابع دی الکتریک

رفتار اپتیکی هر ماده با تابع دی الکتریک آن مشخص می شود. این بدان معنی است که تابع دی الکتریک پاسخ ماده به میدان الکترومغناطیسی ایجاد شده است. تابع دی الکتریک دارای یک بخش حقیقی ₁ع و یک بخش موهومی ₂ع است. در این کار تابع دی الکتریک CdS در هر سه راستای [۱۰۰] و[۱۰۰] و [۱۰۰] محاسبه شد ولی به دلیل آنکه ساختار کادمیوم سولفید مکعبی است (a=b=c) بنابراین همسانگرد بوده و رفتار تابع دی الکتریک در هر سه راستا یکسان بوده لذا نتایج مشابه بدست آمدند.

نمودار بخش موهومی تابع دی الکتریک بر حسب انرژی در هر دو تقریب LDA و GGA در شکل (۹-۹) نشان داده شده است. گستره ی انرژی بین ۲۰-۰ الکترون ولت انتخاب شده است. بخش موهومی تابع دی الکتریک با ساختار نواری مواد همبسته است. با مقایسه ی موقعیت قله ها با اختلاف انرژی بین نوارهای ظرفیت و رسانش می توانیم هر قله در نمودار بخش موهومی تابع دی الکتریک (ω) 2*3* را با یک گذار بین نواری از ساختار نواری توصیف کنیم [۵۰]. اولین قله در تقریب های GGA و ADL به ترتیب در انرژی های ۴ و ۸/۵ الکترون ولت قرار دارند که نشان می دهد که اولین گذار ناشی از حالت های ADL و S-3P است. قله دوم ناشی از بر هم نهی اوربیتال های p اتم کادمیوم و p اتم گوگرد است. قله های دیگر ناشی از گذار بین نوارهای پایین تر به نوار های بالاتر می باشد. انرژی این قله ها مربوط به انرژی فوتون های جذبی است که در آن انرژی، بین حالت های الکترونی اشغال شده و حالت های اشغال نشده انتقال واقعی الکترون صورت می گیرد. با توجه به شکل (۳–۹) مقدار آستانه ی تابع دی الکتریک در تقریب های ADL و GGA به تریب در انرژی میگر (۳–۹) مقدار آستانه ی تابع دی الکتریک در تقریب های مورت می گیرد. با توجه به حدود ۱۹۷۷/۰ و V۵۵/۷ واقع است. این نقطه آستانه گذار اپتیکی مستقیم بین بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش را به دست می دهد که لبه جذب بنیادی (گاف نواری) نامیده می شود.



شکل (۳-۹) بخش موهومی تابع دی الکتریک محاسبه شده با استفاده از تقریب IDA و ب) GGA می دهد. شکل(۳-۱۰) قسمت حقیقی تابع دی الکتریک را در هر دو تقریب IDA و GGA نشان می دهد. مقدار حقیقی تابع دی الکتریک به ازای انرژی صفر را ثابت دی الکتریک استاتیک می نامند که با توجه به مقادیر تابع دی الکتریک حقیقی برای تقریب های GGA و IDA به ترتیب ۶/۲۵ و ۷/۷ بدست آمدند. هنگامی که قسمت حقیقی تابع دی الکتریک منفی می شود، بلور تابش فرودی را جذب می کند و در مقابل نور فرودی کدر خواهد بود و ماده رفتار فلزی از خود نشان می دهد. فرکانسی که قسمت حقیقی تابع دی الکتریک به ازای آن منفی می شود فلزی از خود نشان می دهد. فرکانسی که و توجه به شکل(۳-۱۰) برای تقریب های IDA و GGA به ترتیب در اجذب قسمت حقیقی تابع دی الکتریک به ازای آن منفی می شود فرکانس پلاسما نامیده می شود که مقدار آن با توجه به شکل(۳-۱۰) برای تقریب های IDA و GGA به ترتیب برابر با ۹/۳۹ و ۱/۷ الکترون ولت می باشد. در نمودار قسمت موهومی قله هایی در تقریب های IDA و GGA به ترتیب در انرژی حدود ۱/۷ و ۶/۶ الکترون ولت دیده می شوند که شدت آنها از همه بیشتر است.



شکل(۳-۱۰) بخش حقیقی تابع دی الکتریک محاسبه شده با استفاده از تقریب: الف)GGA و ب)LDA شکل(۳-

در جدول (۳-۳) مقادیر ثابت دی الکتریک استاتیک و مقایسه آن با مقادیر تجربی و کار های دیگران آورده شده است.

جدول(۳-۳) مقادیر محاسبه شده ثابت دی الکتریک استاتیک و مقایسه با مقادیر نظری و تجربی

ثابت دی الکتریک استاتیک					
در این کار		سایر کارها[۲۹]			
LDA	GGA	PP-PW			
۲/۵	8/80	۴/۹۵			

۲-۵-۳ ضریب شکست و ضریب خاموشی

نمودار ضریب شکست بر حسب انرژی فوتون همان نمودار پاشندگی است. دانستن ضریب شکست یک ماده اپتیکی برای کاربرد آن در ساخت قطعات اپتیکی مهم است. نمودارهای ضریب شکست (w) و $n(\omega)$ خریب خاموشی ($k(\omega)$ کادمیوم سولفید با استفاده از روابط (۱–۷) و (۱–۸) محاسبه شدند که نتایج آن در شکل های (۳–۱۱) و (۱–۲) نشان داده شده است.

با توجه به محاسبات مقدار ضریب شکست استاتیک کادمیوم سولفید با استفاده از دو تقریب GGA و LDA به ترتیب ۲/۴۹ و ۲/۴۴ بدست آمدند که در جدول (۳–۴) مقادیر به دست امده در مقایسه با مقادیر تجربی و کارهای نظری آورده شده است. در نواحی که ضریب شکست به طور سریع کاهش می یابد بیشترین میزان جذب را داریم. در مواقعی که ضریب شکست با افزایش انرژی زیاد شود ماده شفاف خواهد بود و در مواردی که ضریب شکست با افزایش انرژی کم شود جذب اتفاق می افتد شفاف خواهد بود و در مواردی که ضریب شکست با افزایش انرژی زیاد شود ماده شفاف خواهد بود و در مواردی که ضریب شکست با افزایش انرژی زیاد شود ماده شفاف خواهد بود و در مواردی که ضریب شکست با افزایش انرژی زیاد شود ماده شفاف خواهد بود و در مواردی که ضریب شکست با افزایش انرژی در قامی افتد می است.

در نمودار ضریب خاموشی، قله ها نشانگر میزان اتلاف انرژی فوتون فرودی می باشد. اگر موج الکترومغناطیسی به سادگی در ماده نفوذ کند، ضریب خاموشی کوچک و اگر به سختی عبور کند ضریب خاموشی بزرگ خواهد بود. در نمودار ضریب خاموشی در تقریب GGA در انرژی های حدود ۴/۱۵، ۶/۱۹ و ۷/۱۹ الکترون ولت نیز شاهد قله های اصلی می باشیم که می تواند ناشی از گذار بین نواری از حالت های اشغال شده زیر تراز فرمی به حالت های اشغال نشده در نوار رسانش باشد.



شکل(۳-۱۱) نمودار ضریب شکست برای کادمیوم سولفید محاسبه شده با استفاده از تقریب های: الف) GGA ب) LDA.



شکل (۳–۱۲) نمودار ضریب خاموشی بر حسب انرژی برای کادمیوم سولفید محاسبه شده با استفاده از تقریب های:

الف) GGA و ب) LDA.

ضريب شكست استاتيك					
مقدار تجربی[۵۳]	سایر کارها[۲۹]	در این کار			
۲/۳-۲/۲	PP-PW	GGA	LDA		
	۲/۲۲۶	۲/۴۹	۲/۷۴		

جدول (۳–۴) مقادیر محاسبه شده ضریب شکست استاتیک و مقایسه آن با مقادیر نظری و تجربی

7- ۵ – ۳ ضریب جذب

شکل (۳–۱۳) منحنی های جذب CdS خالص را بر حسب انرژی فوتون ورودی نشان می دهد. ضریب جذب (0) با توجه به قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک از رابطه ی (۱–۱۱) محاسبه می شود.

با توجه به نمودار در هر دو تقریب مشاهده می کنیم که در ناحیه اول نمودار یعنی تا انرژی آستانه که لبه جذب نامیده می شود جذبی صورت نمی گیرد. بعد از گذار از لبه ی جذب، ضریب جذب شروع به افزایش می کند. رفتار منحنی جذب مشابه رفتار ضریب خاموشی است. قله های اصلی نمودار در انرژی هایی رخ می دهد که قله های قسمت موهومی تابع دی الکتریک در آن حدود واقع می شوند. قله ها نشان دهنده ی گذار های الکترونی از تراز اشغال شده نوار ظرفیت به تراز اشغال نشده در نوار رسانش می باشند. مهمترین قله ها در بررسی نمودار ضریب جذب مواد به منظور استفاده در کاربردهای اپتیکی قله هایی هستند که در ناحیه ی نور مرئی یعنی بیشتر از ۱/۷ و کمتر از ۳ الکترون ولت قرار دارند



شکل(۳–۱۳) نمودارهای ضریب جذب محاسبه شده بر حسب انرژی برای کادمیوم سولفید با استفاده از تقریب های: الف) GGA ب) LDA.

۳ – ۵ – ۴ اتلاف انرژی

طیف سنجی اتلاف انرژی الکترون⁽ (EELS) روش قدرتمندی در تجزیه و تحلیل حالات تحریک شده بالای تراز فرمی با تفکیک جزئی زیر نانومتر است. تابع اتلاف انرژی((L(w)) برای توصیف اتلاف انرژی الکترون های سریعی که در ماده حرکت می کنند پارامتر مهمی به شمار می رود. این تابع بر حسب قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک با رابطه (۱–۱۲) داده می شود.

نمودار محاسبه شده ی اتلاف انرژی با استفاده از هر دو تقریب GGA و LDA در شکل(۳-۱۴) نشان داده شده است. قله های متوالی مربوط به حضور پلاسمون ها می باشند. بیشینه اتلاف با استفاده از هر دو تقریب GGA و LDA به ترتیب در انرژی حدود ۱۸/۵۶ eV و۱۸/۷۲ رخ می

¹ Electron energy Loss spectrometry

دهد، که در واقع همان انرژی مربوط به پلاسمون های حجمی است و در مقایسه با کار گروه ژئو که مقدار ماکزیمم برای تابع اتلاف را ۱۷/۵ الکترون ولت به دست آوردند در توافق خوبی است[۲۹]. مواد در فرکانس های پایین تر از فرکانس پلاسما به عنوان نیم رسانا و در فرکانس های بالاتر از آن به عنوان فلز رفتار می کنند. به علاوه این قله بیانگر برانگیختگی های حجمی چگالی بار الکترونی در بلور است.



شكل (۳-۱۴) تابع اتلاف انرژي الكترون محاسبه شده براي كادميوم سولفيد با استفاده از تقريب هاي: الف)GGA ب.LDA (

۳- ۵- ۵ طیف بازتابندگی

در برخورد موج الکترومغناطیسی با ماده بخشی از فوتون های فرودی جذب و بخشی نیز بازتاب می شوند. میزان بازتابندگی به ضرایب شکست (n) و خاموشی (k) ماده بستگی دارد. بازتابندگی با ضریب شکست و ضریب خاموشی با رابطه (۱۰-۱۰) به هم مربوط می شوند.

طیف باز تابندگی((*w*) R) محاسبه شده با استفاده از هر دو تقریب GGA و LDA در شکل (۳-(۱۵) نشان داده شده است. در این نمودار قله ها نمایانگر بیشترین میزان باز تابندگی و دره ها نمایانگر بیشترین جذب می باشند. با توجه به رفتار طیف بازتابندگی ملاحظه می شود که مقدار بازتابندگی در انرژی صفر با استفاده از تقریب های GGA و LDA در حدود ۱/۱۰ و ۳۲/۰می باشد که با کار گروه ژئو و همکارانش در توافق است [۲۹]. همانطور که در شکل مشاهده می شود مقدار بازتابندگی بیشینه در تقریب GGA و ADA به ترتیب در حدود انرژی ۷۳۵۸ و ۱۹/۰۷ اتفاق می افتد. بازتابندگی در هر دو تقریب از حدود انرژی ۷۵۹۷ به بعد رفتار کاهشی از خود نشان می دهد. بیشترین افت بازتابندگی برای تقریب های GGA و ADA به ترتیب در انرژی های حدود ۷۱/۱ و ۷۹ بازتابندگی برای تقریب های GGA و ADA به ترتیب در انرژی های حدود ۷۹ و ۷۶ ما/۱۰ رخ می دهد. با رسیدن به انرژی های نزدیک به فرکانس پلاسما (برای تقریب های GGA و VP در مرعت افزایش می یابد. از آنجا که خصلت فلزی به مرور کم می شود از میزان بازتابندگی نیز به سرعت افزایش می یابد. از آنجا که خصلت فلزی به مرور کم می شود از میزان بازتابندگی نیز کاسته خواهد شد.



شکل(۳–۱۵) :طیف بازتابندگی محاسبه شده برای کادمیوم سولفید با استفاده از تقریب: الف) GGA ب) LDA. ۲–۵–۶ رسانندگی اپتیکی

رسانندگی اپتیکی درون نواری وابسته به فرکانس، ($\sigma(\omega)$ ، با بخش موهومی تابع دی الکتریک با رابطه (۱–۱۳) به هم مربوط می شوند.

نمودار طیف رسانندگی اپتیکی بر حسب انرژی محاسبه شده با هر دو تقریب GGA و LDA در شکل (۳–۱۶) نشان داده شده است. در این نمودار قله ها نشان دهنده ی بیشینه جریان رسانشی الکترون ها می باشند. قله های موجود در رسانندگی اپتیکی با قله های موجود در نمودار جذب اپتیکی همخوانی دارد. همچنین ترتیب گذارهای بین نواری مربوط به این قله ها متناظر با ترتیب گذارهای بین نواری در نمودار های جذب، ضریب خاموشی و بخش موهومی تابع دی الکتریک است.

آستانه رسانندگی اپتیکی محاسبات انجام شده در تقریب های GGA و LDA به ترتیب برابر با ۱۹۴۰ و ۱/۴۷ الکترون ولت می باشد که متناظر با گاف نواری ترکیب می باشد. بیشترین میزان رسانندگی توسط الکترونها در تقریب GGA و LDA به ترتیب در حدود۷۸ eV و۷۸ eV رخ می ۸/۹۷ می دهد. این قله به سبب گذار الکترونها از تراز اشغال شده زیر تراز فری به اولین ترازهای اشغال نشده در نوار رسانش ناشی می شود.



شکل(۳-۱۶) نمودار های رسانندگی اپتیکی محاسبه شده برای کادمیوم سولفید با استفاده از تقریب: الف) GGA ب.LDA

۳-۶ نتیجه گیری

در این کار، ساختار الکترونی و خواص اپتیکی CdS در حالت حجمی با استفاده از نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات مربوطه با استفاده از شبه پتانسیل فوق هموار و با کمک کد محاسباتي كوانتوم اسپرسو انجام شد. در بررسي ساختار الكتروني كادميوم سولفيد, ساختار نواري و چگالی حالت ها محاسبه گردید. در انجام محاسبات در حالت حجمی از هر دو تقریب LDA و GGA استفاده شد. بررسی نمودار چگالی حالت های جزئی نشان می دهد که قسمت پایینی نوار رسانش (نزدیک تراز فرمی) از حالت های sو p اتم کادمیوم و حالت های لبه ای نوار ظرفیت از حالت های pp اتم گوگرد تشکیل شده است. حالت های p اتم گوگرد سهم عمده را در بیشینه نوار ظرفیت دارد که منجر به تشکیل گاف نواری بین این حالت و حالت d اتم کادمیوم می شود. بررسی ساختار نواری در حالت حجمی نشانگر وجود یک گاف نواری مستقیم که مقدار آن در تقریب LDA و GGa به ترتیب در انرژی حدودeV و ۰/۹ eV می باشد. اگرچه مقادیر بدست آمده با مقادیر گاف نواری تجربی گزارش شده اختلاف قابل توجهه دارند ولی مقدار گاف نواری به دست آمده در هردو تقریب در توافق خوبی با مقادیر تئوری گزارش شده است. بررسی خواص اپتیکی نیز شامل محاسبه قسمت های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک ، ضریب جذب ، ضریب خاموشی ، بازتابندگی ، تابع اتلاف انرژی و رسانندگی اپتیکی می باشد . در بررسی خواص اپتیکی کادمیوم سولفیددر حالت حجمي. اولين قله در نمودار تابع دي الكتريك قسمت موهومي نشان دهنده ي اولين گذار ناشي از حالت های S:3p و Cd:4d می باشد. قله های موجود در نمودار رسانندگی اپتیکی با قله های موجود در نمودار ضریب خاموشی و تابع دی الکتریک همخوانی دارد. همچنین ترتیب گذارهای بین نواری مربوط به قله ها متناظر با ترتیب گذارهای بین نواری در نمودارهای جذب, ضریب خاموشی و بخش موهومی تابع دی الکتریک است. در نمودار های ضرایب خاموشی و شکست در حالت حجمی با افزايش انرژى شاهد كاهش اين ضرايب هستيم كه علت أن مي تواند برهمكنش ضعيف بين الكترون های رسانش و فوتون های فرودی باشد. کاهش ناگهانی نمودار طیف بازتابندگی نیز می تواند ناشی از

آستانه ی گذار بین نواری باشد که الکترون های نوار ظرفیت از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیخته می شوند. این برانگیختگی می تواند در اثر کمترین برانگیختگی گرمایی (در دمای اتاق) یا اعمال میدان الکتریکی خارجی باشد. مقدار بازتابندگی در انرژی صفر با استفاده از هر دو تقریب , GGA میدان الکتریکی خارجی باشد. مقدار بازتابندگی در انرژی صفر با استفاده از هر دو تقریب , GGA LDA میدان الکتریکی خارجی باشد مقدار بازتابندگی در انرژی صفر با استفاده از هر دو تقریب , GGA میدان الکتریکی خارجی باشد. مقدار بازتابندگی در انرژی صفر با استفاده از هر دو تقریب , GGA میدان الکتریکی خارجی باشد مقدار بازتابندگی در انرژی صفر با استفاده از هر دو تقریب , GGA به ترتیب در انرژی حدود ۷۸ و ۷۹ ۵/۹۷ و ۷۹ ۷/۹۷ بیشترین رسانندگی در انرژی حدود ۹ ۲/۱۷ و LDA و GGA به ترتیب در انرژی حدود ۷۸ رخ می دهند . بیشترین میزان اتلاف درهر دو تقریب ADA و GGA و GGA به ترتیب در انرژی حدود ۱۷/۷۳

پیشنهادات:

با توجه به گستردگی مطالعاتی که میتوان بر روی کادمیوم سولفید انجام داد پیشنهادات زیر برای ادامه کار داده شده است:

۱ – استفاده از تقریب های دیگر مانند توابع هیبریدی برای بدست آوردن مقادیر گاف نواری که به مقادیر تجربی نزدیک تر باشد.

۲-آلایش کادمیوم سولفید با عناصر واسطه به منظور بررسی خواص مغناطیسی این ترکیبات.

۳-بررسی خواص فوتوولتایی کادمیوم سولفید برای استفاده در سلول های خورشیدی به عنوان لایه جذب.

۴-بررسی خواص فیزیکی ساختاری دو بعدی و یک بعدی CdS.

مراجع

1. Arı, Ozan. *Electronic, spintronic and transport properties og carbon based nanowires*. MS thesis. İzmir Institute of Technology, 2011.

۲. اسگوگ، وست، هالر، ترجمه عبدالرضا سلاجقه، ابوالقاسم نجفی, (۱۳۸۰)، **"مبانی شیمی تجزیه"،** جلد دوم. تهران: مرکز نشر دانشگاهی.

۳. نعمتی، علی ، (۱۳۷۳)، پایان نامه کارشناسی ارشد، "اثرناخالصی بر روی پهنای گاف انرژی آشکارسازهای نوری سولفید کادمیوم"، گروه فیزیک دانشگاه تربیت معلم (خوارزمی).

4. http://www.globalsino.com/micro/1/1 micro9930.html

^a. http://www.answers.com/topic/energy-bands

6. http://www.students.tut.fi/~khamousk/semi.html

7. Memarian, N., et al., (**2010**), "*Characterization of SnO2: F thin films deposited by an economic spray pyrolysis technique*". **physica status solidi c**, **7**(9): p. 2277-2281.

8. Rooymans, C. J. M., (**1963**), " *Structure of the high pressure phase of CdS, CdSe and InSb*". **Physical Letters** 4 (3), 186–187. 35- 46

9.Kasap, S., et al., (2006), *Optical properties of electronic materials: Fundamentals and characterization*, in Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, Springer. p. 47-77.

10. Koepernik, K. and H. Eschrig, (**1999**), "Full-potential nonorthogonal localorbital minimum-basis band-structure scheme". Physical Review B, **59**(3): p. 1743.

11. Landolt, H., et al., (1987), "Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Springer.

NY. Pisarkiewicz, T., et al., (2003), "Fabrication of thin film polycrystalline CIS photovoltaic heterostructure". OPTOELECTRONICS REVIEW, (4): p. 297-304.

1^w. Romeo, N., G. Sberveglieri, and L. Tarricone, (**1978**), "*Growth and properties of low resistivity CdS films*". **Thin Solid Films**, 55(3): p. 413-419.

14. Hartnagel, H., et al., (1995), "Semiconducting transparent thin films.Institute of Physics Bristol.

14. Romeo, N., G. Sberveglieri, and L. Tarricone, (**1977**), "*Growth and properties of low resistivity CdS films*". **Thin Solid Films**, **43**: p. 15-19.

if. Bertran, E., et al., (**1988**), "*Optical properties of indium doped CdS thin films*". Solar energy materials, **17**(1): p. 55-64.

1V. Jain, K.P., (1997), "Physics of Semiconductor Nanostructures. Narosa.

1A. Mehta, B. and F. Kruis, (2005), "A graded diameter and oriented nanorodthin film structure for solar cell application: a device proposal". Solar energy materials and solar cells, 85(1): p. 107-113.

19. Jinesh, K., C.S. Kartha, and K. Vijayakumar, (2002), "Effects of size quantization in the I–V characteristics of CdS bulk-nano junctions". Applied surface science, 195(1-4): p. 263-269.

T. Dongre, J. and M. Ramrakhiani, (2009), "Synthesis of flower-like CdS nanostructured films and their application in photoelectrochemical solar cells".
Journal of Alloys and Compounds, 487(1-2): p. 653-658.

T1. Ghosh, P., et al., (2006), "Effect of particle size and inter-electrode distance on the field-emission properties of nanocrystalline CdS thin films grown in a polymer matrix by chemical bath deposition". Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 35(1): p. 178-182. **TT**. Roy, P. and S.K. Srivastava, (**2006**), "*A new approach towards the growth of cadmium sulphide thin film by CBD method and its characterization*". **Materials chemistry and physics**, **95**(2-3): p. 235-241.

Yr. Metin, H. and R. Esen, (2003), "Annealing studies on CBD grown CdS thin films". Journal of Crystal Growth, 258(1-2): p. 141-148.

rf.Varghese, S., et al., (2002), "Determination of the energy band gap of thin films of cadmium sulphide, copper phthalocyanine and hybrid cadmium sulphide/copper phthalocyanine from its optical studies". Materials Letters, 56(6): p. 1078-1083.

Ya. Moualkia, H., S. Hariech, and M. Aida, (2009), "Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition". Thin Solid Films, 518(4): p. 1259-1262.

Y9. Karimi, Meysam, et al, (**2009**), " Controlled synthesis, characterization and optical properties of CdS nanocrystalline thin films via chemical bath deposition (CBD) route." 1263-1268.

rv. Chen, M., et al., (2002), "Synthesis of rod-, twinrod-, and tetrapod-shaped CdS nanocrystals using a highly oriented solvothermal recrystallization technique". Journal of Materials Chemistry, 12(3): p. 748-753.

TA.Ouendadji, S., et al., (2011), "Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of CdS, CdSe and CdTe compounds". Computational Materials Science, 50(4): p. 1460-1466.

ra. Guo, L., et al., (2013), "A first-principles study on the structural, elastic, electronic, optical, lattice dynamical, and thermodynamic properties of zincblende CdX (X= S, Se, and Te)". Journal of Alloys and Compounds, 579: p. 583-593. r. Noor, N., et al., (2012), "Ab initio study of structural, electronic and optical properties of Be-doped CdS, CdSe and CdTe compounds". Physica B: Condensed Matter, 407(6): p. 943-952.

r1. Li, Y., et al., (**1999**), "*Preparation of cadmium sulfide nanowire arrays in anodic aluminum oxide templates*". Chemistry of materials, 11(12): p. 3433-3435.

rr. Karami, H. and A. Kaboli, (**2010**), "*Pulsed current electrochemical synthesis of cadmium sulfide nanofibers*". **Int. J. Electrochem. Sci**, 5: p. 706-719.

rr.Ward, L., (1988), "The optical constants of bulk meterials and films". The

Adam Hilger Series on Opticals and Optoelectrics, 155.

rf. Reitz, J.R., F.J. Milford, and R.W. Christy, (2008), "*Foundations of electromagnetic theory*. Addison-Wesley Publishing Company.

va. Wooten F. (1972) "Optical properties of solids", University pressINC, pp.125

******P*.C.M.I. Okoye. **(2003)** "First-principles study of the electronic and optical properties of zincblende zinc selenide" **Physica B**. 337 - 1–9.

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

*****A.Z. Nourbakhsh. (2010) "Structural, electronic and optical properties of ZnX and CdX compounds (X = Se, Te and S) under hydrostatic pressure" Journal of Alloys and Compounds . 505 -698–711.

ra.Ashcroft. Neil W, (1976), "Solid state physics"; chapt 1, The Drude theory of

Metals. 1-25. C

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

***1**. Dreizler, R.M. and E.K. Gross, (**1990**), *Introduction*, in *Density Functional Theory*, Springer. p. 1-3.

۴۲. سید جواد هاشمی فرد, (۱۳۸۷)، " آشنایی با مطالعات مغناطیسی در چارچوب نظریه تابعی چگالی", دانشکده فیزیک, دانشگاه صنعتی اصفهان.

۴۳.Stewart, S.G., (1984), "*Heavy-fermion systems*". Reviews of Modern Physics, 56(4): p. 755.

ff.Singh, J., (2007), "Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures. Cambridge University Press.

*۵. Cottenier, S., (2004), "Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction". KU Leuven, Belgium: Instituut voor Kern-en Stralingsfysica.

۴۶. عباس آقاجانی , (۱۳۷۷)، **"تولید شبه پتانسیل های بهینه و بکار گیری آن در تولید NaH "**, دانشکده ی فیزیک , دانشگاه صنعتی اصفهان

FV. Wang, C., et al., (2014), "Heusler nanoparticles for spintronics and ferromagnetic shape memory alloys". Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena, 32(2): p. 020802.

۴۸. www.quantum espresso.org

*****9. Deligoz, E., K. Colakoglu, and Y. Ciftci, (**2006**), "*Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe*". **Physica B: Condensed Matter**, **373**(1): p. 124-130.
A·.Yu, G., et al., (2014), "Strain effect on the electronic and optical properties of CdSe nanosheet". physica status solidi (a), 211(4): p. 952-957.

۵۱. موصلی زورهنمایی علی آباد، جلالی اسد آبادی، (۱۳۹۱)، "بررسی خواص الترواپتیکی ترکیبات XRUO "، کنفرانس فیزیک ماده چگال ایران، شاهرود.

۵۲. Bieniewski, T. and S. Czyzak, (1963), "*Refractive indexes of single hexagonal ZnS and CdS crystals*". JOSA, 53(4): p. 496-497.

۵۳.Toma, O., et al., (**2011**), "*Growth and characterization of nanocrystalline CdS thin films*". Chalcogenide Letters, **8**(9): p. 541-548.

Abstract

In this work, electronic and optical properties of CdS compound in the bulk form were investigated using Density Functional Theory (DFT).calculation prformed using Quantom espresso software and ultrasoft was pseudoptential. calculation were done by LDA and GGA approximations. After initial optimization, total particle density of states and band structure for the compound were calcuted. In optical studies, the band gap energy, dielectric functiones, absorption, optical conductivity, refractive index, extinction coefficient, energy lost and reflectivity were investigated. The obtained density of states showed that the lower part of the conduction band (near the Fermi level), composes of the Cd:s, p states and the edge states of valance band contains S:3p. The result showed that the band gap calculated by the GGA approximation is closer to the experimental value than LDA approximation.

Key word : DFT, CdS, Optical properties, Electronic properties



Shahrood University of Technology Faculty of Physics and Nuclear Engineering M.Sc. Thesis in Solid State Physics

Investigation of electronic and optical properties of Cadmium Sulfide

By: Zohreh Habibi

Supervisors:

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

Dr. Morteza Izadifar

September 2018