

لَا إِلَهَ إِلَّا  
اللَّهُ أَكْبَرُ



دانشکده فیزیک

گرایش نانو فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

## بررسی خواص الکترونی و اپتیکی سلنجید روی

معصومه غلامی

اساتید راهنما :

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دکتر محمد ابراهیم قاضی

شهریور ۱۳۹۴

تقدیم به

عزیزانی که امروزم را مدیون محبت و مهربانی آنها  
همستم.

## تشکر و قدردانی

اکنون که در سایه الطاف پروردگارم به این مقطع از تحصیلم رسیدم،  
میخواهم با همه وجودم از اساتید مهربان و دلسوزم دکتر مرتضی ایزدی  
فرد و دکتر محمد ابراهیم قاضی، تشکر کنم چه بسا که من حقیر لیاقت  
داشتم دانشجوی این عزیزان باشم ، از محبت و لطف بی دریغشان،  
کمال سپاس گذاری را دارم و برایشان بهترین ها را از خداوند  
خواستارم.

## تعهدنامه

اینجانب مقصومه غلامی دانشجوی دوره‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی نانو فیزیک دانشکده‌ی فیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده‌ی پایان نامه‌ی بررسی خواص الکترونی و اپتیکی سلنید روی تحت راهنمایی دکتر مرتضی ایزدی فرد و دکتر محمد ابراهیم قاضی متعدد می‌شوند.

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام‌شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورداستفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه 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 شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه شاهرود» و یا «Shahrood University» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه‌ی مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه‌ی مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه‌ی اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

### تاریخ

امضا دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه‌ی حقوق معنوی این اثر و مخصوصات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

## چکیده

سلنید روی (ZnSe) یکی از ترکیبات نیمرسانای گروه VI-II می باشد. این ترکیب از پایداری شیمیایی بالایی برخوردار بوده و دارای گاف انرژی مستقیم  $2.67\text{ eV}$  در دمای اتاق می باشد در این کار خواص الکترونی و اپتیکی سلنید روی خالص و آلائیده با عناصر بورون (B) و منیزیم (Mg) به صورت نظری بررسی شده است. در فصل اول کارهای انجام شده روی خواص ساختاری و اپتیکی سلنید روی مورد بررسی قرار گرفته است و در فصل دوم به معرفی نظریه تابع چگالی و همچنین نرم افزار Wien2k پرداخته شده است و در فصل های سوم و چهارم، ساختار الکترونی و خواص اپتیکی ZnSe خالص و آلائیده با عناصر بورون و منیزیم با استفاده از نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبات مربوطه با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل و با کمک کد محاسباتی Wien2k انجام شدند. در بررسی ساختار الکترونی نمونه، ساختار نواری و چگالی حالت ها محاسبه گردید. برای بررسی خواص اپتیکی نمونه، تابع دی الکتریک، ضریب جذب، رسانندگی اپتیکی، ضریب شکست، ضریب خاموشی، تابع اتلاف انرژی و بازتابندگی بررسی شدند. در انجام محاسبات برای نمونه خالص از تقریب GGA و LDA استفاده شد. بررسی نمودار چگالی حالت ها نشان می دهد که قسمت بالایی نوار ظرفیت (نزدیک تراز فرمی) از حالت های p اتم سلنید و s اتم روی، تشکیل شده است. حالت p اتم روی، سهم عمده را در کمینه نوار رسانش دارد که منجر به تشکیل گاف نواری بین این حالت و حالت p اتم سلنید می شود. نتایج نشان دادند که آلایش سلنید روی با عنصر بورون و افزایش این آلایش در نمونه باعث کاهش گاف و همچنین افزایش تعداد ترازهای مربوط به حالت 2s اتم بورون در نزدیکی تراز فرمی می شود، همچنین آلایش منیزیم باعث افزایش گاف نسبت به نمونه خالص شد. افزایش غلظت بورون و منیزیم در نمونه باعث، افزایش عرض ناحیه جذب گردید.

کلمات کلیدی: نظریه تابع چگالی، تابع دی الکتریک، ضریب جذب، رسانندگی اپتیکی، ضریب شکست

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه:

۱- غلامی، معصومه؛ ایزدی فرد، مرتضی؛ قاضی، محمد ابراهیم، (۱۳۹۳)، "

Study of electronic structure and optical properties of zinc selenid using Density Functional Theory" کنفرانس شیمی فیزیک ایران، دانشگاه خواجه نصیر الدین طوسی.

۲- غلامی، معصومه؛ ایزدی فرد، مرتضی؛ قاضی، محمد ابراهیم، (۱۳۹۳)، "

Theoretical study of optical properties of Boron doped-ZnSe کنفرانس شیمی فیزیک ایران

دانشگاه خواجه نصیر الدین طوسی.

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

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

۱	۱-۱ مقدمه
۲	۲-۱ کاربردها
۳	۳-۱ مروری بر کارهای انجام شده
۲۷	۴-۱ معرفی کمیت های اپتیکی
۲۸	۴-۱-۱ تابع دی الکتریک
۲۹	۴-۱-۲ ضریب شکست و ضریب خاموشی
۳۰	۴-۱-۳ بازتابندگی
۳۰	۴-۱-۴ ضریب جذب
۳۰	۴-۱-۵ اتلاف انرژی
۳۱	۴-۱-۶ رسانندگی اپتیکی

### فصل دوم : نظریه تابع چگالی

۳۴	۱-۲ مقدمه ای بر نظریه تابعی چگالی
۳۴	۱-۱-۲ سیستم های بس ذره ای
۳۵	۱-۲-۱ تقریب بورن- اپنهایمر
۳۷	۱-۲-۲ تقریب الکترون مستقل
۳۸	۱-۲-۳ قضایای هوهنیرگ- کوهن
۳۹	۱-۲-۴ رهیافت کوهن- شم
۴۵	۱-۲-۵ نظریه ساختار نواری
۴۵	۱-۲-۶ روش شبه پتانسیل
۴۶	۱-۲-۷ روش موج تخت تقویت شده (APW)
۴۸	۱-۲-۸ روش موج تخت تقویت شده ای خطی (LAPW)
۵۰	۱-۲-۹ روش موج تخت تقویت شده با اوربیتال های جایگزینده (APW+lo)

۳-۲ معرفی نرم افزار مورد استفاده برای انجام محاسبات شبیه سازی شده در این پایان نامه.....	۵۱
۵۲ ..... ۱-۳-۲ مرحله آماده سازی .....	۵۲
۵۲ ..... ۲-۳-۲ برنامه های مرحله آماده سازی .....	۵۲
۵۳ ..... ۳-۳-۲ مرحله خودسازگاری (SCF) .....	۵۳
۵۳ ..... ۴-۳-۲ برنامه های مرحله حل خودسازگار.....	۵۳
<b>فصل سوم: بررسی خواص الکترونی واپتیکی سلنید روی خالص .....</b>	<b>۵۶</b>
۵۶ ..... ۱-۳ مقدمه .....	۵۶
۵۶ ..... ۲-۳ تعیین پارامترهای ورودی .....	۵۶
۵۷ ..... ۳-۳ طول و زاویه پیوند .....	۵۷
۵۸ ..... ۴-۳ بهینه سازی پارامترهای شبکه و خواص ساختاری ZnSe .....	۵۸
۶۱ ..... ۵-۳ بررسی ساختار الکترونی ZnSe با استفاده از تقریب GGA .....	۶۱
۶۱ ..... ۱-۵-۳ ساختار نواری .....	۶۱
۶۲ ..... ۲-۵-۳ چگالی حالت ها .....	۶۲
۶۴ ..... ۶-۳ بررسی ساختار الکترونی ZnSe با استفاده از تقریب LDA .....	۶۴
۶۴ ..... ۱-۶-۳ ساختار نواری .....	۶۴
۶۵ ..... ۲-۶-۳ چگالی حالت ها .....	۶۵
۶۷ ..... ۷-۳ بررسی کمیت های اپتیکی .....	۶۷
۶۷ ..... ۱-۷-۳ تابع دی الکتریک .....	۶۷
۶۹ ..... ۲-۷-۳ ضریب شکست و ضریب خاموشی .....	۶۹
۷۰ ..... ۳-۷-۳ بازنگردی .....	۷۰
۷۰ ..... ۳-۷-۳ اتلاف انرژی .....	۷۰
۷۱ ..... ۴-۷-۳ رسانندگی اپتیکی .....	۷۱
۷۲ ..... ۵-۷-۳ ضریب جذب .....	۷۲
۷۲ ..... ۸-۷-۳ نتیجه گیری .....	۷۲
<b>فصل چهارم : بررسی خواص الکترونی واپتیکی سلنید روی آلایش یافته با Mg و B</b>	<b>۷۶</b>
۷۶ ..... ۱-۴ مقدمه .....	۷۶
۷۶ ..... ۲-۴ محاسبات خواص ساختاری و الکترونی ساختار ZnSe آلایش یافته با بورون .....	۷۶
۷۹ ..... ۱-۲-۴ محاسبه چگالی حالت ها مربوط به ZnSe آلایش یافته با B .....	۷۹
۸۶ ..... ۲-۲-۴ ساختار نواری .....	۸۶

۸۸ .....	۳-۴ بررسی خواص اپتیکی
۸۸.....	۳-۴ تابع دی الکتریک
۹۰ .....	۲-۳-۴ طیف جذب
۹۱.....	۳-۳-۴ ضریب شکست و ضریب خاموشی
۹۳.....	۴-۳-۴ بازتابندگی
۹۴.....	۵-۳-۴ اتلاف انرژی
۹۵.....	۶-۳-۴ رسانندگی اپتیکی
۹۶ .....	۴-۴ نتیجه گیری
۹۶.....	۴-۴ محاسبات خواص ساختاری و الکترونی ساختار ZnSe آلایش یافته با منیزیم
۹۷.....	۴-۵ بهینه سازی شبکه ای در ساختار ZnSe آلایش یافته با Mg
۹۹.....	۴-۵ محاسبه چگالی حالت ها مربوط به ZnSe آلایش یافته با Mg
۱۰۶.....	۴-۶ بررسی خواص اپتیکی
۱۰۶.....	۴-۶ تابع دی الکتریک
۱۰۸.....	۴-۶ طیف جذب
۱۰۹.....	۴-۶-۴ ضریب شکست و ضریب خاموشی
۱۱۱.....	۴-۶-۴ بازتابندگی
۱۱۲.....	۴-۶-۴ اتلاف انرژی
۱۱۳.....	۴-۶-۴ رسانندگی اپتیکی
۱۱۳.....	۷-۴ نتیجه گیری
۱۱۵ .....	مراجع.

## فهرست شکل ها

شکل (۱-۱) نمودار چگالی حالت کل برای ترکیب ZnSe خالص.....	۴
شکل (۲-۱) نمودار تابع دی الکتریک، (a): قسمت حقیقی، (b): قسمت موهومی.....	۵
شکل (۳-۱) (a): نمودار ضریب شکست، (b): نمودار ضریب خاموشی.....	۵
شکل (۴-۱) نمودار رسانندگی اپتیکی .....	۶
شکل (۱-۵) نمودار اتلاف انرژی .....	۶
شکل (۱-۶) (a): سلول واحد بلور سلنیدروی در فاز زینکبلند ، (b): نمودار انرژی کل بر حسب ثابت شبکه.....	۷
 شکل (۷-۱) (a) نمودار ساختار نواری ZnSe. (b) نمودار چگالی حالت‌های کل ZnSe چگالی حالت‌های جزئی ZnSe ..... .....	۸
شکل (۸-۱) نمودار فرکانس پراکندگی فونون در راستاهای پر تقارن.....	۹
شکل (۹-۱) تابع دی الکتریک قسمت موهومی.....	۱۱
شکل (۱۰-۱) گشتاور مغناطیسی کل و جزء ZnSe آلایش شده.....	۱۲
شکل (۱۱-۱) چگالی حالت کلی ZnSe آلایش شده.....	۱۳
شکل (۱۲-۱) چگالی حالت جزئی ZnSe آلایش شده.....	۱۳
شکل (۱۳-۱) نمودار قسمت موهومی و حقیقی تابع دی الکتریک ZnSe خالص و آلایش یافته.....	۱۵
شکل (۱۴-۱) بازتابندگی مربوط به ZnSe خالص و آلایش یافته.....	۱۶
شکل (۱۵-۱) نمودار جذب مربوط به ZnSe خالص و آلایش یافته .....	۱۷
شکل (۱۶-۱) : نمودار تابع دی الکتریک برای $Be_xZn_{1-x}Se$ در غلظت های مختلف $x=0/25, x=+0/25, x=+0/5$ و $x=0/75, x=+0/5$ نمودار نقطه چین نتیجه یک کار تجربی می باشد .....	۱۹
شکل (۱۷-۱) محاسبه ساختار نواری اسپین قطبی برای $Zn_{0.75}TM_{0.25}Se$ .....	۲۱
شکل (۱۸-۱) چگالی حالت‌های کل برای $Zn_{0.75}TM_{0.25}Se$ .....	۲۳
شکل (۱۹-۱) گشتاور مغناطیسی برای $Zn_{0.75}TM_{0.25}Se$ .....	۲۴
شکل (۲۰-۱) نمودار XRD مربوط به ZnSe .....	۲۵
شکل (۲۱-۱) نمودار جذب مربوط به ZnSe .....	۲۵
شکل (۲۲-۱) نمودار عبور مربوط به ZnSe .....	۲۵
شکل (۲۳-۱) نمودار ضریب خاموشی مربوط به ZnSe .....	۲۶
شکل (۲۴-۱) نمودار ضریب شکست مربوط به ZnSe .....	۲۶
شکل (۲۵-۱) نمودار تابع دی الکتریک مربوط به ZnSe .....	۲۷

شکل (۱-۲) تقسیم سلول واحد به نواحی مافین تین و نواحی بین جایگاهی.....	۴۸
شکل (۱-۳) سلول واحد بلور سلنیدروی در فاز زینک بلند .....	۵۶
شکل (۲-۳) نمودار مربوط به بهینه سازی حجمی در تقریب GGA .....	۶۰
شکل (۳-۳) نمودار مربوط به بهینه سازی حجمی در تقریب LDA .....	۶۰
شکل (۴-۳) نمودار ساختار نواری ZnSe محاسبه شده در اینکار با تقریب GGA .....	۶۲
شکل (۵) نمودار چگالی حالت های کلی مربوط به نمونه ZnSe خالص محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA .....	۶۳
شکل (۶-۳) نمودار چگالی حالت های جزئی مربوط به اتم های Zn محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA .....	۶۴
شکل (۷-۳) نمودار چگالی حالت های جزئی مربوط به اتم های Se محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA .....	۶۴
شکل (۸-۳) نمودار ساختار نواری ZnSe محاسبه شده در اینکار با استفاده از تقریب LDA .....	۶۵
شکل (۹-۳) نمودار چگالی حالت های کلی مربوط به نمونه ZnSe خالص محاسبه شده با استفاده از تقریب LDA .....	۶۶
شکل (۱۰-۳) نمودار چگالی حالت های جزئی برای اتم های Zn محاسبه شده با استفاده از تقریب LDA .....	۶۶
شکل (۱۱-۳) نمودار چگالی حالت های جزئی برای اتم های Se محاسبه شده با استفاده از تقریب LDA .....	۶۷
شکل (۱۲-۳) نمودار تغییرات تابع دی الکتریک بر حسب انرژی برای سلنید روی خالص محاسبه شده در اینکار .....	۶۸
شکل (۱۳-۳) نمودار ضریب شکست بر حسب تابعی از انرژی برای سلنید روی خالص محاسبه شده در اینکار .....	۶۹
شکل (۱۴-۳) نمودار ضریب خاموشی بر حسب تابعی از انرژی برای سلنید روی خالص محاسبه شده در اینکار .....	۶۹
شکل (۱۵-۳) نمودار بازتابندگی بر حسب تابعی از انرژی برای سلنید روی خالص محاسبه شده در اینکار .....	۷۰
شکل (۱۶-۳) نمودار اتلاف انرژی بر حسب تابعی از انرژی برای سلنید روی خالص محاسبه شده در اینکار .....	۷۱
شکل (۱۷-۳) نمودار رسانندگی اپتیکی بر حسب تابعی از انرژی برای سلنید روی خالص محاسبه شده در اینکار .....	۷۱
شکل (۱۸-۳) نمودار ضریب جذب بر حسب تابعی از انرژی برای سلنید روی خالص محاسبه شده در	

اینکار	72
شکل (۱-۴) نمودار بهینه سازی حجمی سلنید روی آلائیده با ۶/۲۵٪ بورون	77
شکل (۲-۴) نمودار بهینه سازی حجمی سلنید روی آلائیده با ۱۲/۵٪ بورون	77
شکل (۳-۴) نمودار بهینه سازی حجمی سلنید روی آلائیده با ۲۵٪ بورون	78
شکل (۴-۴) نمودار چگالی حالت های کل مربوط به نمونه های آلائیده با ۲۵٪ بورون	80
شکل (۵-۴) نمودار چگالی حالت های کل مربوط به نمونه های آلائیده با ۱۲/۵٪ بورون	80
شکل (۶-۴) نمودار چگالی حالت های کل مربوط به نمونه های آلائیده با ۲۵٪ بورون	80
شکل (۷-۴) نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های Zn در نمونه های ZnSe آلائیده با ۶/۲۵٪ بورون	81
شکل (۸-۴) نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های Se در نمونه های ZnSe آلائیده با ۶/۲۵٪ بورون	81
شکل (۹-۴): نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های B در نمونه های ZnSe آلائیده با ۶/۲۵٪ بورون	82
شکل (۱۰-۴) نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های Zn در نمونه های ZnSe آلائیده با ۱۲/۵٪ بورون	82
شکل (۱۱-۴) نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های Se در نمونه های ZnSe آلائیده با ۱۲/۵٪ بورون	83
شکل (۱۲-۴) نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های B در نمونه های ZnSe آلائیده با ۱۲/۵٪ بورون	83
شکل (۱۳-۴) نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های Zn نمونه آلائیده با ۲۵٪ بورون	85
شکل (۱۴-۴) نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های Se نمونه آلائیده با ۲۵٪ بورون	85
شکل (۱۵-۴) نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های B نمونه آلائیده با ۲۵٪ بورون	85
شکل (۱۶-۴) ساختار نوار انرژی مربوط به نمونه $Zn_{0.9375}B_{0.0625}Se$	86
شکل (۱۷-۴) ساختار نوار انرژی مربوط به نمونه $Zn_{0.875}B_{0.125}Se$	87
شکل (۱۸-۴) ساختار نوار انرژی مربوط به نمونه $Zn_{0.75}B_{0.25}Se$	87
شکل (۱۹-۴) نمودار قسمت حقیقی تابع دی الکتریک برای غلظت های مختلف بورون در خالص و آلائیده با بورون	89
شکل (۲۰-۴) نمودار قسمت موهمی تابع دی الکتریک برای غلظت های مختلف بورون در خالص و آلائیده با بورون	90
شکل (۲۱-۴) نمودار جذب برای نمونه های $Zn_{1-x}B_xSe$	91
شکل (۲۲-۴) نمودار ضریب شکست برای نمونه های $Zn_{1-x}B_xSe$	92

۹۳ ..... شکل (۲۳-۴) نمودار ضریب خاموشی برای نمونه های  $Zn_{1-x}B_xSe$

۹۴ ..... شکل (۲۴-۴) نمودار بازتابندگی برای نمونه های  $Zn_{1-x}B_xSe$

۹۴ ..... شکل (۲۵-۴) نمودار اتلاف برای نمونه های  $Zn_{1-x}B_xSe$

۹۵ ..... شکل (۲۶-۴) نمودار رسانندگی اپتیکی برای نمونه های  $Zn_{1-x}B_xSe$

۹۷ ..... شکل (۲۷-۴) نمودار بهینه سازی حجمی سلنید روی آلائیده با  $6/25\%$  منیزیم.

۹۷ ..... شکل (۲۸-۴) نمودار بهینه سازی حجمی سلنید روی آلائیده با  $12/5\%$  منیزیم.

۹۸ ..... شکل (۲۹-۴) نمودار بهینه سازی حجمی سلنید روی آلائیده با  $25/2\%$  منیزیم.

۹۹ ..... شکل (۳۰-۴) نمودار چگالی حالت های کل  $ZnSe$  برای آلائیش  $6/25\%$  منیزیم.

۱۰۰ ..... شکل (۳۱-۴) نمودار چگالی حالت های کل  $ZnSe$  برای آلائیش  $12/5\%$  منیزیم.

۱۰۰ ..... شکل (۳۲-۴) نمودار چگالی حالت های کل  $ZnSe$  برای آلائیش  $25/2\%$  منیزیم.

۱۰۱ ..... شکل (۳۳-۴) نمودار چگالی حالت های جزئی مربوط به اتم های  $Zn$  نمونه  $ZnSe$  آلائیده با  $6/25\%$  منیزیم.

۱۰۱ ..... شکل (۳۴-۴) نمودار چگالی حالت های جزئی مربوط به اتم های  $Se$  نمونه  $ZnSe$  آلائیده با  $6/25\%$  منیزیم.

۱۰۱ ..... شکل (۳۵-۴) نمودار چگالی حالت های جزئی مربوط به اتم های  $Mg$  نمونه  $ZnSe$  آلائیده با  $6/25\%$  منیزیم.

۱۰۲ ..... شکل (۳۶-۴) نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های  $Zn$  نمونه  $ZnSe$  آلائیده با  $12/5\%$  منیزیم.

۱۰۳ ..... شکل (۳۷-۴) نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های  $Se$  نمونه  $ZnSe$  آلائیده با  $12/5\%$  منیزیم.

۱۰۳ ..... شکل (۳۸-۴) نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های  $Mg$  نمونه  $ZnSe$  آلائیده با  $12/5\%$  منیزیم.

۱۰۴ ..... شکل (۳۹-۴) نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های  $Zn$  نمونه  $ZnSe$  آلائیده با  $25/2\%$  منیزیم.

۱۰۴ ..... شکل (۴۰-۴) نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های  $Se$  نمونه  $ZnSe$  آلائیده با  $25/2\%$  منیزیم.

۱۰۵ ..... شکل (۴۱-۴) نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های  $Mg$  نمونه  $ZnSe$  آلائیده با  $25/2\%$  منیزیم.

۱۰۸ ..... شکل (۴۲-۴) نمودارهای قسمت حقیقی تابع دی الکتریک برای نمونه های  $Zn_{1-x}Mg_xSe$

۱۰۸ ..... شکل (۴۳-۴) نمودارهای قسمت موهومی تابع دی الکتریک برای نمونه های  $Zn_{1-x}Mg_xSe$

۱۰۹ ..... شکل (۴۴-۴) نمودارهای جذب برای نمونه های  $Zn_{1-x}Mg_xSe$

..... ۱۱۰	شکل (۴۵-۴) نمودارهای ضریب شکست برای نمونه های $Zn_{1-x}Mg_xSe$
..... ۱۱۱	شکل (۴۶-۴) نمودارهای ضریب خاموشی برای نمونه های $Zn_{1-x}Mg_xSe$
..... ۱۱۲	شکل (۴۷-۴) نمودارهای بازتابندگی بر حسب تابعی از انرژی، برای نمونه های $Zn_{1-x}Mg_xSe$
..... ۱۱۳	..... شکل (۴۸-۴) نمودار های اتلاف انرژی بر حسب تابعی از انرژی برای نمونه های $Zn_{1-x}Mg_xSe$
..... ۱۱۴	..... شکل (۴۹-۴) نمودارهای رسانندگی اپتیکی بر حسب تابعی از انرژی برای نمونه های $Zn_{1-x}Mg_xSe$

## فهرست جدولها

..... ۲	جدول (۱-۱) ویژگی های ساختاری سلنید روی در فاز زینک بلند (مکعبی)
..... ۷	جدول (۱-۲) ثابت شبکه(a)، مدول حجمی(B) و مشتق مدول حجمی (B')
..... ۹	جدول (۳-۱) ثابت شبکه تعادلی $a_0(A^\circ)$ و مدول حجمی $B_0$ و مشتق مدول حجمی $B'$ در حجم تعادلی
..... ۱۰	جدول (۴-۱) مقدار عددی نوار الکترونی برای پایین ترین نوار رسانش و پهناهی نوار ظرفیت
..... ۱۷	جدول (۵-۱) محاسبات ثابت شبکه و مدول حجمی برای $Be_xZn_{1-x}Se$
..... ۱۸	جدول (۶-۱) محاسبات گاف نواری برای $Be_xZn_{1-x}Se$ در راستاهای مختلف با تقریب GGA
..... ۲۰	جدول (۷-۱) محاسبات ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق مدول حجمی برای $Se_{0.75}TM_{0.25}$ در دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرمغناطیس
..... ۲۲	جدول (۸-۱) محاسبه انرژی گاف برای $Se_{0.75}TM_{0.25}$ در $(Fe, Cr, Ni, Co)$
..... ۵۷	جدول (۱-۳) طول و زاویه پیوند محاسبه شده برای $ZnSe$ در فاز زینک بلند
..... ۵۸	جدول (۲-۳) مقادیر بار کل اتم و بار در داخل کره مافین-تین هر اتم با استفاده از تقریب GGA
..... ۵۸	جدول (۳-۳) مقادیر بار کل و بار در داخل کره مافین-تین هر اتم با استفاده از تقریب LDA
..... ۵۹	جدول (۴-۳) مقادیر ثابت شبکه محاسبه شده برای $ZnSe$ با استفاده از دو تقریب GGA و LDA
..... ۶۱	جدول (۳-۵) مقادیر محاسبه شده برای $B$ مدول حجمی، $B'$ مشتق مدول حجمی در حجم تعادلی
..... ۶۲	جدول (۶-۳) مقایسه گاف نواری محاسبه شده با نتایج نظری دیگران
..... ۷۰	جدول (۷-۳) مقایسه ضریب دی الکتریک و ضریب شکست استاتیک سلنید روی خالص در این کار و کارهای تئوری دیگران

جدول(۴-۱) شعاع مافین-تین مربوط به عناصر Se.Zn.B	۷۶
جدول(۲-۴) مقادیر ثابت شبکه، مدول حجمی، حجم تعادلی و انرژی کل حالت پایه برای نمونه های آلائیده با بورون	۷۸
جدول (۳-۴): مقادیر گاف نواری برای نمونه های سلنید روی آلائیده با $\omega_{Zn} = 0.25$ و $\omega_{Se} = 0.25$	۸۸
جدول(۴-۴) شعاع مافین-تین مربوط به عناصر Se Zn Mg	۹۶
جدول(۴-۵): مقادیر ثابت شبکه، مدول حجمی، حجم تعادلی و انرژی کل حالت پایه برای $Zn_{1-x} Mg_x Se$	۹۸
جدول(۴-۶) مقادیر ثابت دی الکتریک استاتیک ( $\epsilon_1(\omega=0)$ ) محاسبه شده برای $Zn_{1-x} Mg_x Se$	۱۰۶





## فصل اول:

هروری بر کارهای نظری و تجربی انجام گرفته

و

معرفی کمیت های اپسیکلی

## ۱-۱ مقدمه:

سلنید روی (ZnSe) یکی از ترکیبات نیمرسانای گروه VI-II می باشد. این ترکیب از پایداری شیمیایی بالایی برخوردار بوده و دارای گاف انرژی مستقیم  $2.67 \text{ eV}$  در دمای اتاق می باشد [۱]. سلنید روی با دو ساختار ورتسایت (شش گوش) و زینک بلند (مکعبی) وجود دارد، که فاز مکعبی آن پایدارتر است. بعضی از خصوصیات ساختاری سلنید روی در ساختار مکعبی در جدول (۱-۱)، ذکر شده است :

جدول (۱-۱): ویژگی های ساختاری سلنید روی در فاز زینک بلند (مکعبی) [۲، ۳].

F $\bar{4}3m$	گروه فضایی
$T_d$	گروه نقطه ای
۵/۶۶۸۵	ثابت شبکه ( $\text{\AA}^\circ$ )
۵/۲۶۲۱	چگالی جرمی ( $\text{g}/\text{Cm}^3$ )
۱۴۴ / ۳۵	جرم مولی ( $\text{g/mol}$ )
۴/۰۰۸۷	فاصله اتمی (کاتیون - کاتیون) ( $\text{\AA}^\circ$ )
۲/۴۵۴۸	فاصله اتمی (کاتیون - آنیون) <sup>۱</sup> ( $\text{\AA}^\circ$ )

سلنید روی عموماً به صورت نیمرسانای نوع-n تولید می شود و تولید نوع-p این ماده دشوار است.

ولی اخیراً با استفاده از نیتروژن به عنوان آلاینده، در ساخت ZnSe نوع-p تا حدودی به موفقیت

دست یافته اند [۴].

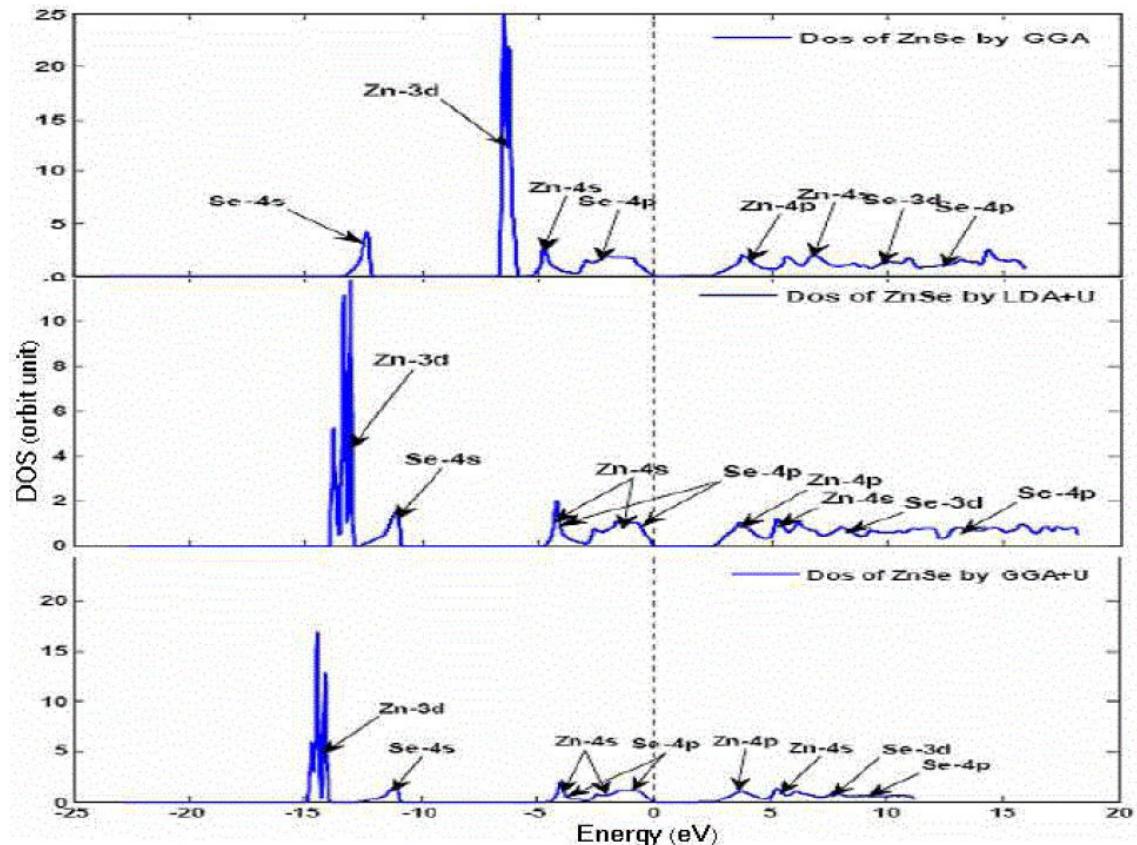
## ۱-۲ کاربرد ها:

این ترکیب به دلیل داشتن گاف نواری پهن، برای ساخت قطعات اپتو الکترونیکی نظیر دیودهای نور گسیل و لیزرهای گسیلنده نور آبی - سبز کاندیدای مناسبی میباشد [۵، ۶]. همچنین به دلیل جذب کم در گستره وسیعی از طول موج ها، خاصیت پاد بازتابی در ناحیه فرو سرخ و داشتن ضریب بازتاب بالا برای سایر طول موج ها در سلول های خورشیدی مورد استفاده قرار میگیرد [۷، ۵]. مقدار گاف نواری تأثیر زیادی روی جذب اپتیکی و رسانش الکتریکی دارد. نیمرساناهای با گاف نواری مستقیم در زمینه اپتیکی برای طول موج های کوتاه کاربردهای بیشتری دارند. آنها همچنین استفاده های مختلفی مانند لیزرهای گسیلنده نور(LEDS) و آشکار سازهای UV و لیزرهای نیمرسانا و دارند[۸]. سلنید روی با توجه به ویژگی های خاص خود، مانند خواص غیر خطی نوری، فوتولومیسانس تبدیل به ماده نوید بخش شده است. از کاربردهای دیگر می توان به ترانزیستورهای لایه نازک، لیزر، صفحه نمایش، پنجره لایه نازک ناهمگون نوع n، حسگر نور، مبدل مافوق صوت و غیره اشاره کرد. سلنید روی آلایش یافته با تلریوم می تواند به عنوان آشکار ساز سوسوزن به قله تابشی nm ۶۴۰ عمل کند که برای انطباق با دیود های نوری مناسب است. این ترکیب در آشکار سازهای پرتو گاما و پرتو X و نیز مبدل های فرا صوت استفاده می شود[۹].

## ۱-۳ مروری بر کارهای انجام شده :

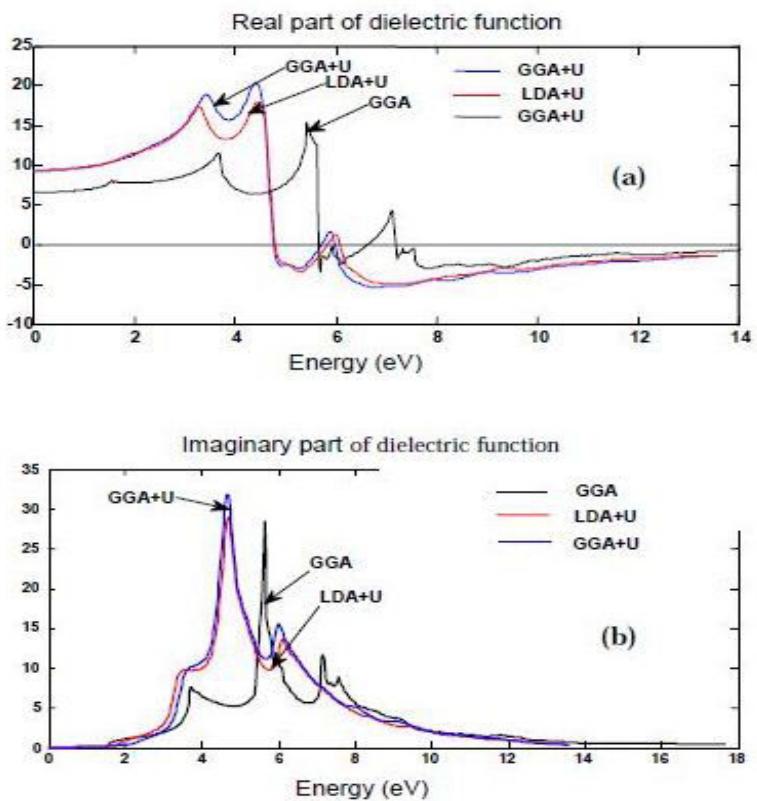
ابتدا به بررسی چند مقاله تئوری راجع به بررسی خواص و ساختار سلنید روی می پردازیم. در اولین مقاله به بررسی کاری از گروه عربشاهی می پردازیم که به بررسی خواص اپتیکی سلنید روی منتج شد[۷]، در این مقاله بررسی خواص اپتیکی با استفاده از تقریب های LDA، GGA+U، GGA، LDA+U برای پتانسیل تبادلی همبستگی، انجام شده است. بررسی نمودار چگالی حالت سلنید روی نشان می دهد که قسمت بالایی نوار ظرفیت (نزدیک تراز فرمی) از حالت های p اتم سلنید و s اتم روی، تشکیل شده است. حالت p اتم روی، سهم عمدۀ را در کمینه نوار رسانش دارد که منجر به

تشکیل گاف نواری بین این حالت و حالت p اتم سلنید می شود. در شکل (۱-۱)، نمودار چگالی حالت سلنیدروی حاصل از کار این گروه نشان داده شده است.

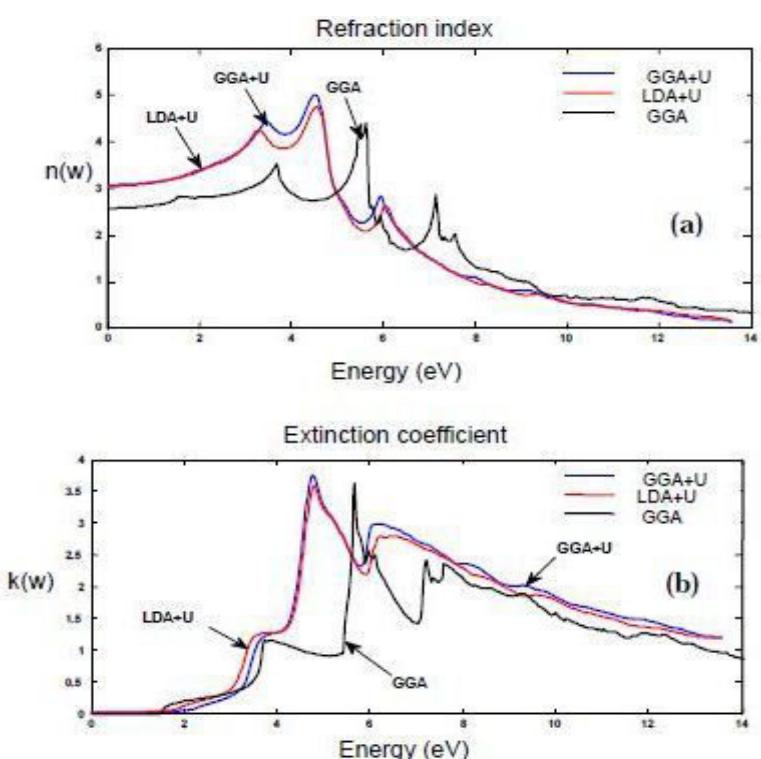


شکل (۱-۱): نمودار چگالی حالت کل برای ترکیب ZnSe خالص [۷].

در بررسی قسمت موهومنی و حقیقیتابع دی الکتریک، قله هایی در نمودار قسمت موهومنی تابع دی الکتریک مشاهده کردند که بلند ترین قله در تقریب GGA در حدود  $5/64$  eV است، که ناشی از گذار از نوار ظرفیت به نوار رسانش یعنی از  $\text{Zn}-4\text{s}$  به  $\text{Se}-4\text{p}$  می باشد. این قله در تقریب GGA+U در شکست و ضریب خاموشی پرداختند، که در شکل (۱-۳)، نشان داده شده است. در نمودار ضریب شکست اولین قله که ناشی از گذار الکترون از تراز اشغال شده زیر تراز فرمی به تراز اشغال نشده در نوار رسانش میباشد، اولین قله در تقریب GGA، در  $3/72$  eV در تقریب U  $3/66$  eV و در تقریب LDA+U  $4/77$  eV در  $4/69$  eV مشاهده شد (شکل ۲-۱). همچنین به بررسی ضریب تقریب U  $3/5$  eV می باشد.

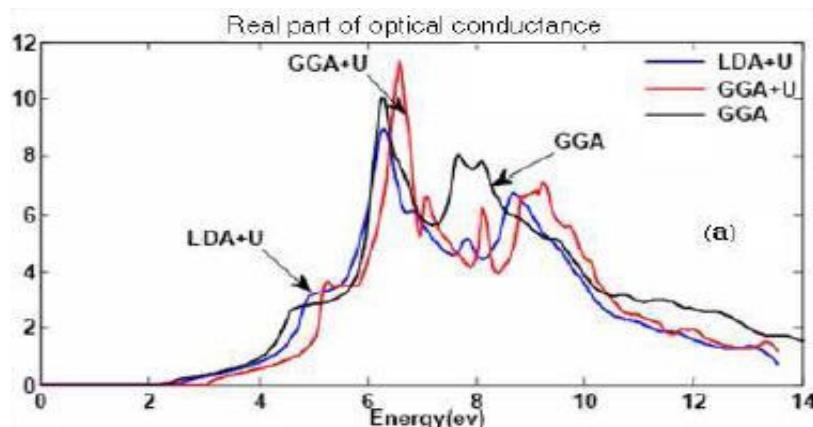


شكل (٢-١): نمودار تابع دی الکتریک، (a): قسمت حقیقی، (b): قسمت موهومی [٧]

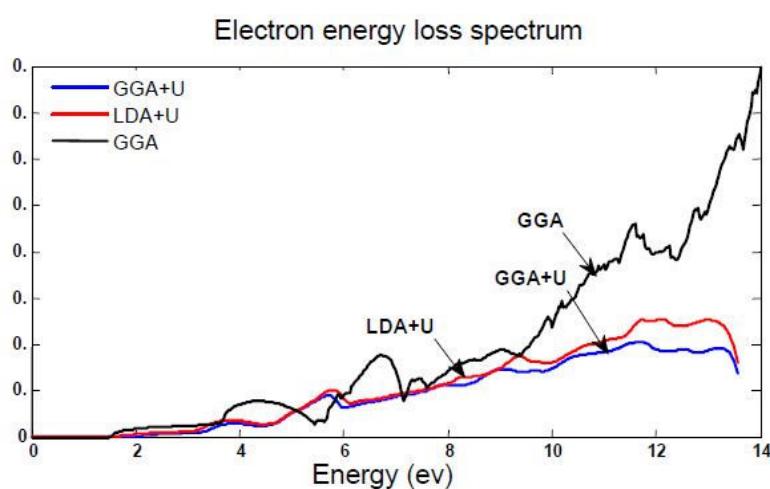


شكل (٣-١): (a): نمودار ضریب شکست، (b): نمودار ضریب خاموشی [٧]

نمودار رسانندگی اپتیکی که در آن گاف اپتیکی در تقریب GGA،  $1/48$  eV، در تقریب LDA+U،  $1/28$  eV و در تقریب GGA+U،  $1/83$  eV می باشد (شکل ۱-۴) و همچنین در بررسی اتلاف انرژی که در تقریب GGA در انرژی های بالاتر از eV  $1/53$  و در در تقریب U، GGA+U، LDA+U، در انرژی های بالاتر از eV  $2$ ، اتلاف انرژی شروع می شود.

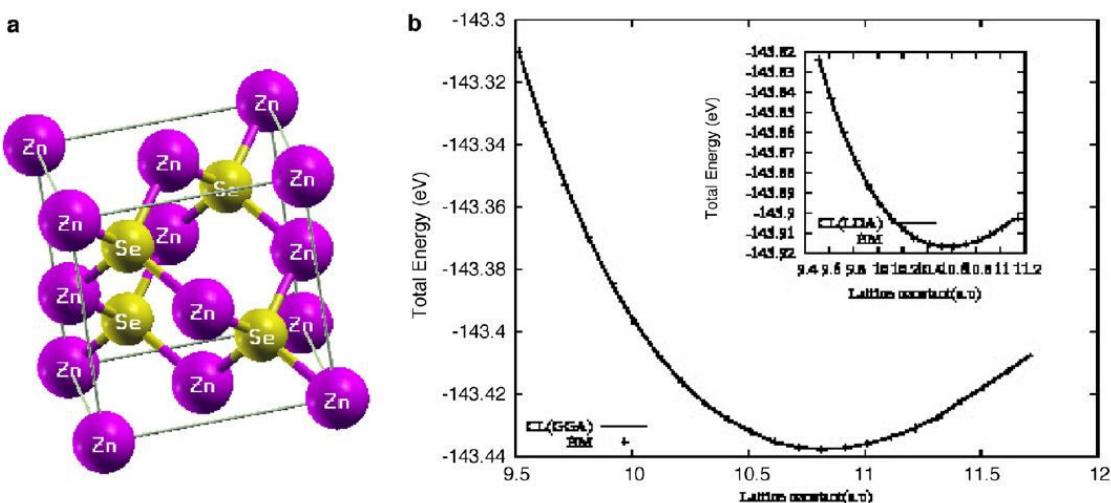


شکل(۱-۴): نمودار رسانندگی اپتیکی [۷].



شکل(۱-۵) : نمودار اتلاف انرژی [۷].

گروه آدتونجی<sup>۱</sup> نیز به بررسی خواص الکترونی سلنید روی پرداختند. آنها ابتدا به بهینه سازی حجم پرداختند که نتیجه بدست آمده در توافق با دیگر محاسبات تئوری بود (شکل ۱-۶).



شکل (۱-۶) : (a): سلول واحد بلور سلنیدروی در فاز زینکبلنید ، (b): نمودار انرژی کل بر حسب ثابت شبکه [۱۰].

این گروه با استفاده از تقریب های LDA و GGA، ثابت شبکه و مدول حجمی و مشتق مدول حجمی را محاسبه کردند که نتایج کار آنها در جدول (۲-۱) آورده شده است [۱۰].

جدول (۱-۲) : ثابت شبکه(a)، مدول حجمی(B) و مشتق مدول حجمی (B') [۱۰].

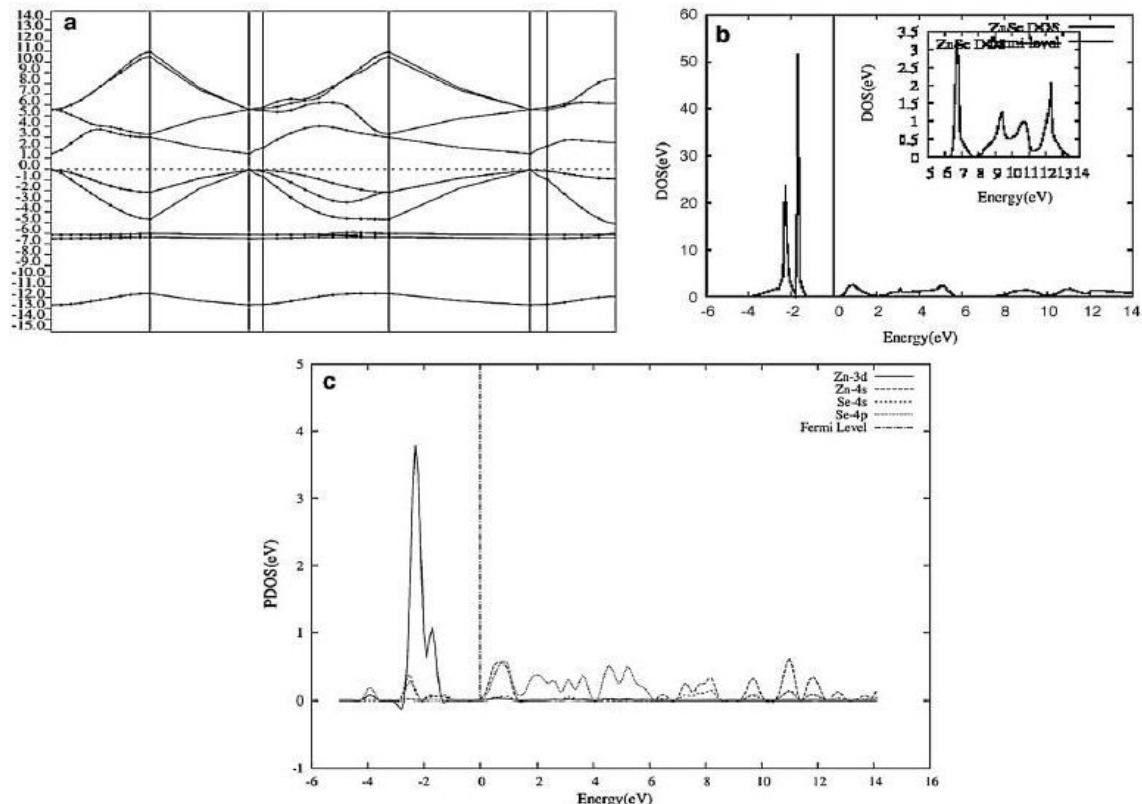
ماده	پارامتر	نتایج
ZnSe	a(a.u)	۵/۵۹۴ <sup>۱</sup> ، ۵/۷۲۸ <sup>۲</sup>
ZnSe	B(GPa)	۶۸/۰۰ <sup>۱</sup> ، ۵۸/۵۰ <sup>۲</sup>
ZnSe	B'	۴/۰۷ <sup>۱</sup> ، ۳/۹۴ <sup>۲</sup>

۱: LDA      ۲:GGA

در محاسبه چگالی حالت کلی در بازه انرژی eV ۸ - ۱۴ eV شکل (۷-۱)، شاهد یک قله تیز در محدوده eV ۲ - و نیز قله های کوچک در محدوده eV ۸ - ۱۱ eV بودند و با نگاهی دقیق‌تر در نمودار

<sup>۱</sup> Adetunji

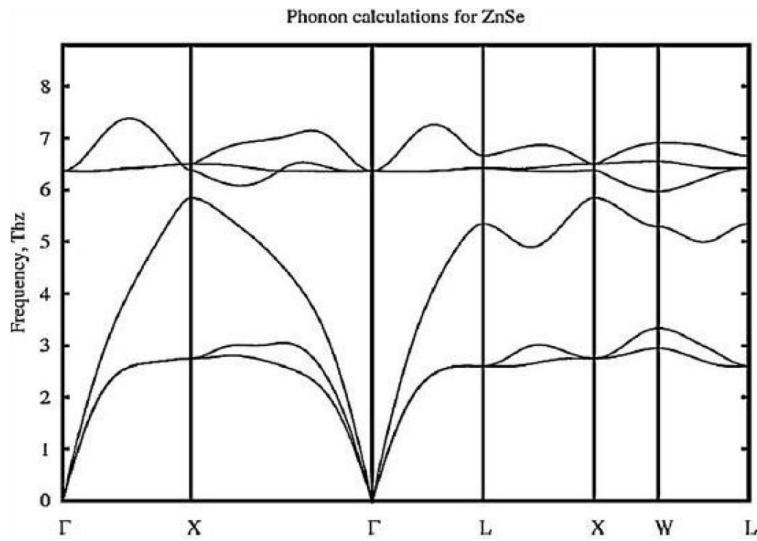
چگالی حالات جزئی، به این نتیجه دست یافتند که قله تیز واقع در در  $eV = 2$ -، ناشی از اوربیتال  $3d$  اتم Zn می باشد، قله های بین تراز فرمی و  $eV = 14$  ناشی از  $4s$ -  $4p$  و Se-  $4p$  می باشند که با توجه به هیبریداسیون بین این دو اوربیتال، هر دو نقش زیادی در نوار رسانش دارند.



شکل (۱-۷): (a) نمودار ساختار نواری ZnSe، (b) نمودار چگالی حالت های کل ZnSe، (c) نمودار چگالی حالت های جزئی ZnSe.  
[ ۱۰ ]

این گروه سپس به بررسی منحنی پراکندگی فونون پرداختند که توانستند محاسبات را فقط در ناحیه اول بریلوئن انجام دهند. محاسبات نشان داد که، در نقطه گاما، در راستای تقارن های بالا در جهت X، چهار شاخه پراکندگی وجود دارد که بعدها به شش شاخه در راستاهای  $L \rightarrow X$  و  $L \rightarrow \Gamma$  و  $X \rightarrow W$  تقسیم می شوند. با متمایز سازی این فرکانس های فونونی در چهار حالت، عبارتند از : حالت صوتی طولی(AL)، حالت صوتی عرضی(AT)، حالت اپتیکی طولی (OL)، حالت اپتیکی عرضی(OT)، تشخیص جهت های تقارن های بالا، میسر می شود. در نمودار شکل (شکل ۱-۸)، در

جهت های  $X \rightarrow \Gamma$  و  $L \rightarrow \Gamma$  شاخه های اپتیکی و صوتی در دو بخش طولی و عرضی، در جهت های  $L \rightarrow X$  و  $X \rightarrow W$  و  $W \rightarrow L$  وجود دارد. نمودار در بالای  $\text{THz}$  ۷، در حالت (OL)، در حالیکه در بالای  $\text{THz}$  ۶ در حالت (OT) و به طور مشابه، در بالای  $\text{THz}$  ۲/۵، در حالت (AT)، در حالی که در بالای  $\text{THz}$  ۵ در حالت (AL) می باشد.



شکل (۱-۸): نمودار فرکانس پراکندگی فونون در راستاهای پر تقارن [۱۰].

در ادامه به مقاله ای از گروه خناتا<sup>۲</sup>، می پردازیم. این گروه، خواص الکترونی و اپتیکی سلنید روی را با تقریب LDA مورد مطالعه قرار دادند [۱۱]. در ابتدا به محاسبه ثابت شبکه تعادلی و مدول حجمی و مشتق مدول حجمی پرداختند. در جدول (۱-۳)، نتایج مربوطه را می بینیم.

جدول (۱-۳) : ثابت شبکه تعادلی ( $a_0(A^\circ)$ ) و مدول حجمی  $B_0$  و مشتق مدول حجمی  $B'$  در حجم تعادلی [۱۱].

ناتایج تجربی دیگران	نتایج	پارامتر	ماده
۵/۶۶	۵/۶۲	$a_0(A^\circ)$	ZnSe
۶۴/۷	۷۱/۸۲	$B_0(GPa)$	ZnSe
۴/۷۷	۴/۸۸	$B'$	ZnSe

<sup>۲</sup> Khenata

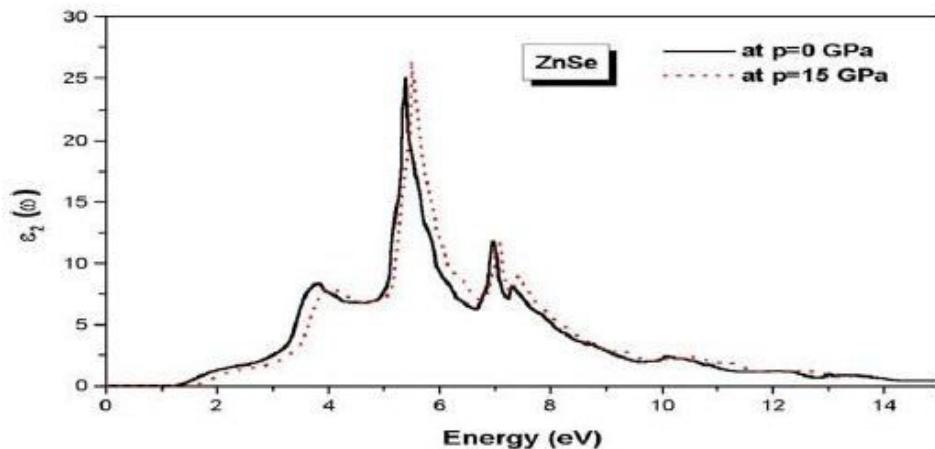
در بررسی خواص الکترونی به مطالعه ساختار نواری پرداختند که شاهد گاف نواری مستقیم بودند و بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش در نقطه  $\Gamma$  دیده شد. در جدول (۱-۴)، شاهد مشخصات برجسته ساختار نواری محاسبه شده (گاف نواری، پهنهای نوار ظرفیت) می باشیم.

جدول (۱-۴) : مقدار عددی نوار الکترونی برای پایین ترین نوار رسانش و پهنهای نوار ظرفیت [۱۱].

کمیت	$\Gamma_{15v} - \Gamma_{1c}$	$\Gamma_{15v} - X_{1c}$	$\Gamma_{15v} - \Gamma_{1c}$	$\Gamma_{3v} - \Gamma_{1c}$	پهنهای نوار ظرفیت
نتایج به دست آمده	۱/۳۱	۲/۶۳	۲/۳۴	۳/۳۶	۱۳/۶۴
نتایج تجربی	۲/۸۲	۴/۳	۳/۷	۴/۷	

سپس به بررسی نمودار چگالی حالت ها پرداختند و مشاهده کردند که، اولین قله که در  $12/48\text{ eV}$ - متمرکز شده ناشی از حالت های s اتم Se و دومین قله، واقع در  $56/4\text{ eV}$ ، زیر صفر انرژی، که ناشی از اوربیتال d اتم Zn بوده و تا حدی اوربیتال p اتم Se بوده و قله ای نیز در بین  $5/5\text{ eV}$ - و صفر جایگزیده شده که این نوارهای ظرفیتی ناشی از p اتم Zn و s اتم Se می باشد. در بالای تراز فرمی نوارها ناشی از اوربیتال s و p اتم Zn و تا حد کمی اوربیتال d اتم Se می باشد. پهنهای نوار ظرفیت نیز  $13/64\text{ eV}$  محاسبه شد. بررسی خواص اپتیکی نشان داد که در قسمت موهومی تابع دی الکتریک، شکل (۱-۹)، اولین نقطه بحرانی واقع در  $1/31\text{ eV}$  که مربوط به گذار  $\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$  است که آستانه گذار برای گذارهای اپتیکی دی الکتریک می باشد و به لبه جذب معروف است. قله اصلی در  $5/37\text{ eV}$  و قله مربوط به گذار در راستاهای  $\Delta$  و  $\Sigma$  می باشد ولی در نتایج تجربی، نقطه بحرانی در  $2/7\text{ eV}$  و قله اصلی در  $6/2\text{ eV}$  گزارش شده که با قیاس داده های نظری بدست آمده، یک جابجایی انرژی در حدود

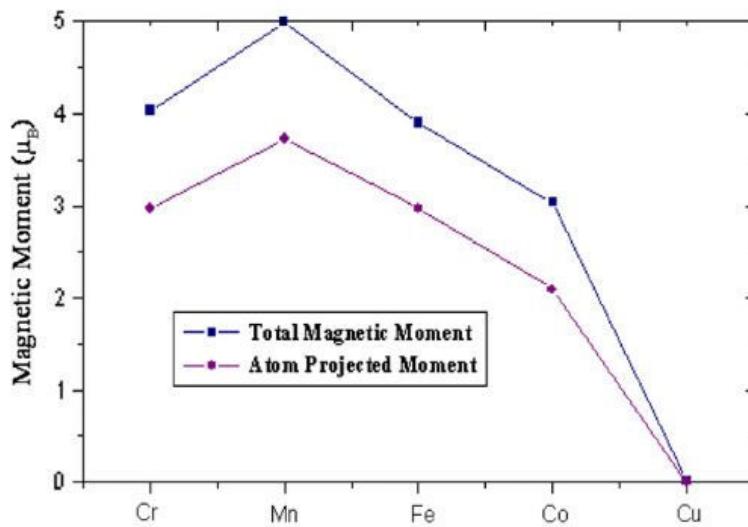
۱/۲۰ eV برای آستانه و ۰/۸ eV برای قله اصلی را مشاهده کردند. همچنین این گروه ثابت دی الکتریک را ۷/۴ بدست آوردند.



شکل(۹-۱) :تابع دی الکتریک قسمت موهومنی [۱۱].

گروه بنستالی<sup>۳</sup>، خواص الکترونی و اپتیکی و مغناطیسی سلنید روی آلایش یافته با Cr, Cu, Fe, Co, Mn را مورد مطالعه قرار دادند[۱۲]. محاسبات با تقریب LDA انجام شد. با بررسی گشتاور مغناطیسی، (شکل ۱-۱۰)، دریافتند که بین گشتاور کل اتم و جمع گشتاورهای جزئی یک اختلافی وجود دارد، که به طور مثال در مورد ZnCrSe ۰/۹۷  $\mu_B$  و جمع گشتاورهای جزئی ۴  $\mu_B$  بوده که اختلافی به بزرگی  $10/3 \mu_B$  دارد. این اختلاف به این معنی میباشد که گشتاور مغناطیسی به خوبی در اطراف فلز آلایش شده متصرف شده و گشتاور مغناطیسی باقیمانده بین همه اتم های مجاور توزیع شده است. همچنین در مورد CuZnSe، گشتاور مغناطیسی کل، مقدار کمی می باشد که بیانگر این می باشد که ساختار یک نیمرسانای ذاتی می باشد.

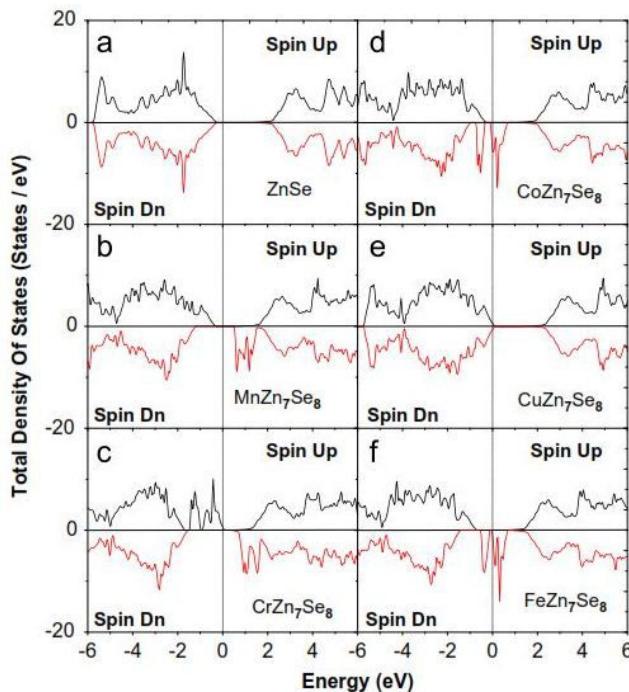
<sup>3</sup> Benstaali



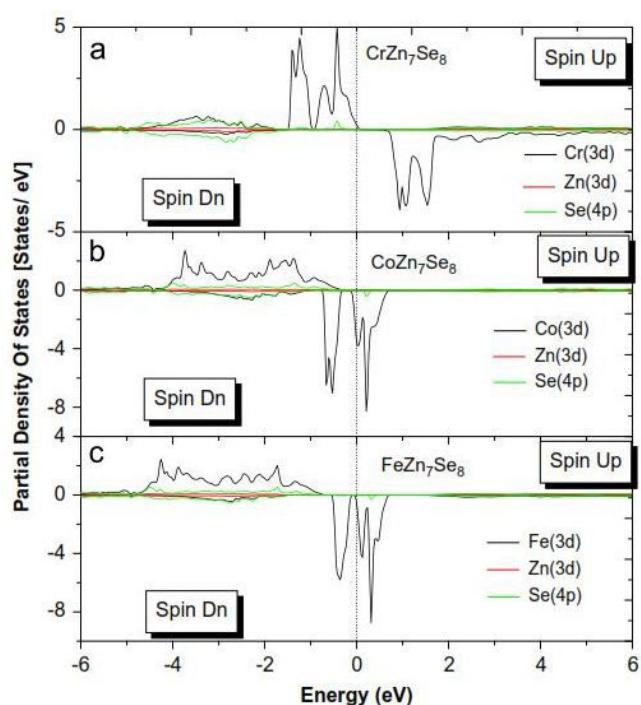
شکل(۱۰-۱): گشتاور مغناطیسی کل و جزء ZnSe آلایش شده [۱۲].

در بررسی چگالی حالت‌های ZnSe و آلایش یافته با Cr, Cu, Fe, Mn, Co (شکل ۱-۱۱)، به این نتیجه دست یافتند که در ماده خالص، سطح فرمی در محدوده گاف متمرکز شده که بیانگر این است که ZnSe یک نیمرسانا می‌باشد و چون در حالت اسپین بالا و پایین، رفتاری متقارن دیده شد، حاکی از این است که ماده خالص گشتاور مغناطیسی ندارد. در بررسی رفتار CuZnSe، سطح فرمی در بالای نوار ظرفیت دیده شد و نمودار در حالت اسپین بالا و پایین باز هم رفتار متقارن داشته که نشانگر این است که ساختار نیمرسانای ذاتی می‌باشد. در بررسی آلایش Mn، سطح فرمی از گاف نواری عبور می‌کند که بدین معنی می‌باشد که ساختار یک عایق ذاتی می‌باشد، اگر چه که گشتاور مغناطیسی آن یک مقدار صحیح می‌باشد. در این دو بررسی متوجه شدند که آلایش این دو عنصر، روی خواص الکترونیکی ماده خالص اثری ندارد سپس به آلایش Fe و Cr پرداختند (شکل ۱-۱۲)، که این آلایش‌ها چگالی حالت را در نزدیک تراز فرمی تغییر محسوسی داده و به قطبش اسپینی نوار ظرفیت سوق می‌دهد. بنابراین، این سه ماده شبیه فلز و فرومغناطیس هستند. در CrZnSe، نوارهای اسپین بالا، به طور کامل اشغال هستند، در حالیکه نوارهای اسپین پایین خالی هستند ولی در مورد آلایش Fe و

Co، نوارهای اسپین پایین به طور کامل پر بودند. حالت های جایگزیده در نزدیکی تراز فرمی از مشارکت الکترون های اوربیتال ۳d ۳ اتم آلایشی ناشی شدند.

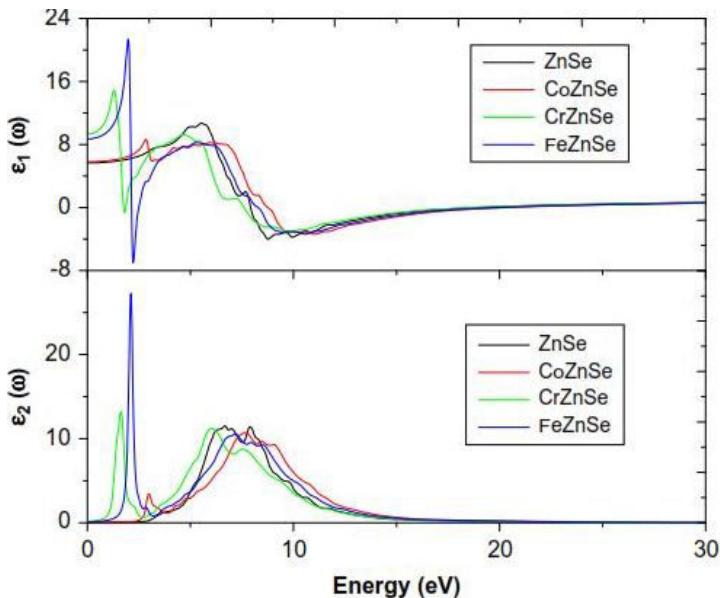


شکل(۱۱-۱): چگالی حالت کلی ZnSe آلایش شده [۱۲].



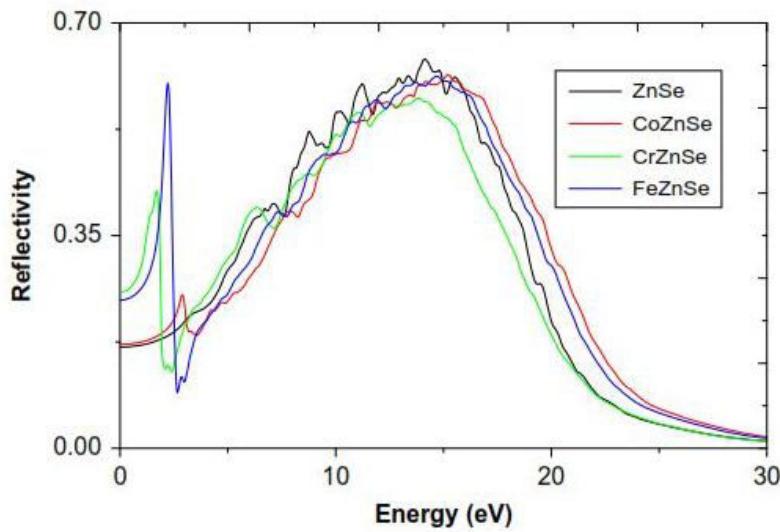
شکل(۱۲-۱): چگالی حالت جزئی ZnSe آلایش شده [۱۲].

خواص اپتیکی این سه آلایش نیز بررسی شد که محاسبات تابع دی الکتریک برای ماده خالص و آلایش شده با Fe, Co و Cr در شکل (۱۳-۱) نشان داده شده است. در بخش موهومی و حقیقی تابع دی الکتریک در محدوده انرژی های پایین قله هایی پدیدار شد که ناشی از آلایش می باشد که باعث جذب قوی می شوند و این ترکیبات را در این بازه انرژی، برای کاربرد خاص مفید قرار می دهد. در قسمت حقیقی تابع دی الکتریک ZnFeSe، مرتفع ترین قله به مقدار  $21/36$  eV در بازه انرژی  $1/75$  eV تا  $2/06$  eV می باشد. برای ZnCrSe، در بازه  $1/10$  eV تا  $1/42$  eV یک قله به ارتفاع  $14/89$  و برای ZnCoSe یک قله کوچک به ارتفاع  $8/64$  در محدوده  $2/94$  eV و  $2/59$  eV قابل مشاهده است. ثابت دی الکتریک ( $\epsilon_{\infty} = 0$ ) به اندازه گاف بستگی دارد، همچنانکه گاف افزایش می یابد، ثابت دی الکتریک کاهش یافته و کمترین گاف برای آلایش Cr نتیجه شد. اگر چه ( $\epsilon_{\infty} = 0$ ) در انرژی خاص صفر می شود سپس به کمینه مقدار کاهش یافته و مقداری منفی به دست آورده، این انرژی خاص  $7/90$  eV،  $7/60$  eV،  $8/30$  eV،  $8/75$  eV و  $8/15$  eV می باشند که به ترتیب برای ZnSe، CrZnSe، FeZnSe و SeCoZnSe اتفاق می افتد. مقدار منفی ( $\epsilon_{\infty} < 0$ )، نشانگر بازتاب کامل امواج الکترومغناطیسی در این بازه انرژی و در نتیجه رفتار فلزی این مواد را در پی دارد. بعد از این نقطه بحرانی، ( $\epsilon_{\infty} < 0$ ) افزایش یافته و در محدوده انرژی های بالا به صفر می رسد. در مورد ماده CrZnSe و FeZnSe قسمت حقیقی تابع دی الکتریک در انرژی های خیلی پایین و در بازه خیلی کوچک، مقدار منفی دارد که به ترتیب در  $1/73$  eV،  $1/85$  eV،  $2/50$  eV و  $2/15$  eV اتفاق می افتد. این بازه ها در ماده خالص دیده نمی شود. در نمودار قسمت موهومی، با آلایش، عرض ناحیه جذب افزایش و تیزی و ارتفاع قله ها نیز کاهش پیدا کرده است. در رفتار ماده CrZnSe یک جابجایی قرمز و در ماده ZnCoSe، یک جابجایی آبی را نتیجه گرفتند. در مورد ماده FeZnSe، عرض ناحیه جذب در کل بازه انرژی توسعه یافته که برای کاربرد خلاً به کار گرفته می شود.



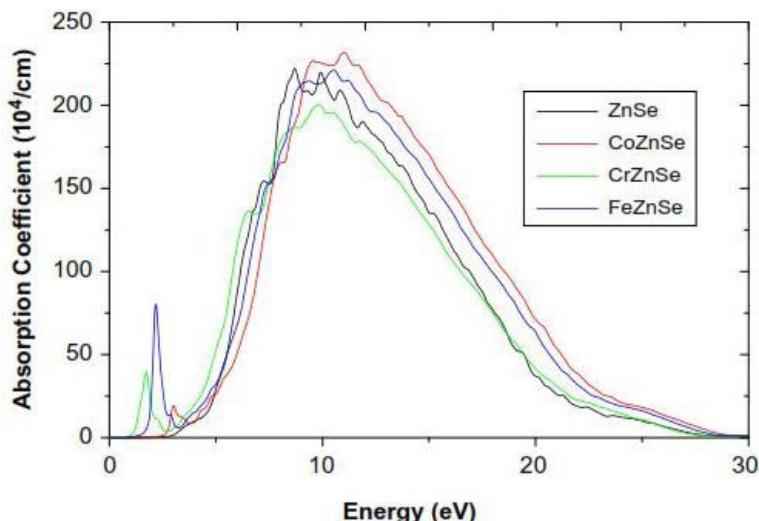
شکل(۱۳-۱۴): نمودار قسمت موهومی و حقیقی تابع دی الکتریک ZnSe خالص و آلایش یافته [۱۲].

در بررسی  $R(\omega)$ ، قله های اصلی در انرژی های  $2/21\text{ eV}$ ،  $1/70\text{ eV}$  و  $2/89\text{ eV}$  به ترتیب برای ترکیبات  $\text{CoZnSe}$ ،  $\text{FeZnSe}$ ،  $\text{CrZnSe}$  و  $\text{ZnSe}$  بازتابندگی دیده شد (شکل ۱۴-۱). بازتابندگی در بازه های  $8\text{ eV}$  تا  $20\text{ eV}$ ، با افزایش انرژی افزایش یافته که این ناشی از گذار بین نواری می باشد و باعث میشود که در همین محدوده کاهش جذب را داشته باشیم. قله های  $1/70\text{ eV}$  و  $2/21\text{ eV}$  به ترتیب مربوط به  $\text{FeZnSe}$  و  $\text{CrZnSe}$  می باشند که ناشی از مقدار منفی در تابع دی الکتریک می باشد و همچنین شاهد جابجایی  $\text{CoZnSe}$  به سمت انرژی کمتر در  $\text{CrZnSe}$  و جابجایی به سمت انرژی های بیشتر در  $\text{FeZnSe}$  و  $\text{ZnSe}$  بودند. بازه بازتابندگی در ماده آلایش یافته بیشتر از خالص می باشد و به طور کلی  $\text{FeZnSe}$  بیشترین پهنهای بازتابندگی را دارد.



شکل (۱۴-۱): بازتابندگی مربوط به ZnSe خالص و آلایش یافته [۱۲].

در بررسی جذب، شاهد قله های مجزا در سطوح انرژی پایین بودند که مرتبط با تابع دی الکترونیک و ناشی از حضور مواد آلایشی و گذارهای داخلی می باشند(شکل ۱۵-۱). این قله ها حداکثر جذب را در دو طول موج متفاوت  $\lambda = 16\text{ eV}$  و  $\lambda = 22\text{ eV}$  به ترتیب برای FeZnSe، CrZnSe، CoZnSe و Kمینه ضریب جذب در مشاهده شد. ضریب جذب برای ماده آلایشی در جذب در ZnSe مقایسه با CoZnSe و Kمینه ضریب جذب در CrZnSe مشاهده شد. ضریب جذب برای ماده آلایشی در ظرفیت آلاینده ها و فونون های اتم میزبان می باشد و در نهایت کاهش ضریب جذب و جابجایی قرمز از سطح آستانه منحنی در آلایش کروم و افزایش ضریب جذب و جابجایی آبی برای آلایش Fe و Co گزارش شد.



شکل (۱-۱۵) : نمودار جذب مربوط به ZnSe خالص و آلایش یافته.

در ادامه، کاری از گروه کومار<sup>۴</sup> را بررسی که که به مطالعه خواص اپتیکی سلنید روی آلاییده با می پردازند [۱۳] . در این کار، با استفاده از تقریب GGA، پنج غلظت مختلف از آلایش بربیلیوم،  $x=0$ ،  $x=0.25$ ،  $x=0.50$ ،  $x=0.75$  و  $x=1$  را مورد بررسی قرار دادند که محاسبات ثابت شبکه و مدول حجمی در جدول (۱-۵) بیان شده است.

جدول (۱-۵) : محاسبات ثابت شبکه و مدول حجمی برای  $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  [۱۳]

ماده	$a (\text{\AA}^\circ)$	$B_0(\text{GP})$
ZnSe	۵/۷۵۹۸	۶۳/۸۲۵۶
$\text{Be}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Se}$	۵/۶۳۷۱	۶۴/۴۷۸۲
$\text{Be}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Se}$	۵/۴۸۰۵	۶۵/۹۸۰۴
$\text{Be}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Se}$	۵/۳۳۴۶	۷۰/۳۵۷۳
Be Se	۵/۲۲۸۲	۸۳/۸۷۲۳

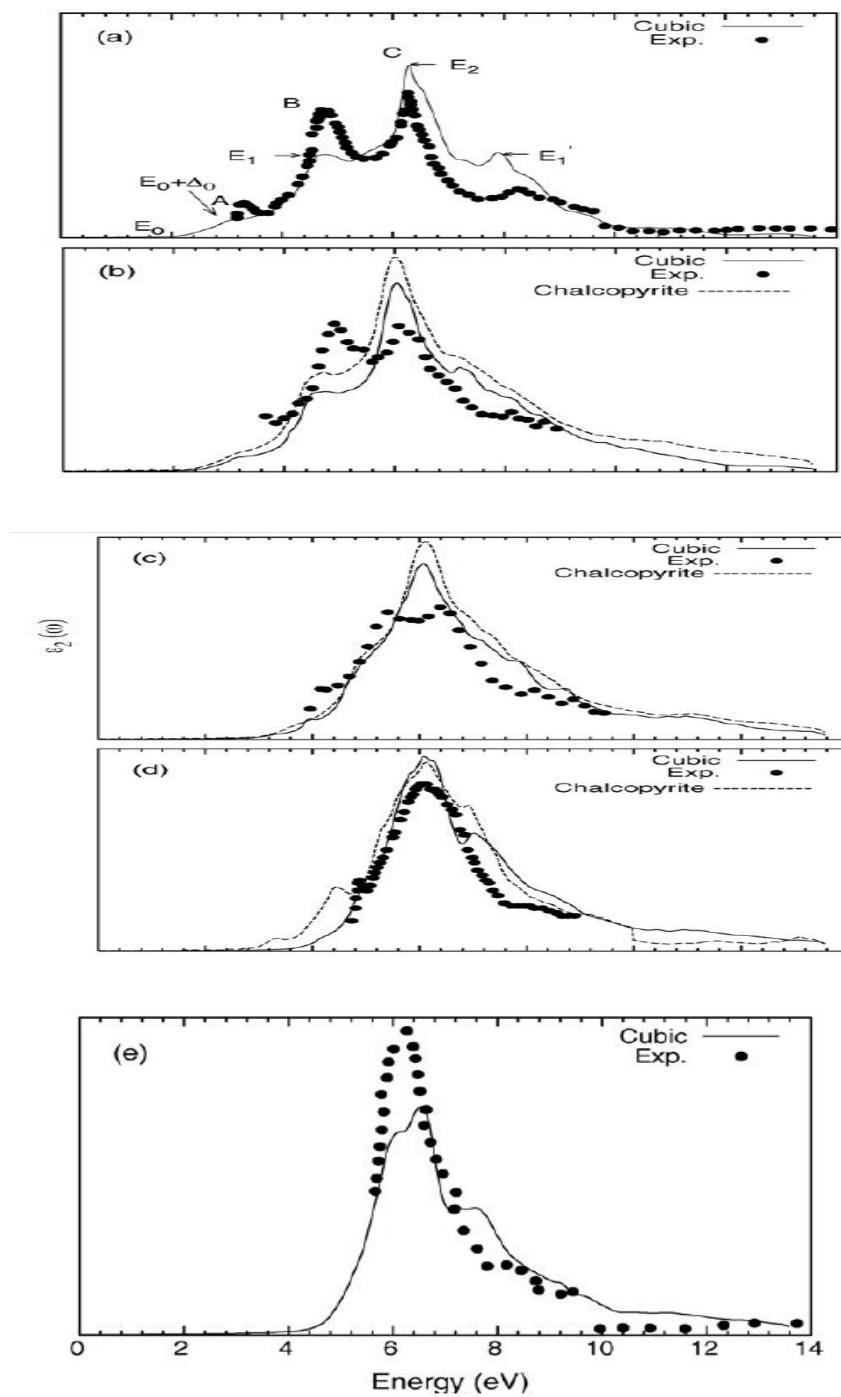
گاف های نواری محاسبه شده توسط این گروه، در جدول (۱-۶) ارائه شده است.

<sup>4</sup> Kumar

جدول (۱-۶): محاسبات گاف نواری برای  $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Se}$  در راستاهای مختلف با تقریب GGA [۱۳].

ماده	$\Gamma-\Gamma$	$\Gamma-X$	$\Gamma-L$
ZnSe	۱/۱۴	۲/۹۸	۲/۴۳
$\text{Be}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Se}$	۱/۹۰	۲/۸۳	۲/۷۶
$\text{Be}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Se}$	۲/۵۴	۲/۷۲	۳/۰۹
$\text{Be}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Se}$	۳/۳۵	۲/۶۵	۳/۵۶
Be Se	۴/۳۰	۲/۶۳	۴/۳۲

در بررسی خواص اپتیکی، ابتدا تابع دی الکتریک (شکل ۱-۱۶) را مورد بحث قرار دادند. در نمونه ای که غلظت بریلیوم در آن صفر می باشد، یک قله کوچک در  $2/6 \text{ eV}$  دیده می شود که ناشی از گذار اوربیتال اشغال شده p اتم Se به اوربیتال اشغال نشده s اتم Zn از نوار رسانش می باشد. افزایش شدید  $\epsilon_2(\omega)$  در  $4 \text{ eV}$ ، به مقدار بیشینه در  $4/5 \text{ eV}$  می رسد. این مقدار بیشینه ناشی از گذار زیر تراز فرمی یعنی اوربیتال s و d اتم Se به بالای تراز فرمی یعنی حالت های s اتم Zn و p اتم Se می باشد. قله اصلی در  $6 \text{ eV}$ ، ناشی از گذار اوربیتال P اتم Se و اوربیتال d اتم Zn زیر تراز فرمی، به اوربیتال p اتم Zn و Se، بالای تراز فرمی می باشد و با افزایش غلظت، مینیمم نوار رسانش به سمت انرژی بالاتر می رود، که باعث می شود که قله در  $2/6 \text{ eV}$  و  $4/5 \text{ eV}$  به سمت انرژی های بالاتر جابجا شوند و در آخر با قله اصلی در  $6 \text{ eV}$  ادغام شود.



شکل(۱۶-۱) : نمودار تابع دی الکتریک برای  $Be_xZn_{1-x}Se$  در غلظت های مختلف  $x = 0/5, 0/25, 0, 0/75, 0/1$ . نمودار نقطه چین نتیجه یک کار تجربی می باشد [۱۳].

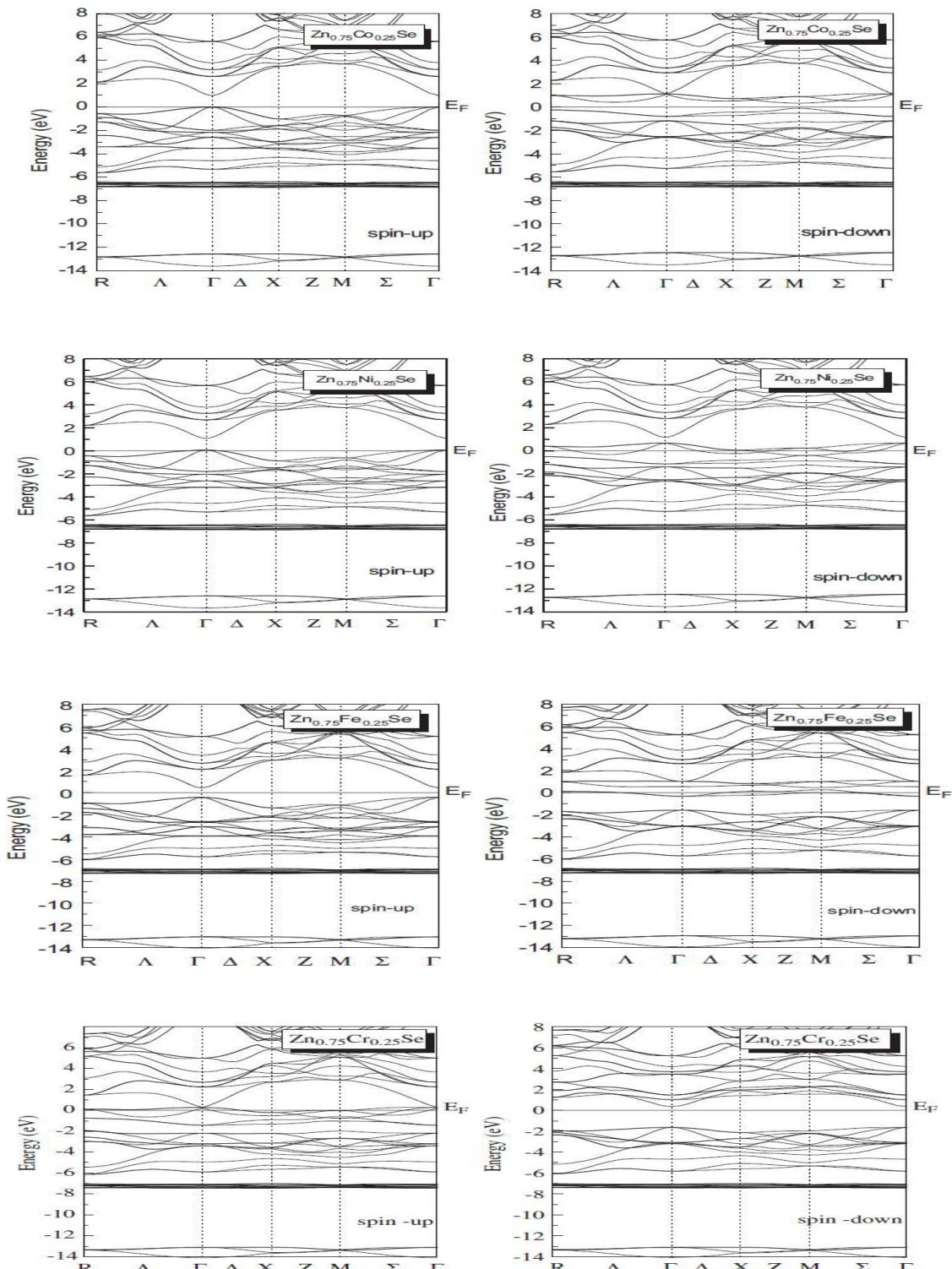
گروه عامری با تقریب GGA، به بررسی خواص مغناطیسی سلنید روی آلاییده با Cr، Fe، Co و Ni پرداختند [۱۴] در جدول (۱-۷)، نتایج محاسبات مدول حجمی، مشتق مدول حجمی و ثابت شبکه تعادلی را مشاهده می کنیم.

جدول (۱-۷): محاسبات ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق مدول حجمی برای  $Zn_{0.75} TM_{0.25} Se$  در دو فاز فرومغناطیس و آنتی فرمغناطیس [۱۴].

ماده	$a_0$ ( Å°)	$B_0$ ( GPa)	$B'$
ZnSe	۵/۷۳	۶۰/۸۶	۳/۹۰
$Zn_{0.75} Cr_{0.25} Se$ ( FM)	۵/۷۴	۶۱/۳۹	۴/۴۹
$Zn_{0.75} Cr_{0.25} Se$ (AFM)	۵/۷۳	۶۱/۵۲	۳/۸۹
$Zn_{0.75} Fe_{0.25} Se$ ( FM)	۵/۷۰	۶۴/۹۷	۴/۸۷
$Zn_{0.75} Fe_{0.25} Se$ (AFM)	۵/۶۹	۶۵/۹۶	۳/۹۷
$Zn_{0.75} Co_{0.25} Se$ (FM)	۵/۶۸	۶۵/۹۳	۴/۶۳
$Zn_{0.75} Co_{0.25} Se$ (AFM)	۵/۶۶	۶۶/۵۶	۳/۸۴
$Zn_{0.75} Ni_{0.25} Se$ (FM)	۵/۶۶	۶۵/۷۴	۴/۱۹
$Zn_{0.75} Ni_{0.25} Se$ (AFM)	۵/۶۴	۶۶/۱۱	۵/۹۰

محاسبه ساختار نواری اسپین قطبی، برای  $Zn_{0.75} TM_{0.25} Se$  در ثابت های شبکه تعادلی، در راستاهای پر تقارن در منطقه اول بریلوئن در شکل (۱۷-۱) نشان داده شده است. پایین ترین نوار ناشی از اوربیتال s اتم Se می باشد. نوارهای مشتق شده d اتم Zn به واسطه یک گاف پهن از نوار ظرفیت اصلی مجزا شده اند. نوارهای موجود در بالاتر از این نوارها، نیز ناشی از مشتقانی از اوربیتال P مربوط به آنیون و نوارهای d اتم TM می باشد. در بالای گاف ما شاهد کم ترین نوارهای رسانش هستیم که عمدتاً از اوربیتال s اتم Zn برای اسپین بالا و s اتم Zn و d اتم TM برای اسپین پایین

مشتق میشود. گاف نواری برای آلایش Cr، در نقطه  $\Gamma$ ، صفر به دست آمد و برای آلایش Co و Ni مشتق میشود. در جدول (۱-۸) نشان داده شده است.

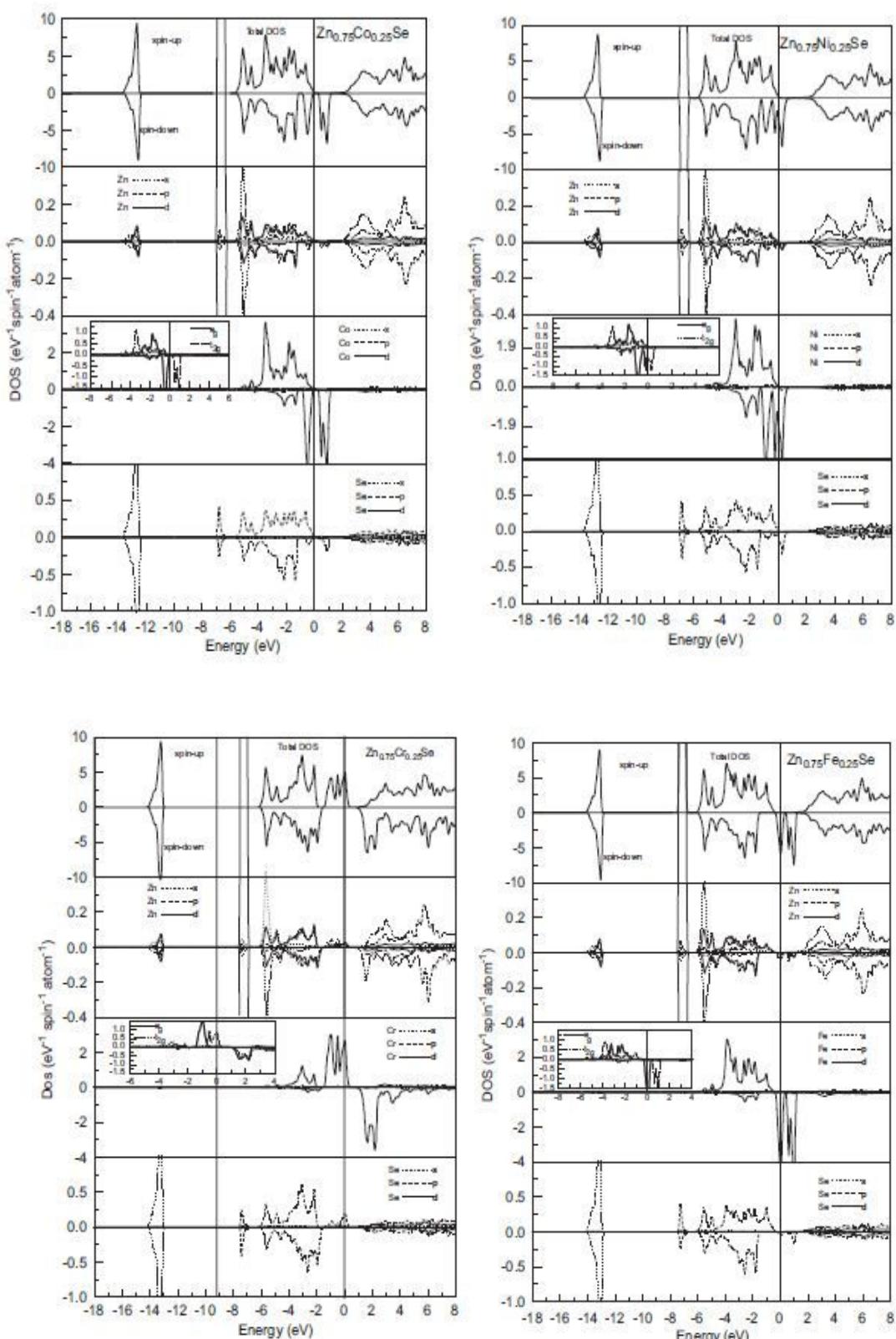


شکل (۱۷-۱): محاسبه ساختار نواری اسپین قطبی برای  $Zn_{0.75}TM_{0.25}Se$

جدول (۸-۱): محاسبه انرژی گاف برای Zn<sub>0.75</sub> TM<sub>0.25</sub> Se

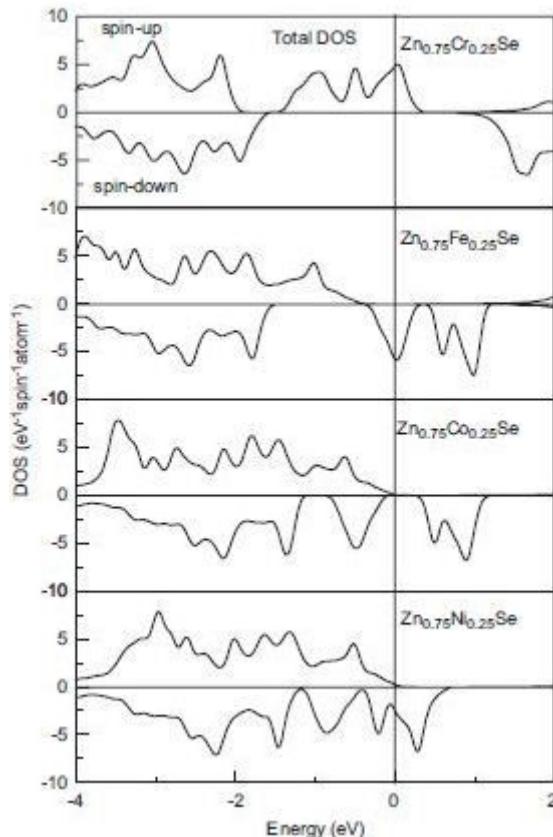
ماده	Zn <sub>0.75</sub> Cr <sub>0.25</sub> Se	Zn <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> Se	Zn <sub>0.75</sub> Co <sub>0.25</sub> Se	Zn <sub>0.75</sub> Ni <sub>0.25</sub> Se
E <sub>g</sub> ( $\Gamma - \Gamma$ )	۰/۰	۰/۸۳	۰/۹۷	۰/۹۹

چگالی حالت ها ی کل، در فاز فرو مغناطیس نیز مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱۸-۱). در واقع می توان متوجه شد که با افزایش عدد اتمی از کروم به نیکل، قله های d برای هر دو نوار ظرفیت و رسانش، تغییر می کنند. برای ناخالصی های Ni, Fe و Cr قله های d در انرژی فرمی می باشند. برای ناخالصی Co، قله d در تراز فرمی دیده نمی شود. مواد گروه ۲-۶، حاوی Ni, Fe و Cr نیمه فلز می شوند. مواد حاوی Co، نیمه رسانا می شوند. Fe و Ni دارای حامل هایی با کمترین اسپین در انرژی فرمی بوده در حالیکه Cr دارای حامل هایی با بیشترین اسپین می باشد. هر چه در گروه TM پیش می رویم جمعیت حالت های d در انرژی فرمی کاهش یافته و هیبرید با نوارهای ظرفیت تشکیل یک نوار گستردگی دهد.



شکل(۱۸-۱): چگالی حالتها کل برای  $Zn_{0.75}TM_{0.25}Se$

شکل (۱۹-۱) محاسبات مربوط به گشتاور مغناطیسی را نشان میدهد. گشتاور مغناطیسی یون TM از Cr به Ni کاهش می یابد. نتایج نشان می دهد که گشتاور مغناطیسی کل، از یون های مغناطیسی TM نتیجه می شود.

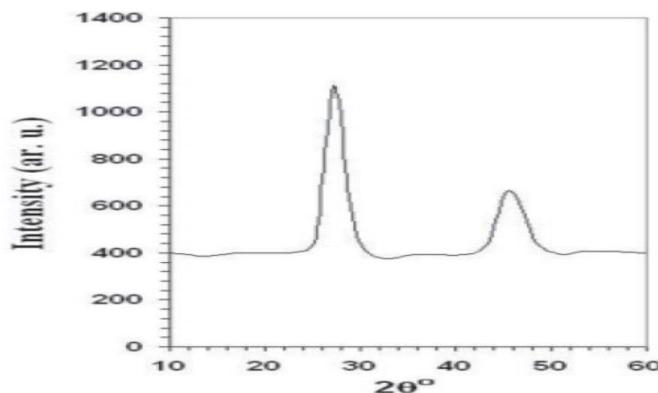


شکل (۱۹-۱): گشتاور مغناطیسی برای  $Zn_{0.75}TM_{0.25}Se$

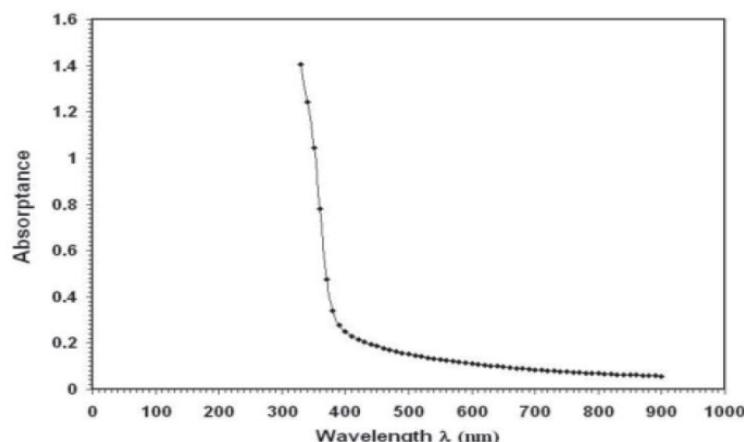
در ادامه به کار تجربی از گروه حبوبی، به بررسی خواص ساختاری و اپتیکی سلنید روی می پردازیم [۱۵]. نمودار XRD لایه نازک ZnSe، شکل (۲۰-۱)، ساختار مکعبی را تأیید می کند و وجود دو قله مربوط به جهت های (۱۰۰) و (۲۰۰) را شاهد هستیم. بازتاب (۱۰۰) در  $2\theta=27/2^\circ$  نشانده جهت گیری ترجیحی لایه ها می باشد. در نمودار جذب، شکل (۲۱-۱)، که به نظر می رسد که در ناحیه مرئی، جذب ثابت می باشد. عبور لایه ها به ضخامت  $m = 0.2 \mu$  در نمودار عبور شکل (۲۲-۱)

نشان داده شده که بیانگر این است که عبور لایه ها در طول موج  $\lambda = 550 \text{ nm}$  بیشتر از  $70\%$  می باشد.

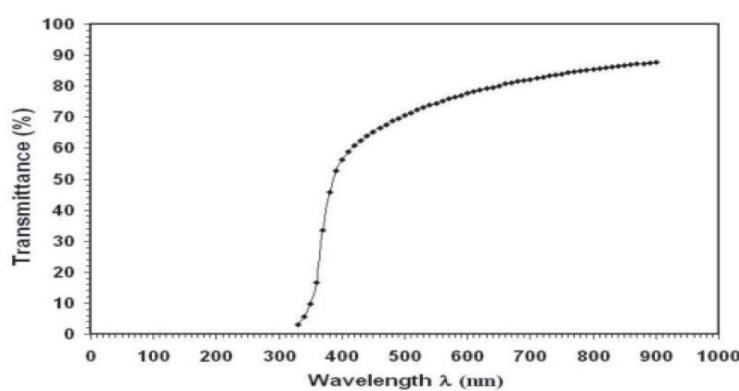
در محدوده نور مرئی عبور برابر  $75\%$  درصد می باشد و همچنین گاف نواری را  $2/8 \text{ eV}$  برآورد کردند.



شکل (۲۰-۱) : نمودار XRD مربوط به ZnSe

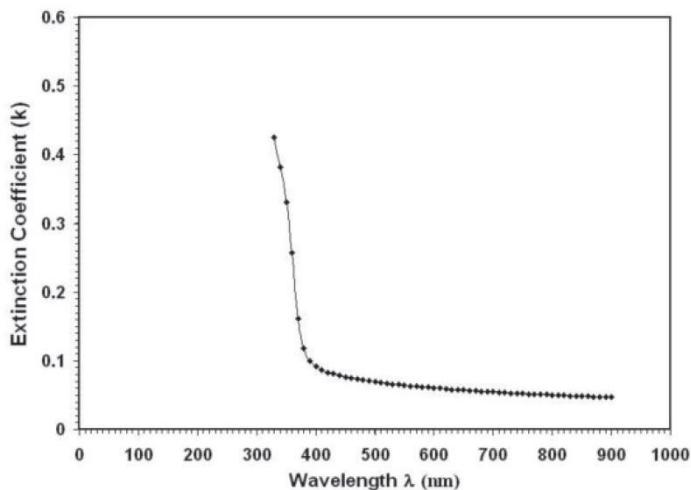


شکل (۲۱-۱) : نمودار جذب مربوط به ZnSe



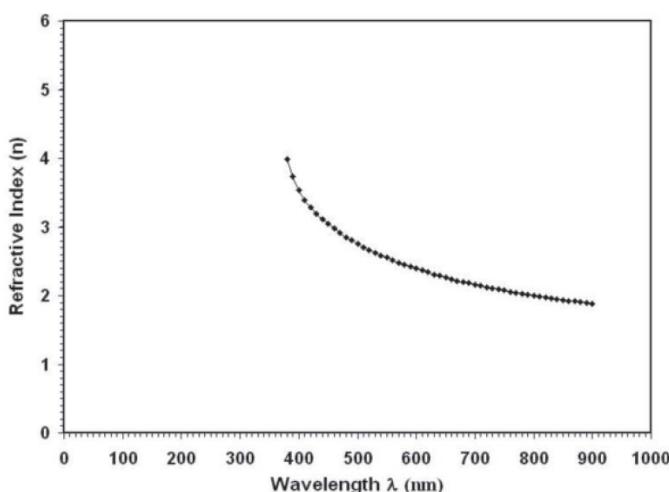
شکل (۲۲-۱) : نمودار عبور مربوط به ZnSe

سپس به محاسبه ضریب خاموشی، شکل(۱-۲۳)، پرداختند که به این نتیجه رسیدند که ضریب خاموشی دارای مقدار قابل توجهی در نزدیکی منطقه UV بوده و با افزایش طول موج مقدارش رو به کاهش است و به نظر می رسد که در منطقه مرئی و نزدیک به ناحیه فرسخ به اشباع می رسد.



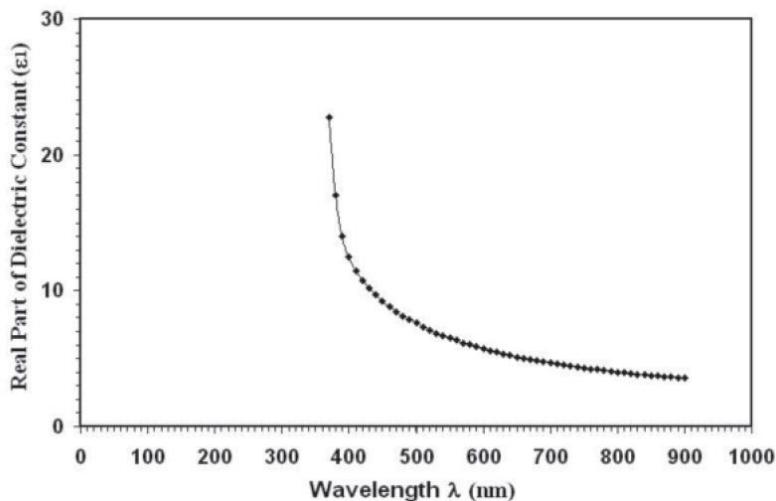
شکل (۱-۲۳) : نمودار ضریب خاموشی مربوط به ZnSe [۱۵]

محاسبه ضریب شکست نیز پارامتر بعدی بود که به آن پرداختند. با توجه به نمودار، شکل (۱-۲۴)، در محدوده طیفی تا ۵۰۰ nm یک کاهش از  $4/7$  به  $2/7$  را مشاهده کرده و در نهایت تقریباً با افزایش طول موج به مقدار ثابتی می رسد و دیگر تغییر نمی کند.



شکل (۱-۲۴) : نمودار ضریب شکست مربوط به ZnSe [۱۵]

در آخر با توجه به مقادیر ضریب خاموشی و ضریب شکست، قسمت حقیقی تابع دی الکتریک را محاسبه کردند. که در شکل (۱-۲۵) می بینیم.



شکل (۱-۲۵) : نمودار تابع دی الکتریک مربوط به ZnSe [۱۵].

#### ۱-۴ معرفی کمیت های اپتیکی

پارامترهایی نظیر ثابت دی الکتریک، رسانندگی و تراوایی توصیف کننده میزان قطبش محیط و جریان حامل بار در حضور میدان خارجی می باشند. ثابت های اپتیکی نظیر ضریب شکست ( $n$ )، ضریب خاموشی ( $k$ )، برای توصیف انتشار و پاشندگی امواج الکترومغناطیس در ماده، به کار می روند. قبل از توصیف کمیت های اپتیکی به توضیح مختصراً در مورد روابط کرامرز کرونینگ می پردازیم، زیرا که روابط کرامرز-کرونیک در بررسی داده های اپتیکی استفاده می شوند. با استفاده از روابط کرامرز-کرونیک، بخش حقیقی پاسخ یک دستگاه کنش پذیر خطی قابل محاسبه است به شرط آن که بخش موهومی پاسخ برای تمام بسامدها مشخص باشد و برعکس. در تحلیل نتایج آزمایشات اپتیکی بر روی جامدات این روابط نقش اصلی را بر عهده دارند. در اثر اعمال یک نیروی خارجی  $F_a$  پاسخ سیستم به تحریک خارجی با تابع پاسخ  $G(\omega)$  مطابق رابطه (۱-۱) داده می شود :

$$G(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (1-1)$$

قسمت‌های حقیقی،  $G'(\omega)$  و موهومی،  $G''(\omega)$  با روابط پراکندگی (۲-۱) و

(۳-۱) به یکدیگر مربوط می‌شوند:

$$G'(\omega) = P \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega' \frac{\omega' G''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (2-1)$$

$$G''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty d\omega' \frac{G'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (3-1)$$

این روابط، روابط کرامرز-کرونیک نامیده می‌شوند. در این معادلات،  $P$  نشان می‌دهد که مقدار اصلی انتگرال باید محاسبه شود، یعنی نقطه تکینگی انتگرال،  $\omega' = \omega$  باید از انتگرال حذف شود [۱۶].

#### ۴-۱: تابع دی الکتریک

تابع دی الکتریک،  $(\epsilon(\omega), q)$ ، پاسخ بلور به میدان الکترومغناطیسی خارجی است که به ساختار نواری بلور بسیار حساس است. در الکتروستاتیک تابع دی الکتریک  $\epsilon(\omega)$  بر حسب میدان الکتریکی  $E$  و قطبیدگی  $P$  یعنی چگالی گشتاورهای دو قطبی، به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$D(\omega) = \epsilon_0 E(\omega) + P(\omega) = \epsilon(\omega) \epsilon_0 E(\omega) \quad (4-1)$$

ثابت دی الکتریک با توجه به نوع ساختار بلوری و تقارن‌های آن تغییر می‌کند و در حالت کلی یک تانسور مرتبه دوم می‌باشد نه یک کمیت اسکالر، که مؤلفه‌های مختلف  $D$  و  $E$  را مطابق رابطه (۵-۱) به هم مرتبط می‌سازد.

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (5-1)$$

تابع دی الکتریک یک تابع مختلط است با رابطه داده (۶-۱) می‌شود [۱۷]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad (6-1)$$

روابط کرامرز کرونینگ برای دو مؤلفه از تابع دی الکتریک مختلط با رابطه (۷-۱)، (۸-۱) داده می شود [ ۱۶ ].

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty d\omega' \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \varepsilon_2(\omega') \quad (7-1)$$

$$= -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty d\omega' \frac{[\varepsilon_1(\omega') - 1]}{\omega'^2 - \omega^2} \varepsilon_2(\omega') \quad (8-1)$$

$$\varepsilon_2(\omega)$$

در این رابطه p بخش کوشی انتگرال است.

#### ۴-۲- ضریب شکست و ضریب خاموشی

بخش حقیقی ضریب شکست نشان دهنده میزان انتشار موج و بخش موهومند آن (ضریب خاموشی) گویای پاشندگی امواج و معیاری از جذب امواج الکترو مغناطیسی می باشد. قسمت های حقیقی (n) و موهومند (k) ضریب شکست مختلط با رابطه زیر داده می شوند [ ۱۷ ]

$$n(\omega) = [( (\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2}) / 2 + \varepsilon_1(\omega) / 2]^{1/2} \quad (9-1)$$

$$k(\omega) = [ ( (\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2}) / 2 - \varepsilon_1(\omega) / 2]^{1/2} \quad (10-1)$$

ضریب خاموشی معیاری از میزان جذب پرتو الکترو مغناطیسی توسط آن ماده است. ضریب خاموشی کوچک به معنای عبور راحت امواج الکترو مغناطیسی از درون محیط و ضریب خاموشی بزرگ به معنای نفوذ سخت امواج به درون محیط است [ ۱۸، ۱۹ ]. مقدار ضریب شکست در انرژی صفر، ضریب شکست استاتیک نامیده می شود. نمودار ضریب شکست بر حسب انرژی فوتون همان نمودار پاشندگی است. در مواردی که ضریب شکست با افزایش انرژی و فرکانس زیاد می شود، ماده شفاف است و پاشندگی بهنجار داریم. در مواردی که ضریب شکست با افزایش انرژی کم می شود جذب اتفاق می افتد و پاشندگی نا بهنجار داریم [ ۲۰ ].

### ۳-۴-۱ بازتابندگی

اندازه‌گیری ضریب بازتاب نور، تحت تابش عمودی بر روی یک ساختار بلوری می‌تواند اطلاعات جامعی را در مورد این سیستم در اختیار ما بگذارد. ضریب بازتاب،  $R(\omega)$ ، تابعی مختلف است که در سطح بلور به صورت نسبت میدان الکتریکی بازتابیده  $E_{ref}$  به میدان الکتریکی فرودی  $E(inc)$  تعریف شده و با رابطه (۱۱-۱) داده می‌شود [۱].

$$R(\omega) = \left| \frac{(\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1) / (\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1)}{1} \right|^2 \quad (11-1)$$

ضریب شکست،  $n(\omega)$ ، ضریب خاموشی،  $k(\omega)$ ، در بلور با رابطه (۱۲-۱) به ضریب بازتاب، تحت تابش عمودی، مربوط می‌شوند [۲۱]:

$$R(\omega) = \frac{(-1+n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} \quad (12-1)$$

### ۴-۴-۱ ضریب جذب

ضریب جذب یک ماده تعداد فوتون های جذب شده بر واحد طول است. در اثر جذب فوتون، الکترون ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیخته می‌شوند. به جذب فوتون توسط الکترون ها جذب بین نواری می‌گویند [۲۲]. ضریب جذب با رابطه زیر به قسمت های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک مربوط می‌شود [۲۳].

$$I(\omega) = \sqrt{2} \frac{\omega}{c} \left[ (\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega))^{1/2} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (13-1)$$

### ۴-۵-۱ اتلاف انرژی

طیف اتلاف انرژی با رابطه زیر داده می‌شود [۱]:

$$L(\omega) = \epsilon_2(\omega) / (\epsilon_1(\omega)^2 - \epsilon_2(\omega)^2) \quad (14-1)$$

اتلاف انرژی می‌تواند ناشی از تحریک الکترون‌های تک انرژی در جامد (همانند حالت جذب فوتون‌ها) و یا تحریک دسته‌جمعی الکترون‌های ظرفیت باشد. این تحریک دسته‌جمعی الکترون‌ها و نوسانات چگالی بار را پلاسمون<sup>۵</sup> می‌نامند. فرکانس پلاسمما، همان‌طور که قبلاً اشاره شد، فرکانس نوسان دسته‌جمعی گاز الکترونی و فرکانس آستانه بین انتشار امواج در درون ماده و انعکاس قوی از سطح آن می‌باشد. بنابراین الکترون‌های فرودی مقداری انرژی معادل مضرب صحیحی از انرژی پلاسمونی را از دست می‌دهند تا پلاسمون‌ها را تحریک کنند. این پلاسمون‌ها به صورت قله‌های متوالی در طیف اتلاف انرژی الکترون‌ها ظاهر می‌شوند [۲۳].

#### ۱-۴-۶ رسانندگی اپتیکی

رسانندگی اپتیکی مربوط به گذارهای بین نواری است که با معادله زیر [۲۴] :

$$\sigma(\omega) = (i\omega/4\pi)(1-\varepsilon_2(\omega)) \quad (15-1)$$

داده شده است. یک فوتون می‌تواند 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 الکترون‌ها جذب بین نواری گفته می‌شود. در نمودار رسانندگی، نقاطی که شاهد حضور قله هستیم، بیشترین میزان جریان رسانشی الکترون‌ها وجود دارد. قله‌ها در قسمت حقیقی رسانندگی اپتیکی، قسمت موهمی تابع دی الکتریک، ضریب خاموشی و در انرژی‌های مشابه اتفاق می‌افتد.

---

<sup>۵</sup> Pelasmun



# فصل دوم:

## نظریہ تابعی پھکائی

## ۱-۲ مقدمه ای بر نظریه تابعی چگالی<sup>۶</sup>

نظریه های مکانیک کلاسیک و مکانیک کوانتومی دو نظریه اصلی مورد استفاده برای توصیف اکثر قریب به اتفاق سیستم های فیزیکی می باشند. اما محدودیت اصلی آنها این است که تنها مساله های تک ذره ای و دو ذره ای در این چارچوب ها دارای حل دقیق تحلیلی هستند. برای بررسی سیستم های با بیش از دو ذره در حالت کلی بایستی از نظریه ها و تقریب های توسعه یافته و روش های محاسباتی استفاده کرد . راهکارهای متعدد و مختلفی برای توصیف محاسباتی سیستم های بس ذره ای بوجود آمده است که هر یک با توجه به مسائل و خواص مورد مطالعه، از تقریب ها و مدل های نظری استفاده می کنند. یکی از نظریه های مهم و اساسی برای بررسی بسیاری از سیستم های بس ذره ای (به غیر از سیستم های همبسته قوی)<sup>۷</sup> نظیر مولکول ها و بلورها، نظریه تابعی چگالی است. استفاده از این نظریه به همراه رهیافت کوهن – شم<sup>۸</sup> به یک توصیف تک ذره ای از سیستم بس ذره ای منجر می شود [۲۵].

## ۱-۱ سیستم های بس ذره ای<sup>۹</sup>

یک سیستم بس ذره ای از تعداد زیادی (بیش از سه ذره) ذره بر همکنش کننده تشکیل شده است. چنین سیستمی می تواند یک اتم، مولکول، انبوهه، یا یک بلور باشد. در اینجا بحث ما در مورد بلور است و برای بررسی یک سیستم بس ذره ای نظیر بلور بر مبنای اصول اولیه مکانیک کوانتومی، اولین گام نوشتن هامیلتونی سیستم می باشد که عبارت است از :

$$\widehat{H} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_I \frac{-\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (1-2)$$

<sup>6</sup>.Density Functional Theory (DFT)

<sup>7</sup>.strongly correlated systems

<sup>8</sup>Kohn-Shame scheme

در این رابطه، الکترون با جرم  $m$  و بار  $e$  در مکان  $\vec{r}_I$  و یون ها با جرم  $M_I$  و بار  $e$  در مکان  $\vec{R}_I$  قرار دارند. در این هامیلتونی آثار نسبیتی وارد نشده است و میدان های خارجی نظریه میدان الکتریکی و میدان مغناطیسی نیز صفر در نظر گرفته شده اند. جملات سمت راست به ترتیب انرژی جنبشی الکترون ها، انرژی جنبشی یون ها، بر همکنش الکترون-یون، الکترون-الکترون و یون-یون هستند [۲۶، ۲۵].

## ۲-۱-۲ تقریب بورن-اپنهایمر<sup>۱۰</sup>

هامیلتونی (۱-۲)، همزمان دینامیک الکترون ها و یون ها را توصیف می کند. برای ساده کردن و حل آن، از این نکته استفاده می شود که چون جرم نوعی یون ها خیلی سنگین تر از الکترون هاست (حدود ۲۰۰۰ برابر) لذا تنها جمله کوچک در عبارت مذکور ضریب  $\frac{1}{M_I}$  مربوط به جمله دوم است که می توان آن را به صورت یک جمله اختلالی در نظر گرفت و کل هامیلتونی را بر حسب آن بسط داد. در اولین گام اگر آن را صفر در نظر بگیریم ( جرم یون را نسبت به جرم الکترون بینهایت بگیریم و از حرکت آن صرفه نظر کنیم )، هامیلتونی  $\hat{H}$  به هامیلتونی بس الکترونی تبدیل خواهد شد. در آن صورت  $\vec{R}_I$  در رابطه (۱-۲) به پارامتر تبدیل می شود و یون ها کاملا ساکن اند. این موضوع نتیجه بخشی از تقریب بورن-اپنهایمر (تقریب آدیابتیک) است که به صورت زیر بیان می شود :

(ا) در هنگام بررسی رفتار الکترون ها، یون ها ساکن فرض می شوند. (در بازه زمانی که الکترون ها حرکت می کنند یون ها ساکن اند).

(ب) در  $T=0$  هنگام بررسی یون ها، الکترون ها در حالت پایه قرار دارند. ( هنگام حرکت یون ها، الکترون ها حالت کوانتومی خود را حفظ می کنند). یعنی اگرچه با حرکت یون ها، الکترون

---

<sup>10</sup>. Born – Openheimer approximation (adiabatic)

ها هم حرکت می کنند اما کماکان در حالت پایه خود باقی می مانند هر چند مقدار انرژی حالت پایه ممکن است تغییر کند. تقریب بورن-اپنهایمر به لحاظ نظری دارای اثبات دقیقی نمی باشد اما تأثیر بسزایی در کاهش حجم محاسبات دارد [۲۷]. با اعمال تقریب بورن-اپنهایمر رابطه (۱-۲) به عبارت زیر کاهش می یابد

$$\hat{H} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1-2)$$

در رابطه بالا  $\vec{r}_i$  متغیر و  $\vec{R}_I$  پارامتر است. هر چند با اعمال تقریب آدیاباتیک، هامیلتونی بس ذره ای به هامیلتونی بس الکترونی کاهش می یابد اما حل بخش الکترونی سیستم های بس ذره ای هم بسیار مشکل است. در واقع منشأ پیچیدگی این هامیلتونی جمله سوم آن یعنی برهم کنش جفت الکترون-الکترون است و در صورت حذف آن هامیلتونی فوق را می توان به صورت جمع هامیلتونی های تک الکترونی ( $\hat{H} = \sum_i h_i$ ) نوشت. با چنین ساده سازی ای حل یک سیستم هم بسته N الکترونی به حل N سیستم تک الکترونی کاهش می یابد. اما حضور برهم کنش الکترون - الکترون مانع از این جدا سازی می شود و صرف نظر از پیچیدگی های ریاضی این جمله، برهمکنش جفت الکترون-الکترون منشأ پیدایش پدیده های فیزیکی مهمی نظیر گذار فلز-عایق می باشد، که قابل صرف نظر کردن نیست. در ادامه راهکارهای مهمی برای تقریب زدن این جمله، به طوری که اثرات فیزیکی آن نیز حفظ شود، بیان می شود. در انتهای توجه می کنیم که در تقریب بورن-اپنهایمر بر هم کنش الکترون - فونون وجود ندارد، چون سیستم بس الکترونی مستقل از سیستم بس یونی رفتار می کند [۲۷].

[۲۵]

### ۲-۱-۳ تقریب الکترون مستقل<sup>۱۱</sup>

یکی از راهکارهای مهم برای غلبه بر مشکلات ناشی از حضور جمله برهمنکشی الکترون-الکترون در هامیلتونی بس ذره ای، جایگزینی آن با جمله هایی از نوع برهمنکش الکترون با یک پتانسیل خاجی است. در این راهکار فرض می شود که الکترون با پتانسیل موثر ناشی از بقیه الکترون ها دیگر برهمنکش می کند. اولین مدل در چارچوب پتانسیل مؤثر، در سال ۱۹۲۸ توسط هارتی<sup>۱۲</sup> ارائه شد که در آن برهمنکش الکترون-الکترون با معادل آن در الکترومغناطیس کلاسیک، که پتانسیل هارتی نامیده می شود، جایگزین می شود:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_i V_H(\vec{r}_i) \quad (2-3\text{ الف})$$

$$V_H(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{e n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (2-3\text{ ب})$$

که در این رابطه  $n(\vec{r})$  چگالی الکترونی می باشد و جمله دوم هامیلتونی، انرژی برهمنکش الکترون-یون می باشد که یون ها به عنوان یک عامل خارجی در نظر گرفته شده است. به وضوح هامیلتونی بالا جداپذیر بوده و به بخش های تک الکترونی تقسیم می شود. به همین دلیل به این تقریب، تقریب الکترون مستقل می گویند. هامیلتونی هارتی با توجه برهمنکش الکترون - الکترون قادر به تولید تابع موج واقعی سیستم نیست اما از آنجا که پتانسیل هارتی قسمت اعظم برهمنکش الکترون-الکترون را شامل می شود می توان انتظار داشت که انرژی کل و چگالی الکترونی به دست آمده در این تقریب اختلاف کمی با مقادیر واقعی داشته باشد. هامیلتونی کامل تری که در چارچوب تقریب الکترونی مستقل ارائه شده و امروزه مبنای بسیاری از کارهای نظری و محاسباتی شده است، هامیلتونی کوهن-شم است [۲۵].

<sup>11</sup>. Independent (noninteracting) electron approximation

<sup>12</sup>. Hartree

## ۴-۲ قضایای هوهنبرگ - کو亨<sup>۱۳</sup>

نظریه تابعی از دو اصل اساسی تشکیل شده است. اصل اول این نظریه بیان می دارد که چگالی حالت پایه یک متغیر اساسی در سیستم های بس الکترونی است و با استفاده از آن کلیه خواص سیستم قابل استخراج است. هوهنبرگ و کو亨 در سال ۱۹۶۴ این دو قضیه را مطرح کردند. در قضیه اول ثابت شد که چگالی حالت پایه به صورت یکتایی، هامیلتونی حاکم بر سیستم های بس الکترونی را تعیین می کند و با داشتن هامیلتونی یک سیستم، تمام ویژه حالت های آن (تابع موج حالت پایه و حالت های برانگیخته) قابل شناسایی بوده و متعاقب آن تمام خواص سیستم قابل استخراج است. ارزش اصلی این قضیه در این است که به ما اجازه می دهد تا هنگام حل سیستم های بس ذره ای به جای جستجو برای یافتن تابع موج سیستم به دنبال چگالی حالت پایه سیستم باشیم که به مراتب پیچیدگی های ریاضی کمتری از تابع موج بس ذره ای دارد. تابع موج یک سیستم بس الکترونی به مختصات فضایی تمام الکترون ها وابسته است. در حالی که چگالی الکترونی فقط به یک مختصه مکان بستگی دارد. در قضیه دوم هوهنبرگ و کو亨، این مطلب اثبات می شود که انرژی بس الکترونی نسبت به چگالی حالت ها پایه آن از یک اصل وردشی تبعیت می کند. به عبارت دیگر برای هر سیستم بس الکترونی، یک تابعی انرژی جهان شمول<sup>۱۴</sup> بر حسب چگالی الکترونی وجود دارد که کمینه مطلق آن، به انرژی حالت پایه سیستم مربوط است و چگالی الکترونی که تابعی انرژی را کمینه می کند چگالی حالت پایه سیستم است [۲۸]. این تابعی جهان شمول انرژی را می توان به شکل زیر نوشت [۲۵].

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) + E_{int}[n(\vec{r})] \quad (4-2)$$

<sup>13</sup> Hohenberg – Kohn theorems

<sup>14</sup> Universal functional energy

که جملات آن به ترتیب انرژی جنبشی سیستم، بر همکنش الکترون- یون (یون ها به صورت یک عامل خارجی در نظر گرفته شده اند) و بر همکنش الکترون-الکترون هستند. در نظریه تابعی چگالی ابتدا چگالی حالت پایه به عنوان توصیف کننده تمام خواص سیستم معرفی می شود و سپس روش استخراج آن در اصل دوم ارائه می گردد. با وجود این، مانع اصلی در عملی شدن این نظریه ناشناخته بودن تابعی های انرژی جنبشی و بر همکنش الکترون – الکترون در رابطه فوق است که در بخش بعد راهکارهایی برای این مشکل ارائه شده است.

## ۲-۱-۵ رهیافت کوهن شم

در سال ۱۹۶۵ کوهن و شم روشی را برای کاربردی کردن نظریه های تابعی چگالی ابداع کردند. آنها یک سیستم کمک برای حل مسئله بس الکترونی در نظر گرفتند که چگالی حالت پایه آن با چگالی حالت پایه آن سیستم اصلی یکسان اما تابع موجود آن متشکل از ذرات مستقل (غیر برهمکنشی) بوده و به مراتب از تابع موج سیستم اصلی که متشکل از الکترون های همبسته می باشد ساده تر است. با توجه به یکسان بودن چگالی های حالت پایه دو سیستم با حل هامیلتونی سیستم کمکی چگالی حالت پایه سیستم اصلی استخراج شده و متعاقب آن طبق نظریه تابعی چگالی کلیه خواص سیستم قابل استحصال است. مزیت سیستم کمکی این است که ذرات تشکیل دهنده آن هم جرم الکترون هستند اما از طریق یک پتانسیل مؤثر با هم بر همکنش می کنند و بر همکنش جفتی در این سیستم وجود ندارد. بنابراین هامیلتونی کوهن-شم به بخش های تک الکترونی جدا پذیر بوده و ویژه حالت های الکترون های مستقل( $\varphi_i^{\sigma}(r)$ ) توصیف کننده ی سیستم خواهد بود (شاخص  $\sigma$  مربوط به حالت اسپینی الکترون ها می باشد). اگر سهم انرژی بر همکنش الکترون ها از طریق پتانسیل مؤثر را انرژی مؤثر  $E_{eff}$  بنامیم انرژی کل سیستم کمکی کوهن-شم به صورت زیر خواهد بود :

$$E_{ks} = T_{ks} + E_{ext} + E_{eff} \quad (5-2)$$

که در آن  $T_{ks}$  سهم انرژی جنبشی ذرات غیر بر همکنشی سیستم کمکی و  $E_{ext}$  سهم انرژی برهمنکنش این ذرات با میدان خارجی است که به صورت زیر محاسبه می شوند [۲۵] :

$$T_{ks} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i,\sigma} \langle \varphi_i^\sigma | \nabla^2 | \varphi_i^\sigma \rangle = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i,\sigma} |\nabla \varphi_i^\sigma|^2 \quad (6-2-\text{الف})$$

$$E_{ext} = \int d^3r V_{ext}(r) n(r) , \quad n(r) = \sum_{i,\sigma} |\varphi_i^\sigma|^2 \quad (6-2-\text{ب})$$

در نظریه هارتی پتانسیل مؤثر برهمنکنش بین الکترون ها با پتانسیل هارتی تقریب زده می شود و بنابراین انتظار می رود که سهم عمدۀ  $E_{eff}$  در سیستم کوهن-شم از انرژی هارتی تشکیل شود. به همین دلیل مرسوم است که انرژی مؤثر را به صورت جمع انرژی هارتی و یک جمله تصحیحی کوچک، بنام انرژی تبادلی- همبستگی<sup>۱۵</sup> بنویسند ( $E_{eff} = E_H + E_{xc}$ ) این جمله توصیف کننده وجوده کوانتومی بر همکنش الکtron-الکtron است که در پتانسیل هارتی لحاظ نشده بود. با توجه به توضیحات ارائه شده ، انرژی کل سیستم کوهن-شم (۵-۲) ، به صورت زیر بدست می آید :

(7-۲)

$$E_{ks} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i,\sigma} |\nabla \varphi_i^\sigma|^2 + \frac{1}{2} e^2 \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{xc}[n(\vec{r})]$$

با مقایسه انرژی کل سیستم کمکی و تابعی انرژی سیستم اصلی (رابطه ۳-۴) انرژی تبادلی- همبستگی به صورت زیر محاسبه می شود :

(8-۲)

$$T_{ks} + E_{ext} + E_H + E_{xc} = T + E_{ext} + E_{int} \quad E_{xc} = (T - T_{ks}) + (E_{int} - E_H)$$

---

<sup>15</sup>. Exchange – correlation energy

همانگونه که مشاهده می شود  $E_{xc}$  از دو سهم ( تفاضل انرژی جنبشی سیستم اصلی و کمکی و تفاضل انرژی بر همکنش الکترون- الکترون با انرژی هارتی) تشکیل شده است. انرژی تبادلی- همبستگی سهم کوچکی از انرژی کل است که شکل دقیق آن نامشخص بوده و روش های متنوعی برای تقریب زدن آن توسعه پیدا کرده است [۲۹]. برای بدست آوردن هامیلتونی کوهن-شم، با توجه به اصل ریلی - ریتز<sup>۱۶</sup> در مکانیک کوانتومی [۳۰]، با در نظر گرفتن تعامل ویژه توابع و با قید ثابت بودن تعداد ذرات از انرژی کوهن-شم وردش گرفته می شود :

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_i^{\sigma^*}} (E_{ks} - \varepsilon \int n(r) d^3r) = 0 \quad (9-2)$$

با استفاده از رابطه ۷-۳) وردش جملات مختلف انرژی کوهن-شم را به شکل زیر می توان انجام داد :

$$\frac{\delta T_{ks}}{\delta \varphi_i^{\sigma^*}} = \frac{\delta}{\delta \varphi_i^{\sigma^*}} \left( \frac{-h^2}{2m} \sum_{i,\sigma} \langle \varphi_k^\sigma | \nabla^2 | \varphi_k^\sigma \rangle \right) = \frac{-h^2}{2m} \nabla^2 \varphi_i^\sigma \quad (10-2)$$

چون بقیه جملات تابعی چگالی الکترونی هستند برای وردش گیری از آنها ، از قانون مشتق گیری زنجیره ای استفاده می شود :

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_i^{\sigma^*}} = \frac{\delta n}{\delta \varphi_i^{\sigma^*}} \frac{\delta}{\delta n} = \frac{\delta}{\delta \varphi_i^{\sigma^*}} \left( \sum_{k,\alpha} \varphi_k^{\alpha^*} \varphi_k^\alpha \right) \frac{\delta}{\delta n} = \varphi_i^\sigma \frac{\delta}{\delta n} \quad (11-2)$$

با توجه به رابطه (۱۱-۲)، برای انرژی هارتی و پتانسیل خارجی روابط زیر بدست می آید :

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_i^{\sigma^*}} (E_{ext} + E_H) = \varphi_i^\sigma \frac{\delta}{\delta n} (E_{ext} + E_H) = \varphi_i^\sigma \left( V_{ext} + e^2 \int \frac{n(\vec{r}') d^3 \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) = \quad (12-2)$$

$$\varphi_i^\sigma(\vec{r}) (V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}))$$

و برای انرژی تبادلی همبستگی، رابطه زیر برقرار می باشد :

---

<sup>۱۶</sup>.Rayleigh-Ritz

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_i^{\sigma*}} (E_{xc}[n(r)]) = \varphi_i^\sigma(r) \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} = \varphi_i^\sigma(r) V_{xc}(r) \quad (13-2)$$

همانطور که مشاهده می شود، پتانسیل تبادلی - همبستگی از وردش تابعی انرژی مربوط  $\frac{\delta E_{xc}}{\delta n}$  نسبت به چگالی الکترونی بدست می آید. با توجه به نتایج بدست آمده از روابط (۱۰-۲)، (۱۲) و (۱۳-۲) و جایگزینی آنها در رابطه (۹-۲) دسته معادلات تک ذره ای کوهن-شم به صورت زیر به دست می آید :

$$\left( \frac{-h^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right) \varphi_i^\sigma(r) = \epsilon \varphi_i^\sigma(r) \quad (14-2)$$

در نهایت هامیلتونی کوهن-شم با رابطه زیر بیان می شود :

$$H = \frac{-h^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (15-2)$$

در صورتی که عبارت  $E_{xc}$  بطور دقیق مشخص شود، می توان با تعیین  $V_{xc}$  و سپس با حل معادلات تک ذره ای کوهن-شم جواب دقیق حالت پایه سیستم اصلی بس ذره ای اعم از انرژی حالت پایه و چگال حالت پایه را بدست آورد. ولی مشکل اساسی، ناشناخته بودن انرژی تبادلی - همبستگی است که روش های متفاوتی برای تقریب زدن آن به کار می رود. برای مثال تقریب هایی از قبیل تقریب چگالی موضعی (LDA<sup>۱۷</sup>) و تقریب گرادیان تعمیم یافته<sup>۱۸</sup> (GGA) [۳۱] برای تعیین جمله تبادلی چگالی موضعی توسعه یافته است. ساده ترین تقریب که تقریب چگالی موضعی نامیده می شود، بخش - همبستگی توسعه یافته است. ساده ترین تقریب که تقریب چگالی موضعی نامیده می شود، بخش انرژی تبادلی همبستگی تبادلی - همبستگی را با حل دقیق یک گاز الکترونی همگن (مدل ژله ای) که بر مبنای نظریه هارتی - فوک<sup>۱۹</sup> فرمول بندی شده است، به صورت زیر به ما می دهد :

$$E_{xc} \approx \int d^3r n(r) \epsilon_{xc}^{homo}(n(r)) \quad (16-2)$$

<sup>17</sup> local Density Approximation(LDA)

<sup>18</sup> Generalized Gradient Approximation (GGA)

<sup>19</sup> Hartree and fock

که در رابطه اخیر (r) n چگالی الکترونی می باشد و انتگرال گیری روی کل بلور انجام می گیرد.

$\epsilon_{xc}^{homo}$  همان انرژی تبادلی-همبستگی گاز الکترونی همگن به ازای یک الکtron است. با استفاده از

تقریب LDA، که از روابط گاز همگن بطور موضعی استفاده می شود، رابطه (۱۶-۲) به صورت زیر

نوشته می شود :

$$E_{xc} = \int d^3 r n(r) [\epsilon_{xc}^{homo}(n(r)) + \epsilon_c^{homo}(n(r))] \quad (17-2)$$

عبارت  $\epsilon_{xc}^{homo}(n(r))$  قدری مشکل تر از جمله  $(n(r))^{\epsilon_x^{homo}}$  است و محاسبه دقیق آن به روش

مونت کارلوی کوانتموی<sup>۲۰</sup> انجام می گیرد . افراد مختلفی این انرژی را با این روش محاسبه کرده و

نتیجه را با فرمول هایی برآش داده اند که محاسبات آlder-کپرلی<sup>۲۱</sup> [۳۲] با روش مونت کارلو و برآش

این محاسبات با یک تابعی توسط پردو- زونگر<sup>۲۲</sup> از معروف ترین آنهاست [۳۳] ، رابطه ای که نهایتاً

توسط آنها ارائه شد به شکل زیر است :

(۱۹-۲)

$$\epsilon_c^{pz} = \begin{cases} -\frac{0.1423}{1+1.9529\sqrt{r_s}+0.333r_s} & r_s \geq 1 \\ -0.0480 + 0.0311L_n r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s L_n r_s & r_s < 1 \end{cases}$$

تقریب پر استفاده دیگری که نسخه‌ی تعمیم یافته و بهبود یافته LDA محسوب می شود تقریب

GGA است که فرمول بندیهای متفاوتی از آن توسعه پیدا کرده است . در این تقریب، انرژی تبادلی

- همبستگی علاوه بر چگالی الکترونی در هر نقطه به تغییرات چگالی در آن نقطه نیز وابسته است. در

این صورت رابطه انرژی تبادلی-همبستگی به صورت زیر نوشته می شود :

(۲۰-۲)

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3 r n(r) \epsilon_{xc}(n, |\nabla n|) = \int d^3 r n(r) \epsilon_{xc}^{homo} F_{xc}(n, |\nabla n|)$$

<sup>20</sup>.Monte carlo

<sup>21</sup>.Alder - Ceperley

<sup>22</sup>.Perdew-Zunger

که در این رابطه عبارت  $F_{xc}$  یک تابعی بدون بعد است که به صورت زیر نوشته می شود :

$$F_{xc}(n, |\nabla n|) = F_x(n, |\nabla n|) + F_c(n, |\nabla n|) \quad (21-2)$$

محاسبه  $F_c$  مشکل تر از  $F_x$  است اگر چه نقش آن در عبارت بالا کمتر است، زیرا سهم انرژی همبستگی در مقایسه با انرژی تبادلی بسیار ناچیز است. به هر حال برای محاسبه  $F_c$  تابعی های مختلفی پیشنهاد شده است. اما معمولاً وقتی صحبت از  $E_{xc}$  می شود تنها نام تابعی های مربوط به  $F_x$  ذکر می شود، برای مثال  $PW91^{23}$  و  $PW96^{24}$ ، که این به دلیل اهمیت بیشتر  $F_x$  بر  $F_c$  است [۳۱]. هامیلتونی کوهن-شم برای مطالعه خواص گوناگون طیف وسیعی از مواد و ترکیبات به کار می رود. اما با توجه به عدم حضور اسپین به نظر می رسد که نمی توان از آن برای مطالعه خواص سیستم های مغناطیسی استفاده کرد. با این وجود بررسی ها نشان می دهد که نظریه تابعی چگالی در شکل اولیه آن (فرمول بندی ارائه شده در روابط ۱۴-۲ و ۲-۱۵) قادر به توصیف سیستم های مغناطیسی نیز می باشد زیرا مغناطش یک سیستم بس ذره ای مثل سایر خواص دیگر آن یک تابعی از چگالی حالت پایه است ( $n(r)$ ). باید توجه کرد که استفاده از DFT برای مطالعه سیستم های مغناطیسی با در نظر گرفتن چگالی حالت پایه به عنوان تنها توصیف کننده ی سیستم نیاز به تابعی های بسیار غیر جایگزیده برای انرژی تبادل - همبستگی دارد [۲۷]، در عمل به جای استفاده از تابعی های پیچیده تبادلی-همبستگی از یک فرمول بندی تغییر یافته نظریه تابعی چگالی، که معادل تعمیم آن به سیستم های شامل میدان مغناطیسی خارجی است، استفاده می شود. در این حالت به جای چگالی کل حالت پایه، مولفه های اسپینی چگالی حالت پایه توصیف کننده خواص

<sup>23</sup> .Perdew &wang (pw91)

<sup>24</sup>.Perdew.Burke.Enzerhof (pBE or pw96)

سیستم هستند. نکته مهم در تعمیم نظریه تابعی چگالی این است که با توجه به شکل صریح انرژی هارتی و پتانسیل خارجی، این دو جمله همچنان تابعی چگالی کل باقی خواهند ماند و تنها تابعی انرژی تبادلی – همبستگی به مؤلفه های اسپینی چگالی الکترونی تعمیم می یابد.

## ۲-۲ نظریه ساختار نواری<sup>۲۵</sup>

خواص الکترون ها در داخل نیم رساناهای با استفاده از جواب معادله شرودینگر توصیف می شود جواب های مربوط به معادله شرودینگر، ساختار نواری مربوط به الکترون ها را به دست خواهد داد.

مسئله مربوط به تعیین نواری در مواد بلوری، به طور فزاینده ای نسبت به دیگر مسائل که مربوط به ساختارهای غیر بلوری هستند، ساده خواهد شد، زیرا توابع موج مربوط به الکترون ها در یک ساختار بلوری، از نظر بلوخ<sup>۲۶</sup> پیروی می کنند. در محاسبه ساختار نواری مربوط به مواد نیمرسانا، دو روش کلی وجود دارد: الف) روشی که نوار رسانش<sup>۲۷</sup> و نوار ظرفیت<sup>۲۸</sup> را به طور کامل توصیف می کند. ب) روشی که ساختار نواری را در لبه نواری توصیف می کند. روشی که ساختار نواری را در لبه ی نوار توصیف می کند، ساده تر و دقیق تر می باشد، نظیر روش اختلالی<sup>۲۹</sup> که مدل P.K.Namiede می شود. مدل تنگ بست<sup>۳۰</sup>، مدل شبه پتانسیل<sup>۳۱</sup> و مدل موج تخت متعامد<sup>۳۲</sup>، جزء روش اول می باشند [۳۴].

## ۲-۱ روش شبه پتانسیل<sup>۳۳</sup>

یک مجموعه پایه، یک مجموعه از امواج تخت است که توسط نظریه بلوخ معرفی می شود. در معادله<sup>۳۴</sup>  $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}}$  دقتا با  $n$  و  $\vec{k}$  مشخص شده و می تواند به هر ویژه تابع  $(\vec{r})$  دلخواهی داشته باشد.

<sup>25</sup> Theory of Band Structure

<sup>26</sup> Bloch theory

<sup>27</sup> Conduction band

<sup>28</sup> Valence band

<sup>29</sup> Perturbative technique

<sup>30</sup> Tight binding method

<sup>31</sup> Pseudopotential method

<sup>32</sup> Orthogonalized plane wave method

<sup>33</sup> Pseudopotential method

صورت مجموعه پایه ای معرفی شود که شامل ضرایب  $C_{\vec{K}}^{n,k^*}$  است. این رابطه با فرمولبندی  $\emptyset_m = \sum_{p=1}^P C_p^m \emptyset_p^b$  معادل می باشد. در این رابطه  $m$  بیانگر موضوع  $(n, \vec{k})$  می باشد و  $p$  بیانگر  $\vec{k} + \vec{K}$  می باشد. بنابراین تابع پایه برای  $(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}^n$  به شکل زیر است [۳۵]:

$$\phi_{\vec{K}}^{k^*}(\vec{r}) = |k^* \rangle = e^{i(k^* + K^*) \cdot r^*} \quad (22-2)$$

از آنجایی که نمی توان با مجموعه پایه بی نهایت کار کرد، مجموعه را به مقادیری از  $\vec{K}$  محدود می کنیم که بر اساس آن  $\vec{K} \leq \vec{K}_{max}$  باشد. این عبارت توصیف کننده کره ای است با شعاع  $K_{max}$  که مرکز در مبداء فضای وارون قرار دارد. به جای آنکه از مفهوم  $K_{max}$  استفاده شود، اغلب انرژی الکترون آزاد متناظر با  $K_{max}$  مشخص می گردد که انرژی قطع<sup>۳۴</sup> نامیده می شود:

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{max}^2}{2m_e} \quad (23-2)$$

امواج تخت از شرط تعاملد(۲۴-۲) تبعیت می کنند:

$$\langle \vec{K}_1 | \vec{K}_2 \rangle = \int e^{i(\vec{K}_2 - \vec{K}_1) \vec{r}} d^3 \vec{r} = \delta(\vec{K}_2 - \vec{K}_1) \quad (24-2)$$

ماتریس مربوط به هامیلتونی تک ذره ای (هامیلتونین کوهن-شم) در پایه ای امواج تخت، به شکل قطری<sup>۳۵</sup> است برای هر ویژه مقدار  $\epsilon_{n,k}$ ، یک ویژه بردار  $[C_{\vec{K}}^{n,k}]$  از  $P$  مقدار برای  $\vec{K}$  متناظر وجود دارد. هر ویژه تابع  $(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}^n$  دقیقا با  $n$  و  $\vec{k}$  معین می گردد. در این حالت  $P$  ویژه تابع مختلف با همان مقدار  $\vec{k}$  اما با شاخص نواری متفاوت خواهیم داشت[۳۵].

## ۲-۲-۲ روشن موج تخت تقویت شده (APW)

هدف از معرفی روشن موج تخت تقویت شده (APW) آن است که در این روشن مجموعه ای پایه ای

<sup>34</sup> Cut off energy

<sup>35</sup> diagonal

<sup>36</sup> Augmented plane Wave

جستجو می شود که فراتر از امواج تخت، از دیگر توابع نیز استفاده می کند. با معرفی روش APW زمینه بررسی روش موج تخت تقویت شده بخطی LAPW فراهم می شود. در ناحیه‌ی دور از هسته الکترون‌ها غالباً آزاد هستند. الکترون‌های آزاد با استفاده از امواج تخت توصیف می شوند. امواج تخت ویژه توابع‌ها میلتوونی با پتانسیل صفر می باشند. نزدیک به هسته، الکترون‌ها به صورت مؤثرتری می توانند با توابع شبه اتمی توصیف شوند. به همین دلیل فضابه دو نوع ناحیه تقسیم می شود: اطراف هر اتم را می توان کره‌ای به شعاع  $R_a$  در نظر گرفت که کره‌ی مافین تین<sup>۳۷</sup> نامگذاری می شود. فضابه این کره‌ای این کره‌ها اشغال شده است ناحیه مافین تین نامیده می شود. فضای باقیمانده خارج از کره‌ها ناحیه‌ی بین جایگاهی<sup>۳۸</sup> نامیده می شود. در شکل (۱-۲) تقسیم سلول واحد به نواحی مافین تین و نواحی بین جایگاهی نمایش داده شده است. در این روش موج تخت تقویت شده که در توصیف  $\Psi_{\vec{k}}^n$  استفاده می شود، با معادله (۲۵-۲)، تعریف می شود [۳۵] :

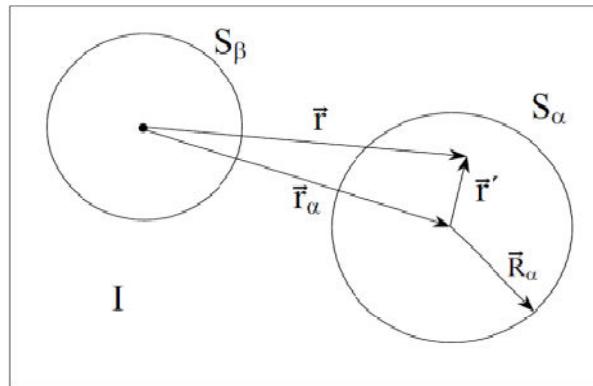
$$\phi_{\vec{K}}(\vec{r}, \varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r}' \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{a,\vec{k}+\vec{K}} u_l^a(\vec{r}', \varepsilon) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r}' \in S_a \end{cases} \quad (25-2)$$

که در آن  $V$  حجم سلول واحد و  $Y_l^m(\hat{r}')$  هارمونیک‌های کروی<sup>۳۹</sup> می باشند. مجموعه پایه APW بستگی به  $\vec{k}$  دارد، همانگونه که مجموعه پایه موج تخت وابسته به  $\vec{k}$  می باشد.  $A_{lm}^{a,\vec{k}+\vec{K}}$  پارامترهای نامعین انرژی هستند و  $u_l^a(\vec{r}', \varepsilon)$  جوابهای قسمت شعاعی معادله شرودینگر برای یک اتم آزاد  $a$  در انرژی  $E$  می باشد.

<sup>37</sup> Muffin tin

<sup>38</sup> Interstitial region

<sup>39</sup> Spherical harmonics



شکل (۲-۱) تقسیم سلول واحد به نواحی مافین تین و نواحی بین جایگاهی [۲۶].

با توجه به شکل (۲-۲)، مکان مربوط به هر جایگاه در داخل کرده، با توجه به جایگاه مربوط به مرکز

$$\text{آن کرده نسبت به مبدأ رابطه} \quad \vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha \quad \text{داده می شود} [۳۵]$$

### ۳-۲-۲ روش موج تخت تقویت شده خطی (LAPW)<sup>۴۰</sup>

روش تخت تقویت شده خطی LAPW از روش های دقیق برای بررسی ساختار الکترونی بلور ها می باشد. مجموعه ای پایه معرفی شده در این روش، در داخل کرده  $\alpha$  با شعاع  $R_\alpha$ ، تلفیق خطی از توابع شعاعی (هارمونیک های کروی) میباشد [۳۶].

(۲۶-۲)

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}') = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r}' > \vec{R}_\alpha \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r}', \varepsilon) + \sum_{l,m} B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(\vec{r}', \varepsilon) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r}' < \vec{R}_\alpha \end{cases}$$

مشتق انرژی  $u_1(\vec{r}', \varepsilon)$ ، در رابطه ای زیر صدق می کند:

$$\frac{d^2}{dr'^2} + \frac{l(l+1)}{r'^2} + V(\vec{r}') - \varepsilon_1) r u_l(\vec{r}') = r u_l(\vec{r}') \quad (۲۷-۲)$$

<sup>40</sup>Linearized Augmented plane Wave method

از بسط تیلور انرژی، حول انرژی نواری  $\epsilon_{\vec{k}}^n$  داریم :

$$u_l^\alpha(\vec{r}', \epsilon_{\vec{k}}^n) = u_l^\alpha(\vec{r}', \epsilon_l) + (\epsilon_l - \epsilon_{\vec{k}}^n) \frac{\partial u_l^\alpha(\vec{r}', \epsilon)}{\partial \epsilon} \Big| \epsilon = \epsilon_l + O(\epsilon_l - \epsilon_{\vec{k}}^n)^2 \quad (28-2)$$

در این رابطه  $O(\epsilon_l - \epsilon_{\vec{k}}^n)^2$  معرف مربع خطای انرژی می باشد [۳۷]. در این روش APW, LAPW یک پارامتر کننده‌ی مناسب، حاصل ضرب  $R_\alpha^{\min} K_{\max}$  خواهد بود. البته بایستی به دو نکته نیز توجه کرد نیز کرد: (الف) مقدار کوچک برای  $R_a$ , با توجه به ثابت بودن پارامتر  $R_\alpha^{\min} K_{\max}$  در محاسبات، در محاسبات منجر به به مقدار بزرگ برای  $K_{\max}$  خواهد شد، انجام محاسبات با مقدار بزرگ  $K_{\max}$  دشوار است، زیرا تعداد توابع پایه، در بسط مجموعه‌ی تابع موج، بزرگ‌تر شده و محاسبات مربوط به قطری سازی ماتریس هامیلتونی، طولانی‌تر خواهد شد (ب) مقدار بزرگ برای  $\bar{R}_a$  مناسب نمی باشد، زیرا توابع توصیف کردن تابع موجود در نواحی دور از هسته، مناسب نخواهد بود [۳۵]. به منظور همین بهبود بخشیدن به روش LAPW و وارد کردن اثرهای مغزه و ظرفیت مربوط به اوربیتال‌های اتمی، روش موج تخت تقویت شده خطی با اوربیتال‌های جایگزیده LAPW+LO معرفی می‌شود. در حالتی که فضا به کرات مافین تین و ناحیه‌ی بین جایگاهی تقسیم بندی می‌شود، لازم است که حالت‌های مغزه<sup>۴۱</sup> و ظرفیتی<sup>۴۲</sup> نیز جدا سازی شوند. به عنوان مثال در ساختار مکعبی مرکز حجمی آهن، الکترون‌های پوسته‌ی 1s که به طور کاملاً مستحکمی با انرژی در حدود Ry ۵۱۴- به هسته مقید می‌باشند، حالت مغزه را ایجاد می‌کنند. حالت‌های مغزه، به طور مستقیم در پیوند‌های اتمی شرکت دارند. گاهی اتفاق می‌افتد که دو حالت با یک مقدار  $l$ ، اما با  $n$  متفاوت، هر دو در حالت ظرفیتی می‌باشند. برای مثال در شبکه‌ی bcc آهن، انرژی حالت‌های ظرفیت p<sup>۴</sup>، به میزان Ry ۰/۲ و p<sup>۳</sup>، به میزان Ry ۴/۳ پایین‌تر از تراز فرمی قرار دارند، حالت ظرفیتی ۳p به طور کامل به هسته مقید نمی‌باشد. این حالت نیمه مغزه نامیده می‌شود. در این وضعیت، با معرفی اوربیتال‌های

---

<sup>41</sup>Core states

<sup>42</sup>Valence states

جایگزیده LO، مسئله دارای جواب خواهد بود. در این حالت توابع  $\phi_{\alpha',l0}^{\text{lm}}(\vec{r}')$  با معادله  $(29-2)$  مشخص می شود:

$(29-2)$

$$\phi_{\alpha',l0}^{\text{lm}}(\vec{r}') = \begin{cases} 0 & \vec{r}' \notin S_{\alpha'} \\ [A_{\text{lm}}^{\alpha',l0} u_l^{\alpha'}(\vec{r}', E_{1,l}^{\alpha'}) + B_{\text{lm}}^{\alpha',l0} u_l^{\alpha'}(\vec{r}', E_{1,l}^{\alpha'}) + C_{\text{lm}}^{\alpha',l0} u_l^{\alpha'}(\vec{r}', E_{2,l}^{\alpha'})] & \vec{r}' \in S_{\alpha'} \end{cases}$$

با توجه به مثال مطرح شده، در رابطه فوق  $E_{1,l}^{\alpha'}$  مقدار انرژی مربوط به حالت ظرفیتی  $P$  و  $E_{2,l}^{\alpha'}$  مقدار انرژی مربوط به حالت ظرفیتی  $p$ ، می باشند. ثابت های  $A_{\text{lm}}, B_{\text{lm}}, C_{\text{lm}}$  با این شرط که توابع  $\phi_{l0}$  در شرایط مرزی دارای مقدار و شیب صفر باشد، تعیین می شوند  $[36, 35]$ .

#### ۴-۲-۴ روش موج تخت تقویت شده با اوربیتال های جایگزیده (APW+lo)<sup>۴۳</sup>

گروه سینگ<sup>۴۴</sup> نشان دادند که روش LAPW استاندارد با قیدهای اضافی روی امواج تخت، برای هماهنگ کردن جواب شیب در ناحیه میزی، روش مناسبی نخواهد بود  $[36]$ . روش APW+lo در بردارنده دو نوع تابع می باشد: مورد اول، روش APW می باشد با مجموعه ای از انرژی های ثابت

$E_1^a$

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}') = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}'} & \vec{r}' \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{a,\vec{k}+\vec{K}} u_l^a(\vec{r}', \varepsilon) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r}' \in S_a \end{cases} \quad (30-2)$$

مجموعه پایه APW، با دومین نوع از تابع تقویت می گردد که اوربیتال های جایگزیده نامیده می شوند و در این بخش، اوربیتال جایگزیده با "lo" نامگذاری می گردد. این اوربیتال های جایگزیده، با

<sup>43</sup> Augmented plane Wave with Local orbitals method

<sup>44</sup> Sjostedt, Nordstrom and Sing

اوربیتال های جایگزیده که در بخش قبل معرفی شد، ارتباطی ندارد، چرا که مسئله را برای حالت های ظرفیتی با یک مقدار ۱ اما مقدار متفاوت برای  $n$  حل می کند.

(۳۱-۲)

$$\phi_{\alpha',lo}^{lm}(\vec{r}') = \begin{cases} 0 & \vec{r}' \in l \\ (A_{lm}^{\alpha',lo} u_l^{\alpha'}(\vec{r}', \varepsilon_l^{\alpha'}) + B_{lm}^{\alpha',lo} \dot{u}_l^{\alpha'}(\vec{r}', \varepsilon_l^{\alpha'})) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r}' \in S_\alpha \end{cases}$$

دو ضرایب  $A_{lm}$  و  $B_{lm}$  بستگی به  $\vec{k}_n$  ندارند و با این شرایط که  $\phi_{lo}$  در شرایط مرزی صفر و بهنجار می باشد و مشتق اول آن ناپیوسته می باشد، تعیین می گردد [۳۵، ۳۶]. در استفاده از مجموعه LAPW در مقایسه با استفاده از مجموعه APW+lo به مقادیر بزرگ تر برای  $K_{max}$  نیاز می باشد. مجموعه LAPW برای حالت هایی می تواند به کار رود که در مقایسه با مجموعه LAPW+lo، استفاده از آن راحت تر است، نظیر: الف- حالت های  $d$ ، ظرفیتی. ب- حالت هایی در اتم ها که شعاع مربوط به کره مافین تین در آن ها نسبت به دیگر کرات مافین تین در شبکه کوچکتر است. با توجه به موارد بیان شده، بهتر است که در مواجه با این حالت ها، از مجموعه LAPW+lo به جای مجموعه LAPW استفاده شود. استفاده از مجموعه LAPW+lo به این معنا است که در واحد اتم، از  $(1+1)2l$  اوربیتال موضعی برای توصیف مجموعه پایه استفاده شده است و برای مجموعه پایه APW+lo، مقدار کمتر برای پارامتر  $R_m \times K_{max}$  لازم است تا نتایج دقیق تری بدهد. توصیف حالت های الکترونی یک اتم، متناسب با تعریف ارائه شده برای استفاده از مجموعه های LAPW و APW+lo می باشد. مجموعه پایه LAPW/APW+lo ترکیبی برای محاسبات مربوط به کد محاسباتی WIEN2K به کار رفته است [۳۵، ۳۶].

### ۳-۲ معرفی نرم افزار مورد استفاده برای انجام محاسبات شبیه سازی شده در این پایان نامه

در این پایان نامه از برنامه کامپیوتری Wien2k استفاده شده است. این برنامه برای محاسبه ساختار الکترونی، مغناطیسی و اپتیکی جامدات بلورین مورد استفاده قرار میگیرد. اولین نسخه این برنامه در

سال ۱۹۹۰ میلادی توسط بلاها و شوارز<sup>۴۵</sup> در دانشگاه وین منتشر شد [۳۸]. این برنامه تحت سیستم عامل لینوکس<sup>۴۶</sup> کار می کند و به زبان فرترن<sup>۴۷</sup> نوشته شده است. نرم افزار Wien2k از طریق دو مرحله‌ی مجازی آماده سازی و حل خودسازگار به حل دسته معادلات کوهن-شم به کمک روش FP-LAPW می پردازد. در ادامه به توضیح این دو مرحله و معرفی زیر برنامه‌های آن پرداخته شده است.

### ۳-۲-۱ مرحله آماده سازی

در مرحله آماده سازی ابتدا باید مجموعه‌ای از اطلاعات اولیه نظیر ثابت شبکه تجربی، نوع شبکه، عدد اتمی و موقعیت اتم‌ها و شعاع کره‌های مافین-تین هر اتم وارد شود. سپس باید مرز انرژی الکترون‌های ظرفیت و مغزه را مشخص کنیم. با این انتخاب الکترون‌های با انرژی کمتر از این انرژی به عنوان الکترون‌های اتمی و الکترون‌های با انرژی بیشتر به عنوان الکترون‌های بلوری شناخته می‌شوند. سپس در قسمت اولیه برنامه یک چگالی اولیه برای شروع محاسبات تولید می‌شود که با استفاده از آن بتوان دسته معادلات کوهن-شم را حل کرد [۳۸].

### ۳-۲-۲ برنامه‌های مرحله آماده سازی

مرحله آماده سازی NN: در این برنامه مکان اتم‌ها و فاصله نزدیک ترین همسایه‌ها در سلول واحد تعیین می‌شود و اگر کره‌ها همپوشانی داشته باشند پیغام خطای روی صفحه نمایش ظاهر می‌گردد و باید با کاهش شعاع کره‌های مافین-تین این خطای برطرف کرد [۳۹].

SGROUP: این برنامه از اطلاعات ساختار اصلی نظیر نوع شبکه، ثابت شبکه و موقعیت‌های اتمی استفاده می‌کند و گروه فضایی شبکه را تعیین می‌کند [۳۹]:

<sup>45</sup>Balaha& Schwarz

<sup>46</sup>Linux

<sup>47</sup>Fortran

SYMMETRY : این برنامه عملگر های تقارنی گروه فضایی و مقادیر نمایش بیشینه عدد کوانتموی مداری (Imax) هماهنگ های شبکه را بر اساس نوع شبکه و موقعیت های اتمی داده شده ، تعیین می کند.

LSTART : در این برنامه ابتدا معادله نسبیتی دیراک-فوك با استفاده از تقریب چگالی اسپینی موضعی ( LSDA<sup>48</sup>) برای اتم های منزوی حل و انرژی و چگالی بارالکترونی اتم منзорی محاسبه می گردد. سپس مقدار انرژی جدا سازی حالت های ظرفیت از مغزی ( که معمولاً Ry<sub>6</sub>- است ) وارد برنامه می شود. ورودی دیگر این برنامه تقریب منظور شده برای پتانسیل تبادلی - همبستگی است، که به عنوان مثال می تواند یکی از تقریب های LDA,GGA باشد [38].

KGEN : این برنامه منطقه اول بریلوئن را براساس تقارن شبکه مشخص می کند و به هر نقطه از شبکه فضای وارون، یک بردار شکل وارون (K) نسبت می دهد [38].

DSTART: در این برنامه با ترکیب چگالی الکترونی اتم های منزوی، چگالی بار اولیه بلوری برای حل خودسازگار معادلات کوهن-شم تولید می شود [39].

### ۳-۳-۲ مرحله خودسازگاری (SCF)

این نرم افزار برای حل معادلات خودسازگار کوهن-شم از چگالی تولید شده در مرحله قبل به عنوان چگالی اولیه استفاده می کند. در این چرخه دو دسته معادله یکی برای الکترون های مغزی (کاملاً نسبیتی) و دیگری برای الکترون های ظرفیت (نیمه نسبیتی) در نظر گرفته می شود.

### ۴-۳-۲ برنامه های مرحله حل خودسازگار

LAPW0 : این برنامه پتانسیل کولنی ( $V_C = V_{Ne} + V_{ee}$ ) ، پتانسیل تبادلی-همبستگی ( $V_{xc}$ ) و پتانسیل کل ( $V_{tot} = V_c + V_{xc}$ ) بکار رفته در معادلات کوهن-شم را محاسبه می کند.

---

<sup>48</sup>Local Spin Density Approximation

LAPW1 : این برنامه با استفاده از پتانسیل کل محاسبه شده، معادلات کوهن-شم را برای الکترون های ظرفیت به صورت نیمه نسبیتی حل نموده، هامیلتونی دستگاه را تشکیل میدهد. سپس با قطری نمودن هامیلتونی، ویژه مقادیر و ویژه بردارهای کوهن-شم را محاسبه می نماید [۳۸].

LAPW2 : این برنامه از ویژه مقادیر محاسبه شده استفاده کرد و انرژی فرمی و چگالی الکترون های ظرفیت را محاسبه می کند [۳۹].

LCORE : این برنامه با استفاده از تقریب LCSDA ویژه حالت های الکترون های مغزی را به روش هارتی-فوک حل و از آنجا چگالی الکترون های مغزی را محاسبه می کند.

MIXER : این برنامه چگالی تولید شده الکترون های مغزی، شبه مغزی و ظرفیت را با هم جمع می کند و چگالی لازم برای تکرار بعدی را با توجه به این چگالی و چگالی تکرار قبلی تعیین می کند [۳۸].

## فصل سوم:

بررسی خواص الکترونی و اپتیکی

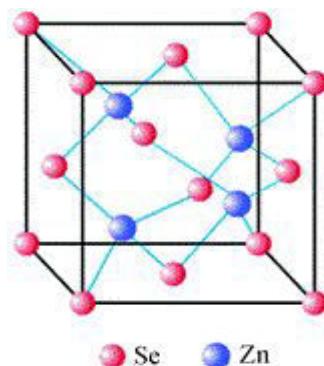
سلنید روی خالص

### ۳-۱ مقدمه

در این فصل به مطالعه خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی سلنیدروی خالص در فاز زینک بلند پرداخته شده است. محاسبات ساختاری شامل بررسی ثابت شبکه، مدول حجمی، حجم تعادلی و انرژی حالت پایه می باشد. محاسبات الکترونی شامل ساختار نواری و چگالی حالت های جزئی و کلی بوده و محاسبات اپتیکی شامل بررسی تابع دی الکتریک، ضریب جذب، ضریب خاموشی، مقدار بازتابندگی، اتلاف و رسانندگی اپتیکی میباشند. این محاسبات با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل در چهارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) با تقریب های GGA(2008)-GGA با تقریب های (DFT) با تقریب های LDA و PBE و کد محاسباتی WIEN2K انجام شدند.

### ۲-۳ تعیین پارامترهای ورودی

ZnSe دارای ثابت شبکه ای تجربی برابر با  $a=b=c=5.66 \text{ \AA}^0$  می باشد و در سلول واحد اولیه آن موقعیت اتم های Zn و Se به ترتیب  $(1/4, 1/4, 1/4)$  ،  $(0, 0, 0)$  بوده و برای آن  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  می باشد [۷]. روی، (Zn)، یک فلز واسطه دارای آرایش الکترونی  $[Ar]3d^{10} 4s^2$  و سلنید، (Se)، یک عنصر غیر فلزی با آرایش الکترونی  $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^4$  است. سلول واحد بلور سلنید روی در فاز زینک بلند شامل اتم های Zn و Se در شکل (۱-۴) نشان داده شده است.



شکل (۱-۳): سلول واحد بلور سلنیدروی در فاز زینک بلند [۴۰]

ساختار الکترونی و خواص اپتیکی ZnSe در فاز زینک بلند با گروه فضایی (F43m(216)) بررسی شده است. در محاسبات مربوط به یاخته واحد  $R_{mt} \times k_{max}$ ، پارامتر ZnSe برابر ۹ است. در نظر گرفته شد که در این رابطه  $R_{mt}$  شعاع کوچکترین کره مافین-تین و  $k$  بیشینه بردار موج در شبکه وارون می باشد. بردار موج قطع برای بسط پتانسیل و چگالی بار در ناحیه بین جایگاهی برابر با  $(a.u.^{-1}) = 16$  Gmax انتخاب شد. همچنین تعداد نقاط  $k$ ، در هر راستا به منظور مشبندی منطقه اول بریلوئن، ۵۰۰۰ انرژی جداسازی بین حالت های مغزه و ظرفیت  $\nabla Ry$  - در نظر گرفته شده و با توجه به آن الکترون ها به سه گروه الکترونها مغزه و ظرفیت و شبه مغزه تقسیم شدند. برای انجام محاسبات، شعاع کره های مافین-تین در اتم های Zn و Se به ترتیب  $(a.u) = ۲/۲$  و  $(a.u) = ۲/۲۵$  انتخاب شدند، به گونه ای که این کره ها همپوشانی نداشته و هیچ نشتی باری از هسته نیز وجود نداشته باشد.

### ۳-۳- طول و زاویه پیوند

از نتایج به دست آمده، مقدار طول و زاویه پیوند بین اتم های Zn و Se است که با استفاده از مکان های فوق در ZnSe محاسبه شدند. نتایج بدست آمده در جدول (۱-۳) گزارش شده است.

جدول (۱-۳): طول و زاویه پیوند محاسبه شده برای ZnSe در فاز زینک بلند.

$4/67$	طول پیوند (A°) Zn-Se
$58/51$	زاویه پیوند (°) Zn-Se-Zn

همچنین با استفاده از دو تقریب GGA و LDA و با وارد کردن پارامترهای ضروری، مقدار بار کل در داخل کره مافین-تین هر اتم محاسبه شدند. نتایج این محاسبات در جدول های (۲-۳) و (۳-۳) گزارش شده است.

جدول(۲-۳): مقادیر بار کل اتم و بار در داخل کره مافین-تین هر اتم با استفاده از تقریب GGA.

اتم	بار کل (e)	بار داخل کره مافین- تین (e)
Zn	۳۰/.....	۲۸/۵۳۸۰
Se	۳۴/.....	۳۲/۱۱۸۹

جدول(۳-۳): مقادیر بار کل و بار در داخل کره مافین-تین هر اتم با استفاده از تقریب LDA.

اتم	بار کل (e)	بار داخل کره مافین- تین (e)
Zn	۳۰/.....	۲۸/۵۸۳
Se	۳۴/.....	۳۲/۱۴۸

#### ۴-۳ بهینه سازی پارامترهای شبکه و خواص ساختاری ZnSe

محاسبات با ثابت شبکه تجربی  $A^{\circ} ۵/۶۶$  آغاز شدند وسپس با بهینه سازی انرژی نسبت به حجم بلور، ثابت شبکه نظری، با استفاده از دو تقریب GGA و LDA محاسبه شدند. در جدول (۳-۴) این نتایج به همراه نتایج تئوری گزارش شده توسط گروه های تحقیقاتی دیگر گزارش شده است.

جدول (۴-۳): مقادیر ثابت شبکه محاسبه شده برای ZnSe با استفاده از دو تقریب GGA و LDA.

نتیجه در اینکار در تقریب GGA (A°)	نتیجه در اینکار در تقریب LDA (A°)	نتیجه در کارهای دیگران در تقریب (A°) GGA	نتیجه در کارهای دیگران در تقریب LDA (A°)	مقدار تجربی گزارش شده (A°)
۵/۶۵	۵/۵۸	۵/۷۲ [۱۰] ۵/۷۵[۱۳] ۵/۷۳[۱۴]	۵/ ۵۹ [۱۰] ۵/۶۲[۱۱]	۵/۶۶[۴۱]

مقایسه، سازگاری نتایج به دست آمده برای پارامتر شبکه ZnSe در اینکار را با نتایج دیگران نشان می دهد. با محاسبه انرژی حالت پایه مربوط به هر حجم و ترسیم منحنی انرژی بر حسب حجم ثابت شبکه بهینه به دست می آید، نقطه کمینه این نمودار معرف بهینه انرژی و حجم تعادلی است. برای رسم این نمودار، از معادله حالت مورناگان<sup>۴۹</sup> استفاده می شود، معادله مورناگان رابطه انرژی و فشار را بدست می دهد، که از دو رابطه زیر به دست می آید. در این رابطه B معرف مدول حجمی، B' معرف مشتق مدول حجمی، E° معرف انرژی حالت پایه و V° معرف حجم یاخته می باشند.

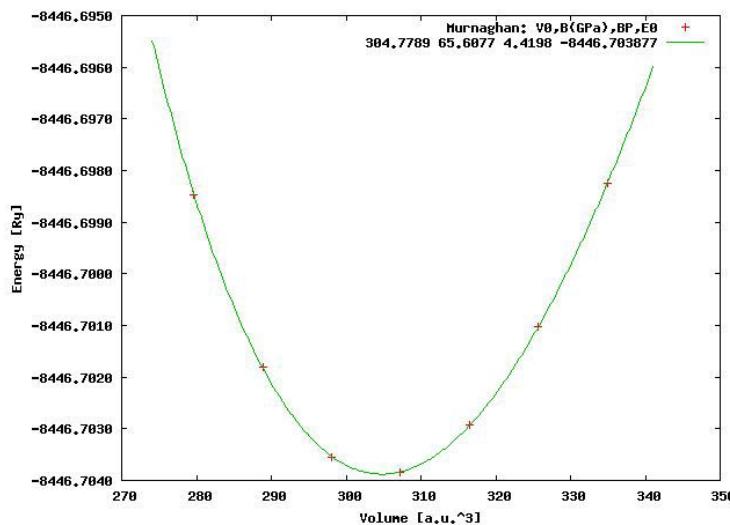
$$E = E^{\circ} + \frac{1}{14703.6} \left[ \frac{BV}{B'} \left[ \frac{1}{B'-1} \left[ \frac{V^{\circ}}{V} \right] + 1 \right] - \left[ \frac{BV^{\circ}}{B'-1} \right] \right] \quad (1-3)$$

$$P = \frac{B}{B'} \left[ \left[ \frac{V^{\circ}}{V} \right] - 1 \right] \quad (2-3)$$

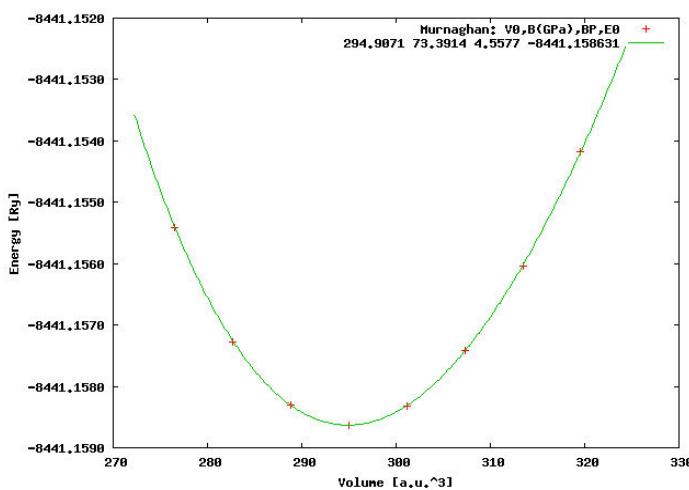
در شکل (۲-۳) نمودار مربوط به بهینه سازی حجم نشان داده شده است. بعد از محاسبه ثابت شبکه، با استفاده از بهینه سازی حجم، مدول حجمی که انرژی لازم برای تغییر شکل معین در بلور است،

<sup>49</sup> Murnaghan

مشتق مدول حجمی نسبت به فشار و  $V$ ، (حجم تعادلی، حجمی که به ازای آن انرژی کل سلول واحد کمینه می‌شود)، محاسبه شدند. در تقریب GGA برای انرژی کل حالت پایه مقدار  $Ry$  بود  $E = -8446/702410$  و برای حجم تعادلی مقدار  $V = 304/7796 \text{ (a.u.)}^3$  بدست آمدند و در تقریب LDA نیز این مقادیر برابر  $Ry$  بودند و نتایج بدست آمده برای مقادیر  $B$  و  $B'$  در جدول (۳-۵) گزارش شده است.



شکل (۳-۲): نمودار مربوط به بهینه سازی حجمی در تقریب GGA



شکل (۳-۳): نمودار مربوط به بهینه سازی حجمی در تقریب LDA

جدول (۳-۵) : مقادیر محاسبه شده برای  $B$  مدول حجمی،  $B'$  مشتق مدول حجمی در حجم تعادلی.

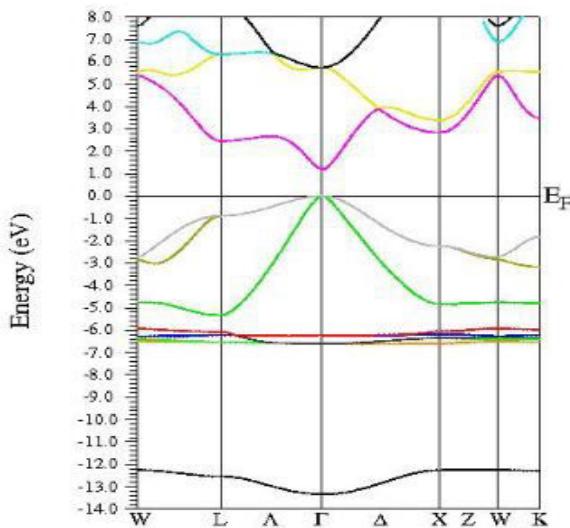
کمیت	نتیجه در اینکار در تقریب GGA	نتیجه در اینکار در تقریب LDA	نتیجه در کارهای دیگران در تقریب LDA	نتیجه در کارهای دیگران در تقریب GGA
$B(\text{GPa})$	۶۵/۸۱	۷۳/۰۵	۶۸/۰۰ [۱۰] ۷۱/۸۲ [۱۱]	۵۸/۵۰ [۱۰] ۶۳/۸۲ [۱۳] ۶۰/۸۶ [۱۴]
$B'$	۴/۴۱	۴/۷۵	۴/۰۷ [۱۰] ۴/۸۸ [۱۱]	۳/۹۴ [۱۰] ۳/۹۰ [۱۴]

### ۳-۵: بررسی ساختارالکترونی ZnSe با استفاده از تقریب GGA

#### ۳-۵-۱ ساختار نواری

برای محاسبه ساختار نواری سلنید روی ابتدا محاسبات خودسازگار انجام شدند تا انرژی فرمی بدست آید. نمودار مربوط به ساختار نواری که حاکی از چگونگی تغییرات انرژی در راستاهای پرتفارن است، در شکل (۳-۴) نشان داده شده است. نام های  $M, X, \Gamma, R$  به طور گسترده برای نقاط با تقارن بالا در مرز منطقه بریلوئن به کار می روند. نقطه  $\Gamma$  در مرکز منطقه می باشد، محاسبات در محدوده انرژی ۱۴ eV تا ۸ eV انجام شدند. همانطور که از این محاسبه در شکل (۴-۳) دیده می شود، گاف نواری به ZnSe خالص، مستقیم و در حدود ۱/۱۵ eV بdst آمد. در جدول (۳-۶)، مقادیر گاف نواری به دست آمده در این کار و کارهای دیگران، مقایسه شده است. گاف نواری تجربی سلنید روی برابر ۲/۶۷ گزارش شده که این نشان می دهد که محاسبه گاف نواری بدست آمده در اینکار با نتایج تجربی

توافق قابل قبولی ندارد، این اختلاف می تواند ناشی از ضعف نظریه تابعی چگالی در محاسبه دقیق جمله تبادلی همبستگی باشد، البته مقدار گاف نواری بدست آمده با مقادیر گاف نواری گزارش شده در کارهای تئوری دیگران در توافق است [۴۲، ۴۳].



شکل (۳-۴): نمودار ساختار نواری ZnSe محاسبه شده در اینکار با تقریب GGA.

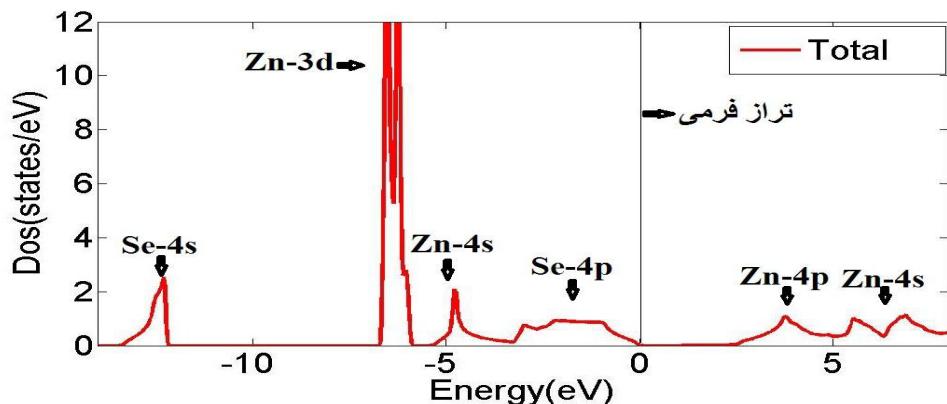
جدول (۳-۶): مقایسه گاف نواری محاسبه شده با نتایج نظری دیگران.

تقریب	این کار GGA	GGA	LDA
$E_g$ (eV)	۱/۱۵	۱/۱۱ [۴۲]	۱/۳۳ [۴۳]

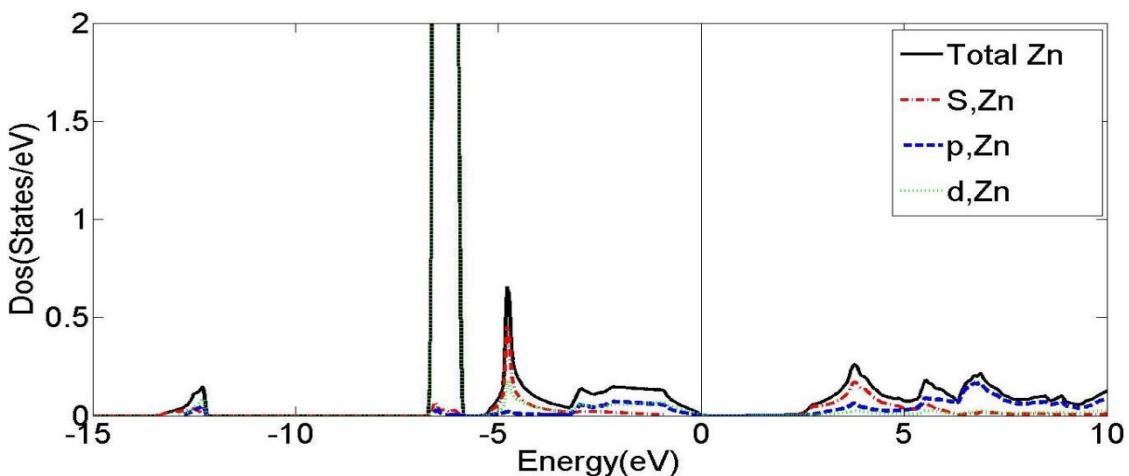
### ۳-۵-۲: چگالی حالت ها

چگالی حالت ها تعداد حالت های الکترونی قابل دسترس در واحد حجم در واحد انرژی حول انرژی  $E$  می باشد. اگر چگالی حالت ها با  $N(E)$  نماد گذاری شود، تعداد حالت ها در واحد حجم که در انرژی  $E$  حول انرژی  $dE$  قرار دارد، برابر  $N(E) dE$  خواهد بود [۴۴]. در اینکار چگالی حالت های جزئی و کلی برای سلنیدروی خالص محاسبه شدند. در شکل های (۳-۶)، (۳-۷) و (۳-۸) نتایج این

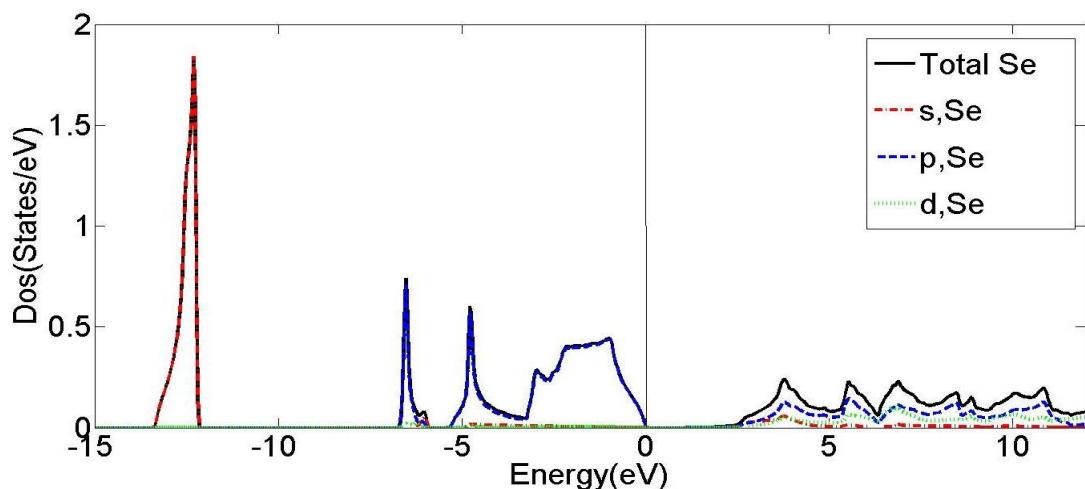
محاسبات نشان داده شده است. تراز فرمی در انرژی صفر در نمودار چگالی حالت ها مشخص شده است. ترازهای بالای تراز فرمی مربوط به نوار رسانش و تراز های پایین آن مربوط به نوار ظرفیت می باشند. بررسی نمودار چگالی حالت نشان می دهد که هر دو حالت اسپین بالا و پایین متقارن بوده که حاکی از عدم وجود خاصیت مغناطیسی این نمونه می باشد. قسمت بالایی نوار ظرفیت (نزدیک تراز فرمی) از حالت های p اتم سلنید و s اتم روی، تشکیل شده است. حالت p اتم روی، سهم عمدۀ را در کمینه نوار رسانش دارد که منجر به تشکیل گاف نواری بین این حالت و حالت p اتم سلنید می شود. نتایج بدست آمده در توافق با نتایج گزارش گروه عربشاهی و همکاران می باشد [۷]. قله هایی که در محدوده انرژی  $-6/6\text{eV}$  تا  $-6/0\text{eV}$  وجود دارد عمدتاً از اوربیتال های Zn ۳d اتم Zn ناشی می شود. قسمت بالایی نوار ظرفیت در محدوده  $-5/4\text{eV}$  تا  $0\text{eV}$  عمدتاً از اوربیتال های ۴p اتم Se تشکیل شده است.



شکل (۳-۵): نمودار چگالی حالت های کلی مربوط به نمونه ZnSe خالص محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA.



شکل (۶-۳): نمودار چگالی حالت های جزئی مربوط به اتم های Zn محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA.



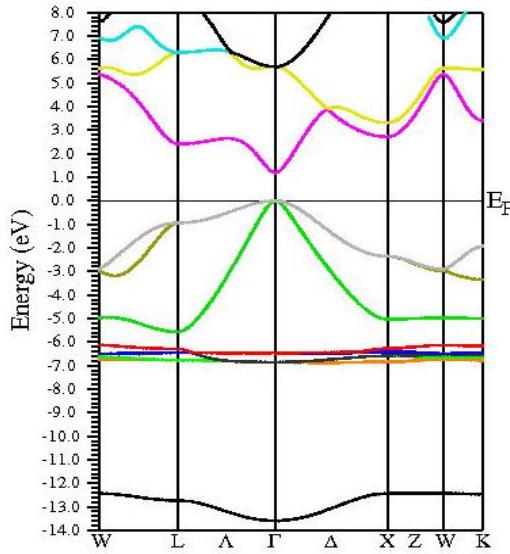
شکل (۷-۳): نمودار چگالی حالت های جزئی مربوط به اتم های Se محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA.

### ۳-۶: بررسی ساختارالکترونی ZnSe با استفاده از تقریب LDA

#### ۳-۶-۱: ساختار نواری

نمودار ساختار نواری ZnSe محاسبه شده با استفاده از تقریب LDA در شکل (۳-۸)، نشان داده شده

است. گاف نواری به دست آمده در این تقریب مستقیم و در حدود ۱/۱۶ eV می باشد.

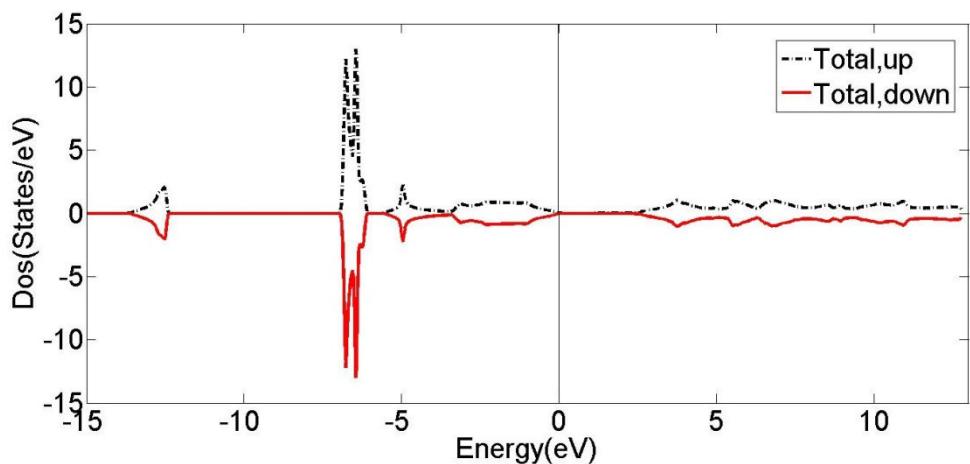


شکل(۳-۸): نمودار ساختار نواری ZnSe محاسبه شده در اینکار با استفاده از تقریب LDA

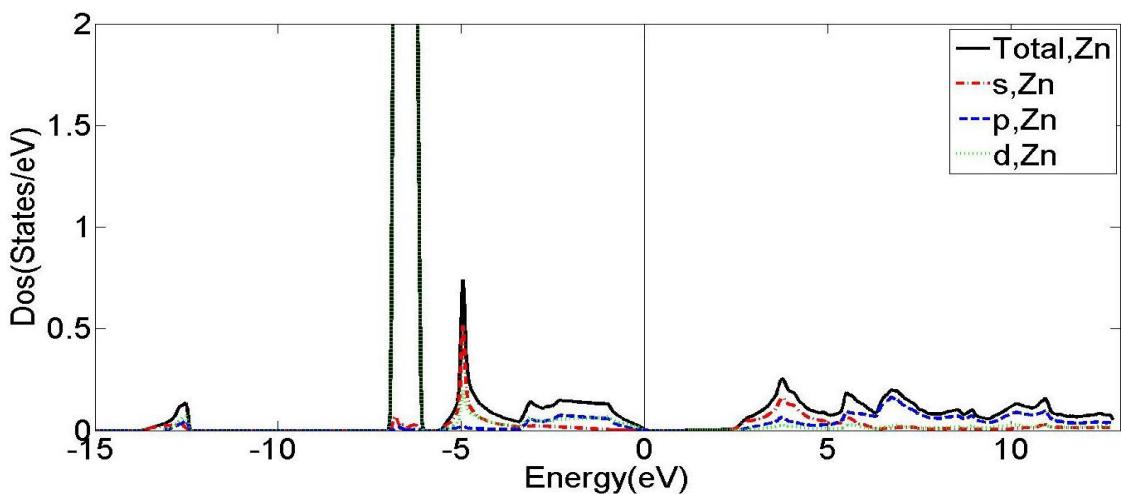
بررسی ساختار نواری، اطلاعات مفیدی را برای تحلیل رفتار اپتیکی ماده، فراهم می آورد. مقایسه ساختار نواری محاسبه شده با ساختار نواری محاسبه شده استفاده از تقریب GGA نشان میدهد که تغییر تقریب های بکار رفته تفاوت قابل توجهی در ساختار نواری سلنید روی و گاف نواری بدست آمده از آن ایجاد نمی کند.

## ۲-۶-۳ چگالی حالت ها

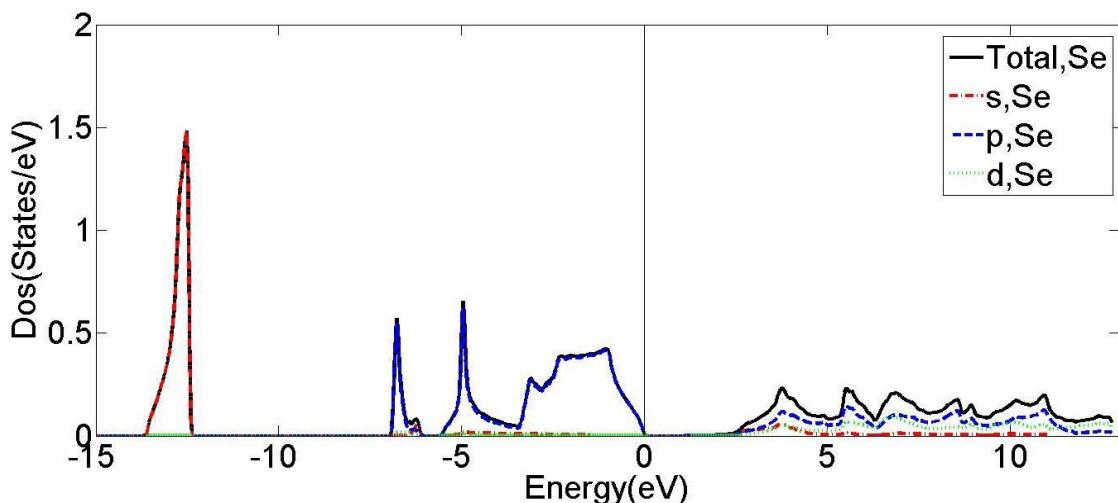
نمودار چگالی حالت های کلی برای نمونه ZnSe خالص با استفاده از تقریب LDA در شکل (۹-۳) برای دو حالت اسپین بالا و پایین نشان داده شده است. وقتی در یک نوار انرژی چگالی حالتها بزرگ باشد به معنی بالا بودن تعداد حالت های قبل دسترس برای اشغال شدن است و یک چگالی حالت صفر به این معنی است، که هیچ حالتی در نوار انرژی مورد نظر برای اشغال وجود ندارد. چگالی حالت های مربوط به اسپین بالا و پایین که با استفاده از تقریب LDA بدست آمد نشانگر تقارن بین حالت های با اسپین بالا و پایین بوده که این نیز دلیل بر غیر مغناطیسی بودن سلنید روی خالص می باشد. نمودار چگالی حالت های محاسبه شده با تقریب LDA نشان می دهد که نوار رسانش و نوار طرفیت با گافی حدود ۱۶ eV از هم فاصله دارند.



شکل (۹-۳): نمودار چگالی حالت های کلی مربوط به نمونه ZnSe خالص محاسبه شده با استفاده از تقریب LDA. این نمودار هم با تفاوت ناچیزی در گاف مشابه نمودار در تقریب GGA میباشد. با نگاهی دقیقتر به نمودارهای چگالی حالت جزئی اتم های Zn و Se در شکل های (۱۰-۳) و (۱۱-۳)، نقش آفرینی تک اوربیتال های وابسته به اتم های روی و سلنید را میتوان مشاهده نمود.



شکل (۱۰-۳): نمودار چگالی حالت های جزئی برای اتم های Zn محاسبه شده با استفاده از تقریب LDA



شکل (۱۱-۳): نمودار چگالی حالت های جزئی برای اتم های Se محاسبه شده با استفاده از تقریب LDA.

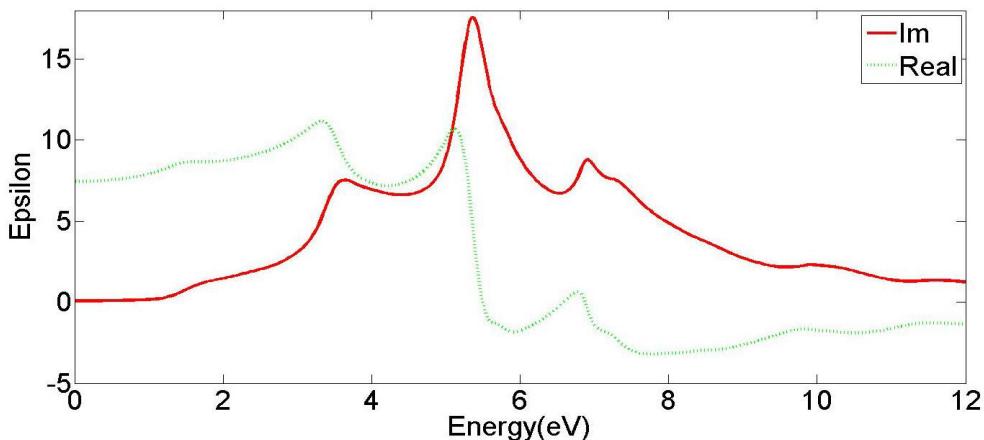
حالات های اوربیتالی که در نزدیک تراز فرمی وجود دارد نقش اصلی را در رسانندگی الکترونیکی نمونه ایفا می کنند. با دقت در نوار ظرفیت مشاهده می کنیم که این نوار شامل، اوربیتال های  $4s$  و  $4p$  اتم های Se و اوربیتال  $4s$  و  $3d$  اتم های Zn می باشد و حالات های مشاهده شده در محدوده انرژی بین  $-5/3eV$  تا  $5/3eV$  مربوط به هیبریداسیون اوربیتال های  $4p$  اتم های Se با  $3d$  و  $4s$  اتم های Zn می باشد که نقش اصلی در رسانش الکترونیکی را ایجاد می کنند. بازه انرژی  $-13/5eV$  تا  $-12/5eV$  مربوط به سهم اوربیتال های  $4s$  اتم های Se می باشد. در محدوده انرژی بین  $6eV$  تا  $7eV$  قله بلندی وجود دارد که از اوربیتال های  $3d$  اتم های Zn ناشی می شود. در نوار رسانش نیز شاهد نقش آفرینی اوربیتال های  $4p$  و  $4s$  اتم  $Zn$  هستیم که به صورت جزئی با اوربیتال های  $4p$  و  $3d$  اتم های Se هیبرید شده اند.

### ۷-۳ بررسی کمیت های اپتیکی

#### ۱-۷-۳ تابع دی الکترونیک

در شکل (۱۲-۳)، تغییرات تابع دی الکترونیک برای هر دو بخش موہومی و حقیقی در محدوده انرژی

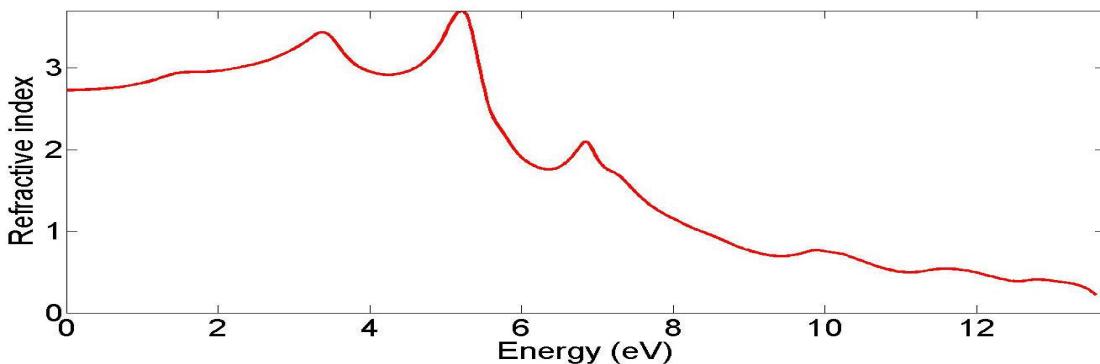
۱۲-۰ الکترون ولت نشان داده شده است. مقدار حقیقی تابع دی الکتریک به ازای انرژی صفر را ثابت دی الکتریک استاتیک می نامند، که برای سلنید روی خالص در اینکار برابر با  $7/5$  بdst آمد. قسمت حقیقی تابع دی الکتریک با افزایش انرژی از محدوده انرژی های بزرگتر از  $5/5$  eV منفی می شود. فرکانسی که به ازای آن، قسمت حقیقی از مقدار مثبت به مقدار منفی تغییر می کند، فرکانس پلاسمایی نامیده می شود. هنگامی که قسمت حقیقی تابع دی الکتریک منفی می شود ماده رفتار فلزی از خود نشان می دهد و در مقابل نور فروودی کدر خواهد بود. زمانی که مقدار تابع دی الکتریک، مثبت می شود، ماده رفتار دی الکتریکی از خود نشان می دهد. در قسمت موهمی تابع دی الکتریک، اولین قله در  $3/6$  eV ظاهر می شود، که نشان می دهد که اولین گذار از بالاترین نقطه نوار ظرفیت (در نقطه  $\Gamma$ ) به کم ترین مقدار نوار رسانش در  $\Gamma$  اتفاق می افتد. قله دوم در این طیف ناشی از گذار در راستای  $L_w(\Gamma)$  و قله سوم ناشی از گذار بین نوارهای پایین تر به نوارهای 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. اوربیتال های p اتم Se و d اتم Zn در این گذار های اپتیکی نقش مهمی ایفا می کنند، که در توافق با مراجع [ ۱۷,۷,۱ ] است.



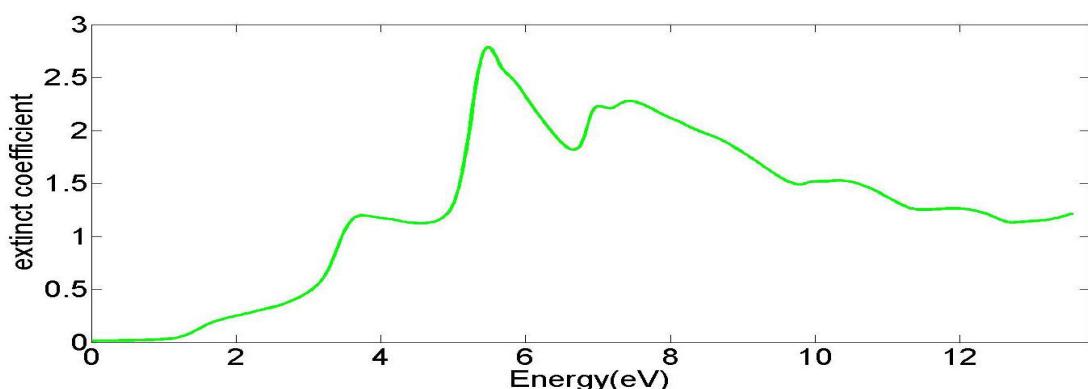
شکل (۱۲-۳): نمودار تغییرات تابع دی الکتریک برحسب انرژی برای سلنید روی خالص محاسبه شده در اینکار.

## ۲-۷-۳ ضریب شکست و ضریب خاموشی

نمودارهای ضریب شکست حقیقی و موهومی در شکل های (۱۳-۳) و (۱۴-۳) نشان داده شده اند. این محاسبات نشان می دهد که مقدار ضریب شکست استاتیک نمونه برابر  $2/75$  می باشد. در نمودار ضریب خاموشی قله ها در طیف نشانگر بیشینه تراگسیل فوتون در آن انرژی می باشد. در این نمودار در انرژی های  $3/5$  eV،  $5/5$  eV و  $7/0$  eV، 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. در جدول (۳-۷) نتایج بدست آمده در اینکار با نتایج گزارش شده توسط دیگران گزارش شده است. مقایسه نتایج حاکی از توافق نتایج بدست آمده در اینکار با نتایج گزارش شده توسط گروه های تحقیقاتی دیگر است.



شکل (۱۳-۳) : نمودار ضریب شکست بر حسب تابعی از انرژی برای سلنید روی خالص محاسبه شده در اینکار.



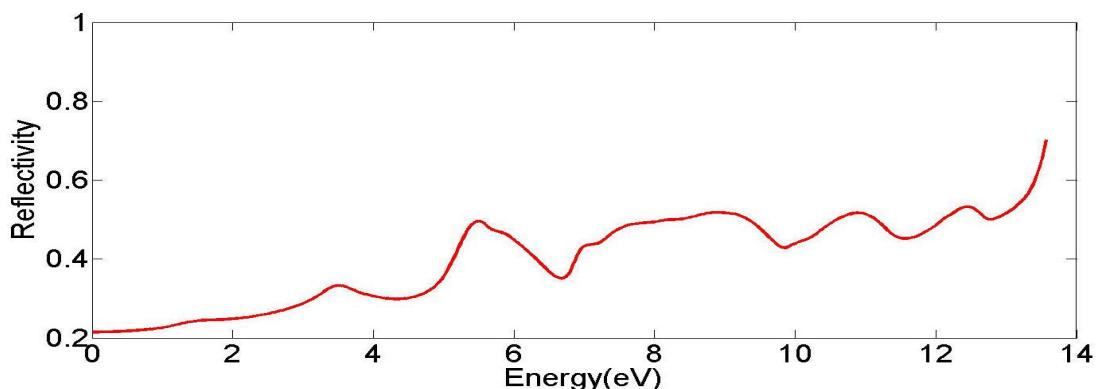
شکل (۱۴-۳) : نمودار ضریب خاموشی بر حسب تابعی از انرژی برای سلنید روی خالص محاسبه شده در اینکار.

جدول (۳-۷): مقایسه ضریب دی الکتریک و ضریب شکست استاتیک سلنید روی خالص در این کار و کارهای تئوری دیگران.

پارامتر	نتیجه در این کار	نتیجه در کار دیگران
$\epsilon(\omega=0)$	۷/۵	۷/۹[۱۲]، ۷/۴[۱۱]
$n(\omega=0)$	۲/۷۵	۲/۵۶[۷]

### ۲-۷-۳ بازتابندگی

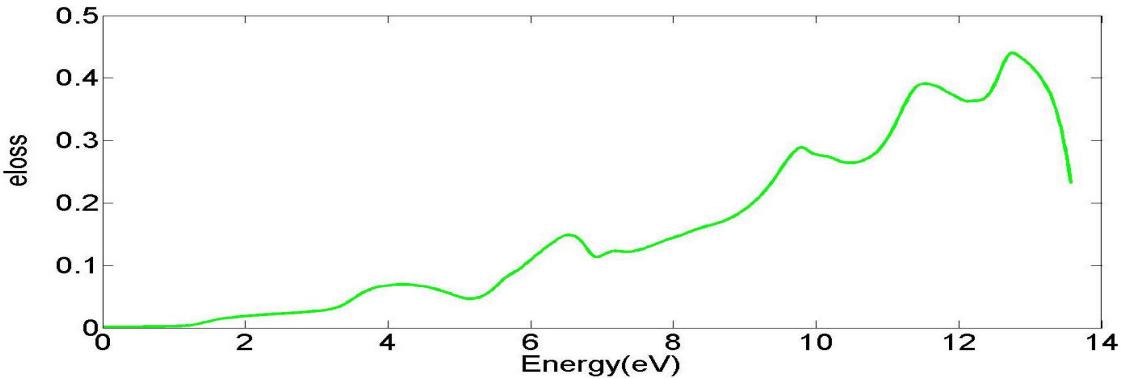
نمودار بازتابندگی اپتیکی محاسبه شده در محدوده انرژی  $14\text{ eV}$ - $0\text{ eV}$  در شکل (۳-۱۵) نشان داده شده است. بررسی طیف بازتابندگی نشان می دهد که در محدوده انرژی  $13\text{ eV}$  به بعد رفتار افزایشی دارد و در  $13/75\text{ eV}$  به مقدار بیشینه خود می رسد که در توافق با کار گروه بنستالی می باشد [۱۲].



شکل (۳-۱۵): نمودار بازتابندگی بر حسب تابعی از انرژی برای سلنید روی خالص محاسبه شده در اینکار.

### ۳-۷-۳ اتلاف انرژی

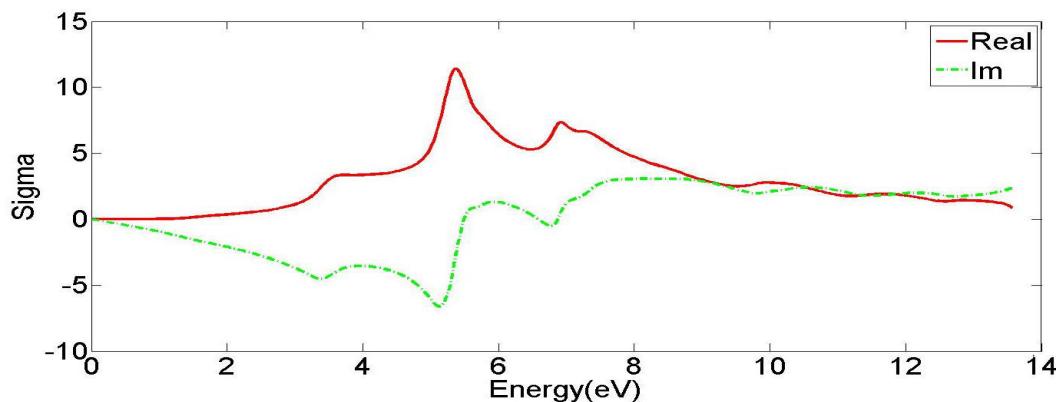
نمودار محاسبه شده اتلاف انرژی برای ترکیب ZnSe در شکل (۳-۱۶) نشان داده شده است. در طیف اتلاف انرژی، قله های متوالی مربوط به حضور پلاسمون ها می باشند. بیشینه اتلاف در انرژی  $12/74\text{ eV}$  رخ می دهد. در این نواحی قسمت حقیقی تابع دی الکتریک منفی است.



شکل (۱۶-۳): نمودار اتلاف انرژی بر حسب تابعی از انرژی برای سلنید روی خالص محاسبه شده در اینکار.

#### ۴-۷-۳ رسانندگی اپتیکی

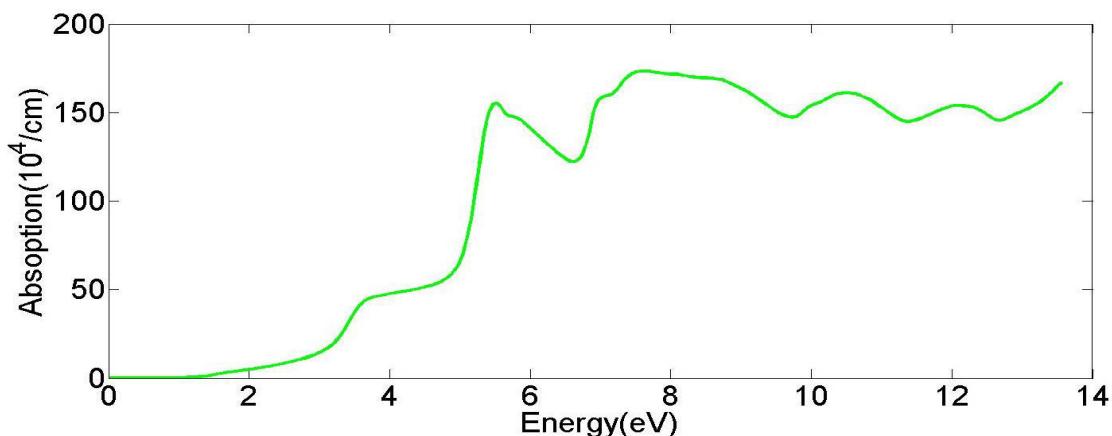
نمودار رسانندگی ZnSe در شکل (۱۷-۳) نشان داده شده است. رسانندگی اپتیکی از انرژی  $1/48\text{eV}$  شروع میشود که به این مقدار، گاف اپتیکی می گویند. همانگونه که در این نمودار دیده می شود در نقاطی که شاهد حظور قله هستیم، بیشترین میزان جریان رسانشی الکترون ها وجود دارد. قله ها در قسمت حقیقی رسانندگی اپتیکی، قسمت موہومی تابع دی الکتریک و ضریب خاموشی در انرژی های مشابه اتفاق می افتد. قسمت موہومی رسانندگی اپتیکی نیز متناسب با اتلاف است. در انرژی های  $3/5\text{eV}$ ,  $5/5\text{eV}$ ,  $7/0\text{eV}$ ، شاهد حضور قله های اصلی می باشیم. بررسی طیف های حقیقی و موہومی رسانندگی نشان می دهد که بیشترین میزان رسانندگی در انرژی  $5/5\text{eV}$  رخ می دهد که در توافق با کار گروه عربشاهی و همکارانش میباشد [۷].



شکل (۱۷-۳) نمودار رسانندگی اپتیکی بر حسب تابعی از انرژی برای سلنید روی خالص محاسبه شده در اینکار.

### ۵-۷-۳ ضریب جذب

در شکل (۱۸-۳) منحنی ضریب جذب ZnSe خالص بر حسب انرژی فوتون ورودی نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می کنیم در طیف جذب ZnSe، جذب اپتیکی از محدوده گاف نواری شروع می شود و در انرژی های  $7/5$  eV،  $5/5$  eV،  $3/5$  eV و  $1/5$  eV نیز شاهد حضور قله های مربوط به بیشینه های جذب هستیم. قله ها نشان دهنده گذارهای الکترونی از تراز اشغال شده نوار ظرفیت به تراز اشغال نشده در نوار رسانش می باشند، این قله ها دقیقاً متناظر با موقعیت انرژی قله های مشاهده شده در نمودار قسمت موهمی تابع دی الکتریک و ضریب خاموشی و رسانندگی اپتیکی است.



شکل (۱۸-۳) نمودار ضریب جذب بر حسب تابعی از انرژی برای سلنید روی خالص محاسبه شده در اینکار.

### ۸-۳ نتیجه گیری :

در این کار ساختار الکترونی و خواص اپتیکی ZnSe، با استفاده از نظریه تابع چگالی بررسی شد. محاسبات مربوط به بررسی چگالی حالات ها و ساختار نواری نشان دادند که گاف نواری نمونه ها، مستقیم می باشند که در تقریب GGA گاف نواری برابر با  $1/15$  eV و همچنین در تقریب LDA

برابر با  $1/16$  بdest آمد. همچنین خواص اپتیکی نمونه شامل ثابت دی الکتریک، ضریب خاموشی، رسانندگی اپتیکی، اتلاف انرژی و بارتابندگی محاسبه گردید. ثابت دی الکتریک استاتیک برابر با  $7/5$  بdest آمد و مقدار ضریب شکست استاتیک برابر  $2/75$  می باشد. بررسی طیف های حقیقی و موهومی رسانندگی نشان می دهد که بیشترین میزان رسانندگی در انرژی  $5/5$  eV رخ می دهد و بیشینه اتلاف در انرژی  $12/74$  eV رخ می دهد.



# فصل چهارم

بررسی خواص الکترونی و پیمکی آلایش یافته با ZnSe

Mg , B

## ۱-۴ مقدمه

در این فصل به بررسی نتایج حاصل از بررسی ساختار الکترونی و خواص اپتیکی نیمرسانای ZnSe آلایش یافته با بورون و منیزیم با غلظت های مختلف ۰.۶/۲۵٪، ۰.۱۲/۵٪ و ۰.۲۵٪ پرداخته شده است. برای محاسبه ساختار الکترونی و اپتیکی این ترکیب ابتدا بهینه سازی ابر شبکه انجام شد. در این محاسبات از روش "امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل" (FP-LAPW) استفاده شده است. این روش با عنوان مجموعه پایه ترکیبی LAPW/APW+LO شناخته می شود. محاسبات مورد نظر با استفاده از نرم افزار WIEN2K انجام شدند.

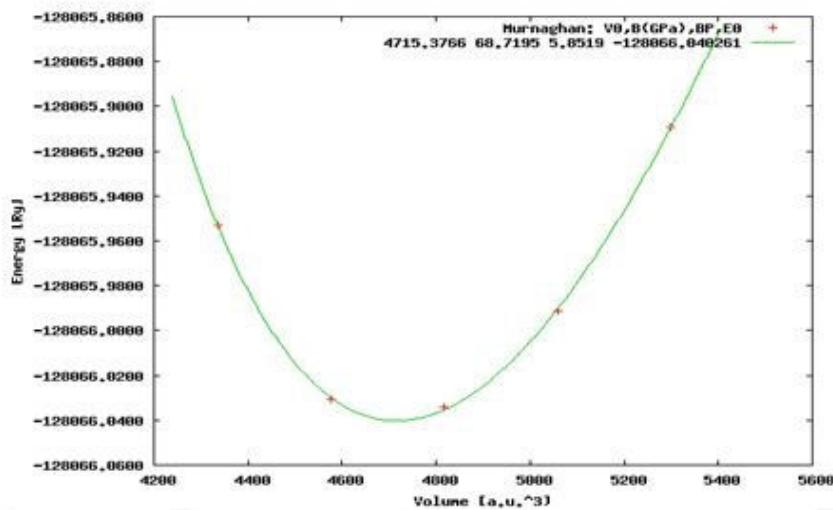
## ۲-۴ محاسبات خواص ساختاری و الکترونی ساختار ZnSe آلایش یافته با بورون

برای محاسبات مربوط به ساختار ZnSe آلایش یافته با بورون یک ابر یاخته  $2 \times 2 \times 2$  انتخاب شد. یاخته واحد ساختار ZnSe، شامل چهار اتم Zn و چهار اتم Se می باشد و لذا ابر یاخته  $2 \times 2 \times 2$  شامل ۱۶ اتم Zn و شامل ۱۶ اتم Se می باشد. در ابر یاخته انتخاب شده جانشینی یک، دو و چهار بورون به جای اتم های Zn به ترتیب منجر به آلایش ۰.۶/۲۵٪، ۰.۱۲/۵٪ و ۰.۲۵٪ اتمی می شود. آرایش الکترونی در اتم بورون به صورت  $^2S^1$  می باشد. شعاع کرات مافین تین مربوط به هر یک از اتم های بورون، روی و سلنید در جدول (۱-۴) آمده است.

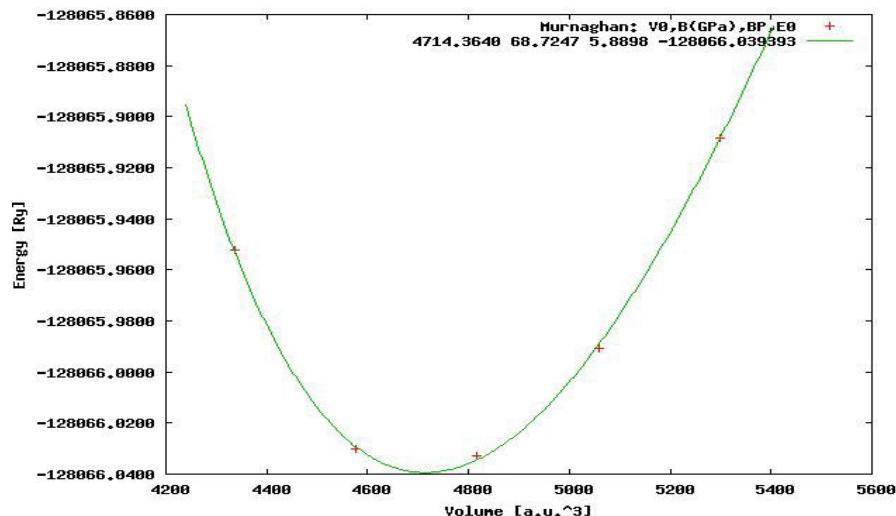
جدول (۱-۴): شعاع مافین-تین مربوط به عناصر Se-Zn-B.

عناصر	Zn	Se	B
شعاع مافین-تین (a.u)	۲/۲	۲/۲۵	۱/۹۰

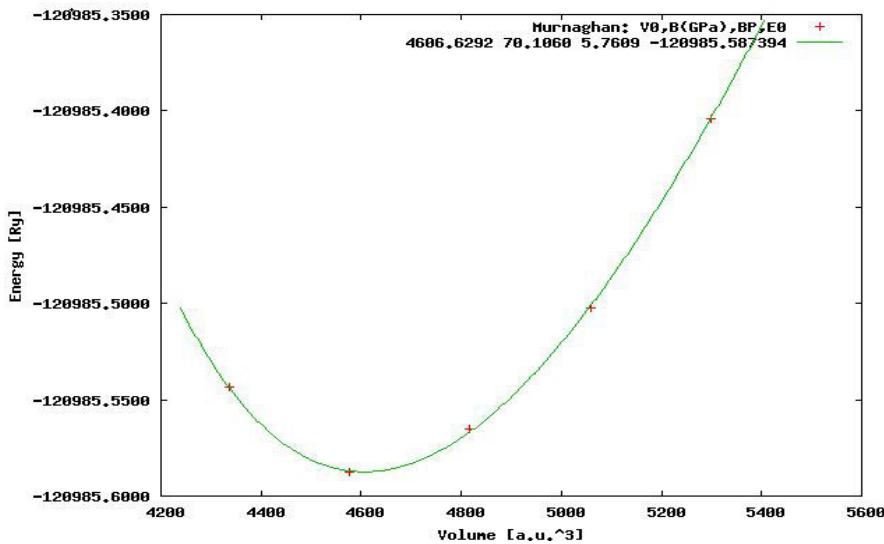
برای انجام محاسبات مربوط به ساختار الکترونی نمونه، ابتدا انرژی کل نسبت به حجم سلول بهینه می شود. در شکل (۱-۴)، (۲-۴) و (۳-۴)، نتایج حاصل از بهینه سازی سلنید روی آلائیده با درصدهای مختلف بورون نشان داده شده است.



شکل (۱-۴): نمودار بهینه سازی حجمی سلنید روی آلائیده با ۶/۲۵٪ بورون.



شکل (۲-۴): نمودار بهینه سازی حجمی سلنید روی آلائیده با ۱۲/۵٪ بورون.



شکل (۳-۴): نمودار بهینه سازی حجمی سلنید روی آلائیده با ۲۵٪ بورون.

در نتایج به دست آمده برای نمونه های آلائیده با بورون مقایسه آنها با ثابت شبکه نمونه خالص مشاهده می شود که ثابت شبکه، نسبت به ثابت شبکه سلنیدروی خالص کاهش یافته است. مقادیر ثابت شبکه، مدول حجمی، حجم تعادلی و انرژی کل حالت پایه محاسبه شده برای هر سه ترکیب آلائیده در جدول (۲-۴) گزارش شده است.

جدول(۴): مقادیر ثابت شبکه، مدول حجمی، حجم تعادلی و انرژی کل حالت پایه برای نمونه های آلائیده با بورون.

ترکیب	ثابت شبکه $a(\text{\AA})$	مدول حجمی $B_0(\text{Gpa})$	مشتق اول مدول حجمی $B' (\text{Gpa})$
$\text{Zn}_{0.9375}\text{B}_{0.0625}\text{Se}$	۵/۵۸	۶۸/۲۹۲۰	۵/۶۸
$\text{Zn}_{0.8750}\text{B}_{0.1250}\text{Se}$	۵/۵۳	۶۹/۱۲۷۸	۵/۶۶۳
$\text{Zn}_{0.7500}\text{B}_{0.2500}\text{Se}$	۵/۵۱	۷۰/۰۲۵۴	۵/۳۹۰۴

مقایسه مقادیر ثابت شبکه نمونه های آلائیده با بورون نشان می دهد که با افزایش غلظت بورون، ثابت شبکه کاهش یافته و مدول حجمی افزایش یافته است. تغییرات ثابت شبکه بر حسب درصد آلایش بورون را می توان بر اساس قانون وگارد<sup>۵۰</sup> توصیف کرد. تغییر ثابت شبکه (a) بر حسب غلظت (x) با رابطه وگارد (۱-۴) داده می شود :

$$a(A_{1-x}B_xC) = x a_{BC} + (1-x) a_{AC} \quad (1-4)$$

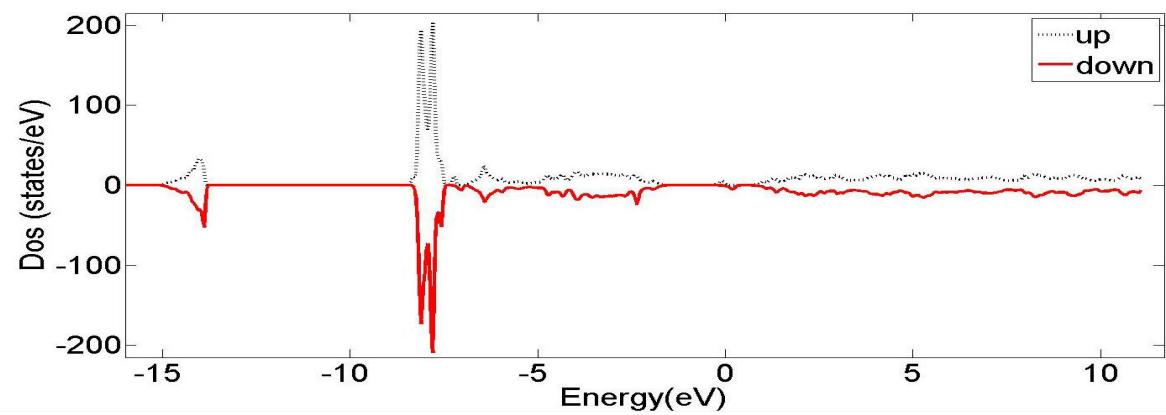
در این رابطه  $a_{BC}$  و  $a_{AC}$  به ترتیب ثابت های شبکه ترکیب های دو تایی AC و BC می باشد و  $a(A_{1-x}B_xC)$  ثابت شبکه ترکیب  $A_{1-x}B_xC$  می باشد.

#### ۱-۲-۴ محاسبه چگالی حالت ها مربوط به ZnSe آلایش یافته با B

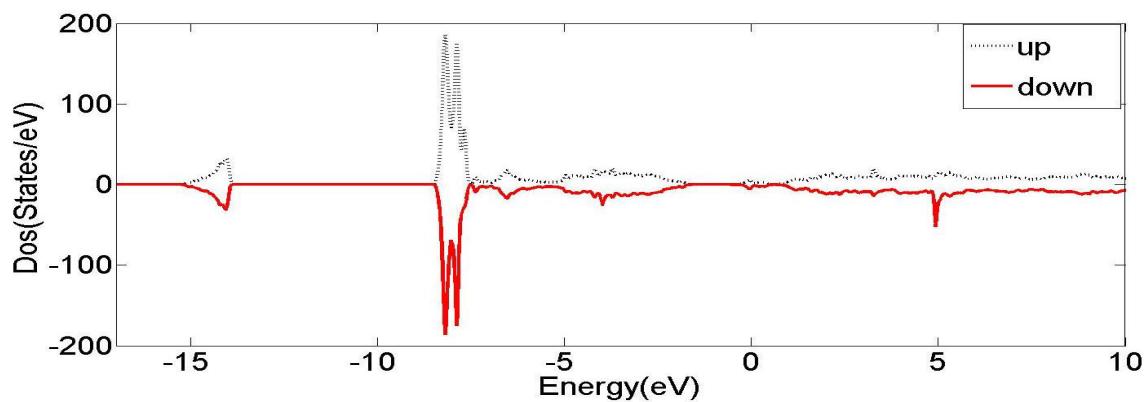
نمودار چگالی حالت های کل محاسبه شده برای نمونه های آلائیده در شکل های (۴-۴)، (۵-۴) و (۶-۴) نشان داده شده است . به طور کلی مقایسه چگالی حالت های کلی مربوط به اسپین های بالا و پایین برای نمونه های آلائیده نشان دهنده تقارن نسبتاً خوب آنها می باشد و اگر چه با افزایش درصد بورون در سلنید روی از میزان تقارن در بعضی از نواحی انرژی کاسته می شود اما با صرف نظر کردن از عدم تقارن در نواحی محدود انرژی، همانگونه که اشاره شد، چگالی حالت های مربوط به اسپین های بالا و پایین برای نمونه های ZnSe آلائیده با بورون متقارن می باشند. بنابراین نمونه های آلائیده نیز مانند نمونه خالص قادر خاصیت فرومغناطیسی می باشند.

---

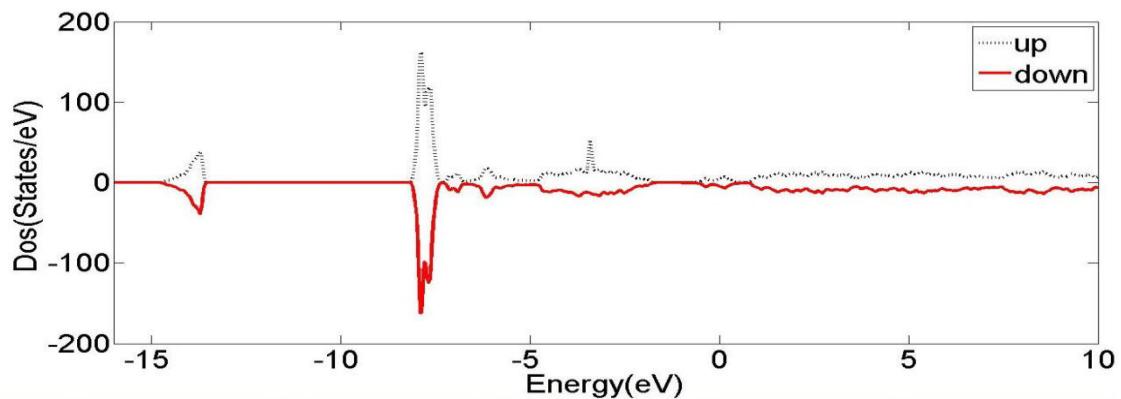
<sup>۵۰</sup> Vegards law



شکل(۴-۴) نمودار چگالی حالت های کل مربوط به نمونه های آلائیده با ۲۵٪ بورون.

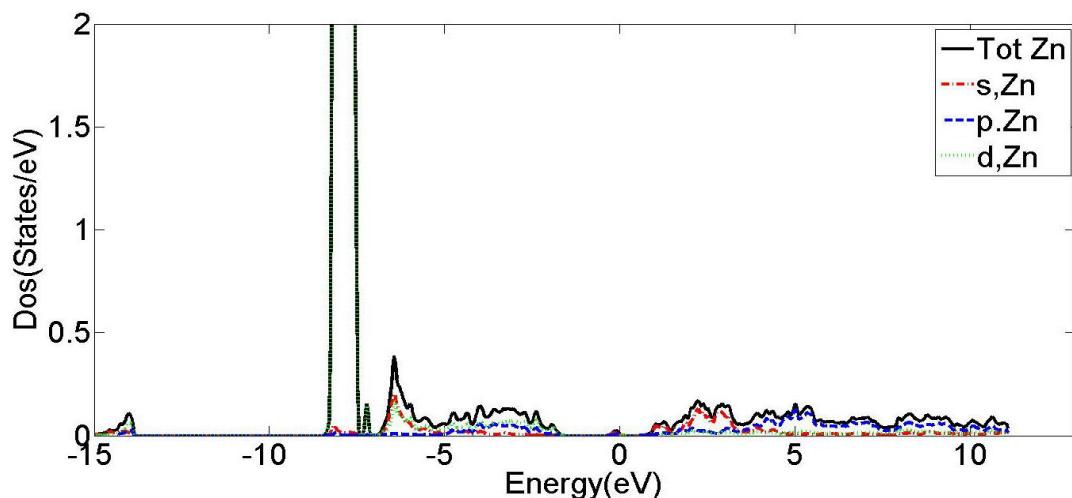


شکل(۴-۵) نمودار چگالی حالت های کل مربوط به نمونه های آلائیده با ۲۵٪ بورون.

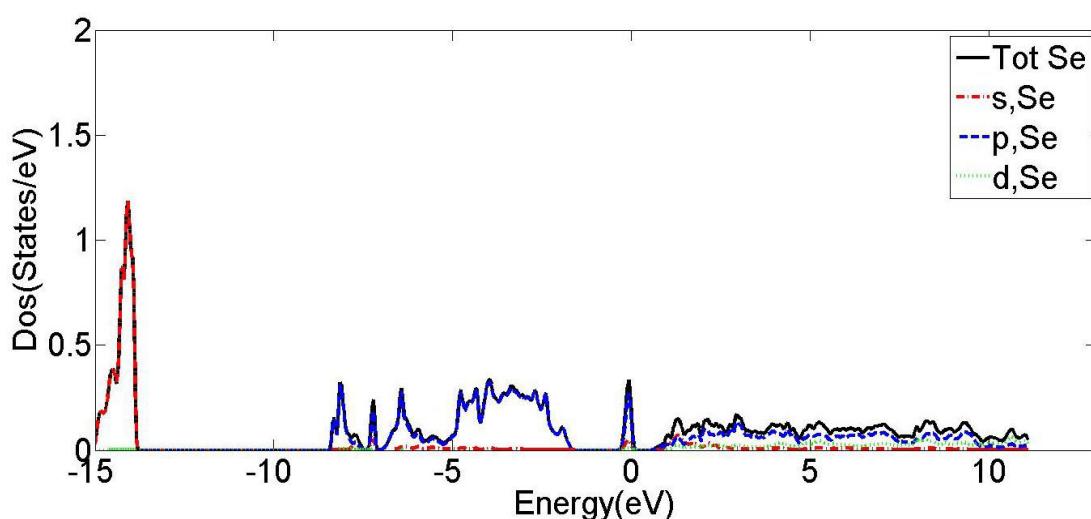


شکل(۴-۶) نمودار چگالی حالت های کل مربوط به نمونه های آلائیده با ۲۵٪ بورون.

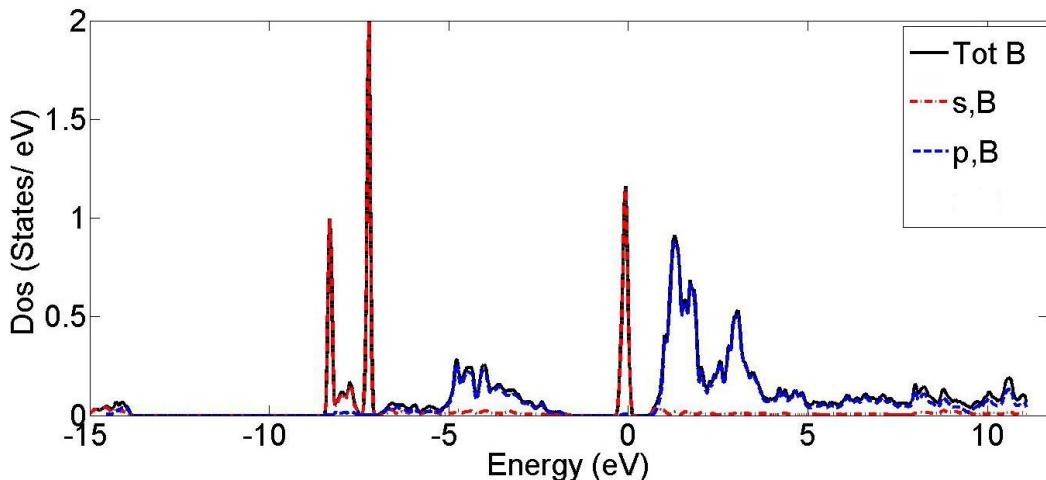
برای بررسی، نقش هر یک از اوربیتال های اتم های تشکیل دهنده نمونه های آلائیده، چگالی حالت های جزئی محاسبه شدند. نتیجه مربوط به چگالی حالت های جزئی نمونه آلائیده با ۶/۲۵٪ بورون، در شکل های (۷-۴)، (۸-۴) و (۹-۴) نشان داده شده است.



شکل (۷-۴): نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های Zn در نمونه های ZnSe آلائیده با ۶/۲۵٪ بورون.



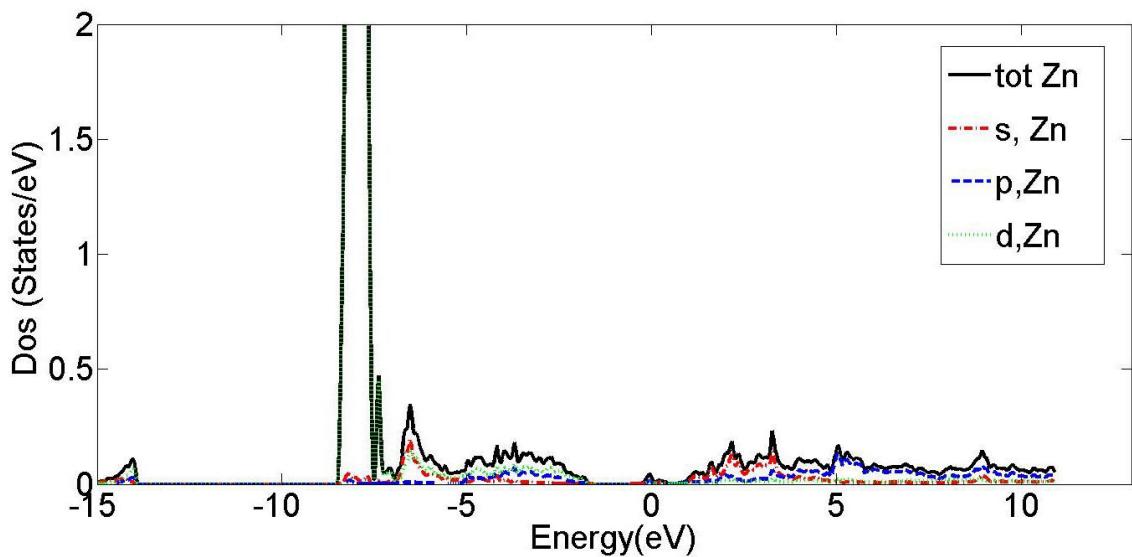
شکل (۸-۴): نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های Se در نمونه های ZnSe آلائیده با ۶/۲۵٪ بورون.



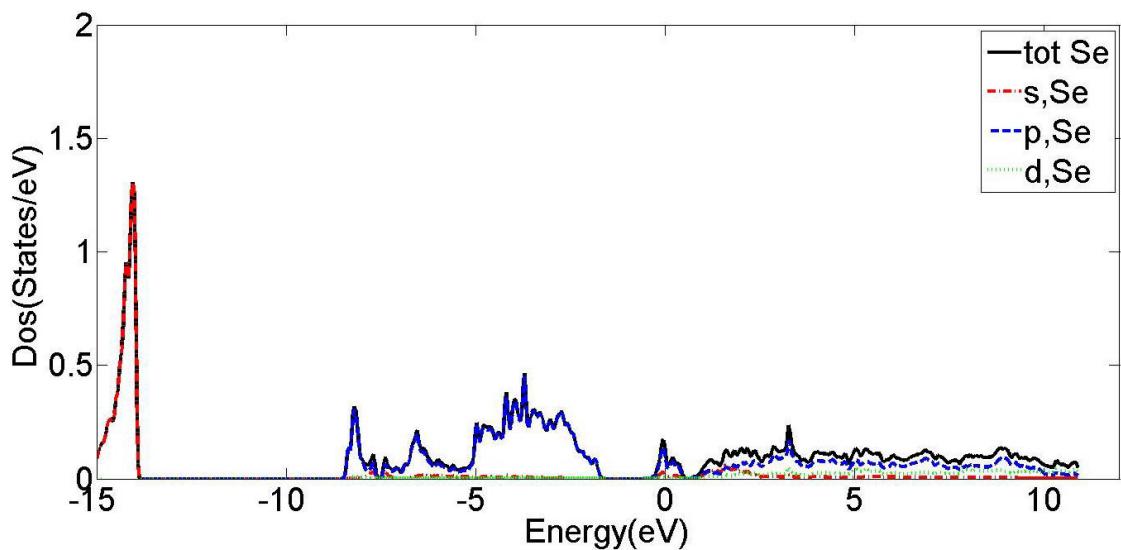
شکل (۴-۹): نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های B در نمونه های آلاییده با ۲۵٪ بورون.

با مقایسه چگالی حالت های جزئی محاسبه شده برای نمونه  $Zn_{0.9375}B_{0.0625}Se$  به نتایج زیر می رسیم : بازه انرژی در  $15/5$  eV -  $13/5$  eV - نقش اصلی در چگالی حامل ها مربوط به اوربیتال s اتم های Se می باشد. در بازه انرژی  $8/5$  eV -  $7/5$  eV - شاهد حضور قله تیزی هستیم که ناشی از اوربیتال d اتم های Zn و اوربیتال s اتم های B و سهم ناچیزی ناشی از اوربیتال p اتم های Se می باشد. قله مشاهده شده در بازه انرژی  $6/5$  eV -  $7eV$  - به طور عمد ناشی از اوربیتال p اتم های B و به مقدار ناچیزی ناشی از هیبریداسیون اوربیتال های s و d اتم های Zn و اوربیتال p اتم های Se می باشد. در بازه انرژی  $5$  eV -  $2$  eV - (نزدیک تراز فرمی)، سهم عمد در چگالی حالت ها ناشی از هیبریداسیون اوربیتال p و اوربیتال d اتم های B و اوربیتال p اتم های Se است. این ناحیه انرژی سهم مهمی در رسانش این ترکیب دارد. در نوار انرژی بالای تراز فرمی نیز شاهد نقش اوربیتال s اتم های B و اوربیتال p اتم های Se در چگالی حالت ها هستیم. در نوار رسانش در محدوده انرژی  $3/5$  eV تا  $1/5$  eV، سهم عمد در چگالی حالت ها ناشی از اوربیتال p اتم های B، اوربیتال p اتم های Se و اوربیتال s اتم های Zn می باشد و در بازه انرژی بعدی، چگالی حالتها ناشی از اوربیتال p اتم های B، Se و Zn می باشد، در ادامه چگالی حالت های جزئی برای نمونه

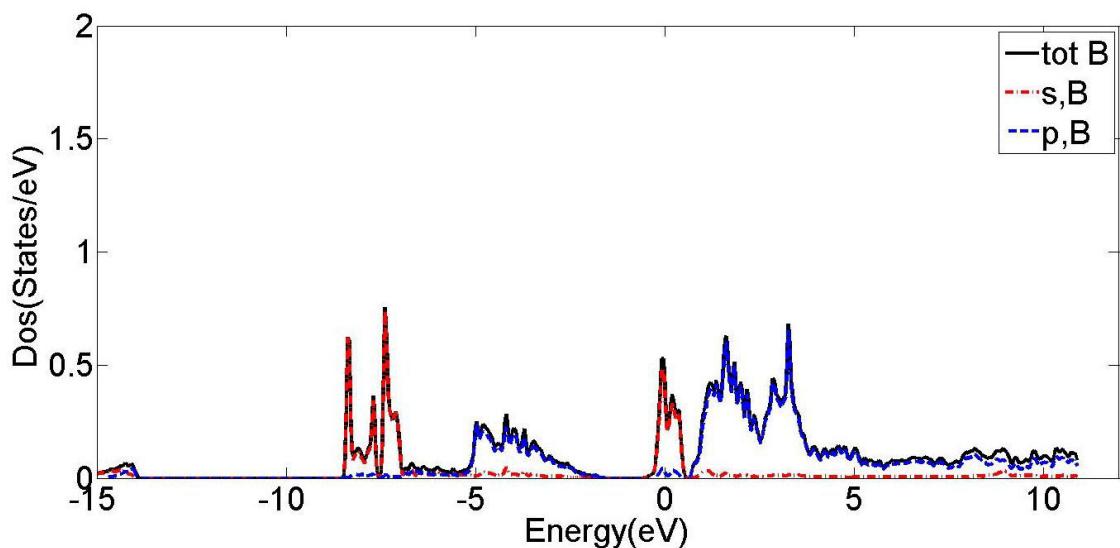
$Zn_{0.875}B_{0.125}Se$  محاسبه شد و نتایج بدست آمده در شکل (۱۰-۴)، (۱۱-۴)، (۱۲-۴)، نشان داده شده است.



شکل (۱۰-۴): نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های Zn در نمونه های ZnSe آلائیده با ۱۲/۵٪ بورون.

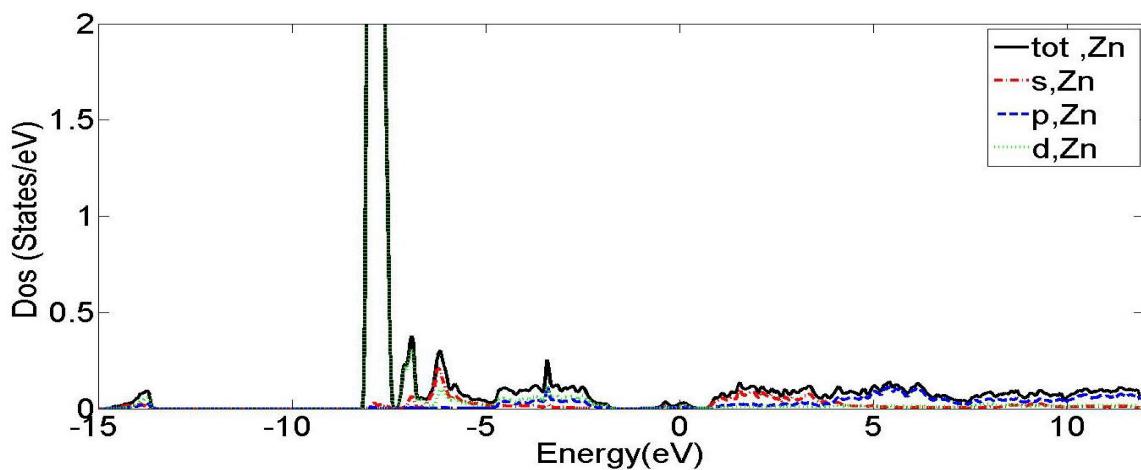


شکل (۱۱-۴): نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های Se در نمونه های ZnSe آلائیده با ۱۲/۵٪ بورون.

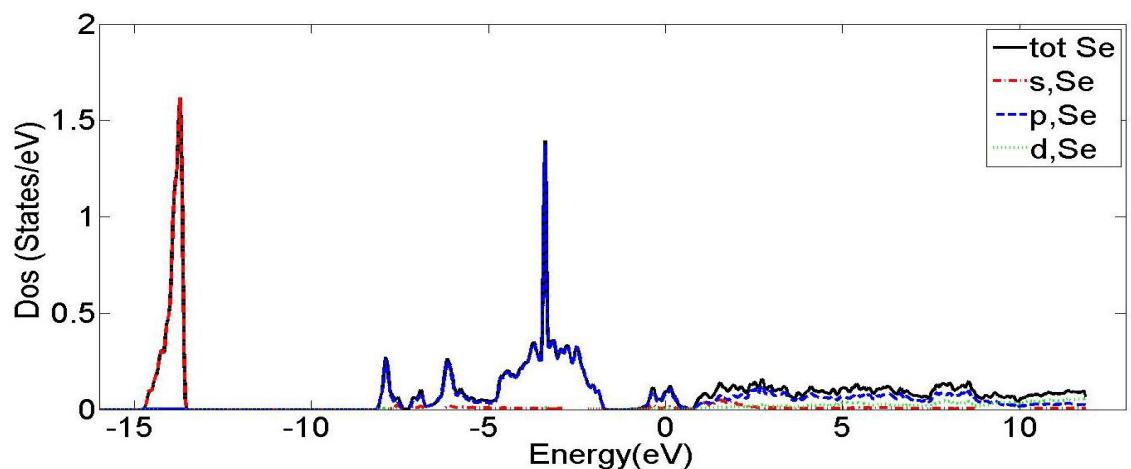


شکل (۱۲-۴): نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های B در نمونه های ZnSe آلائیده با ۱۲/۵٪ بورون.

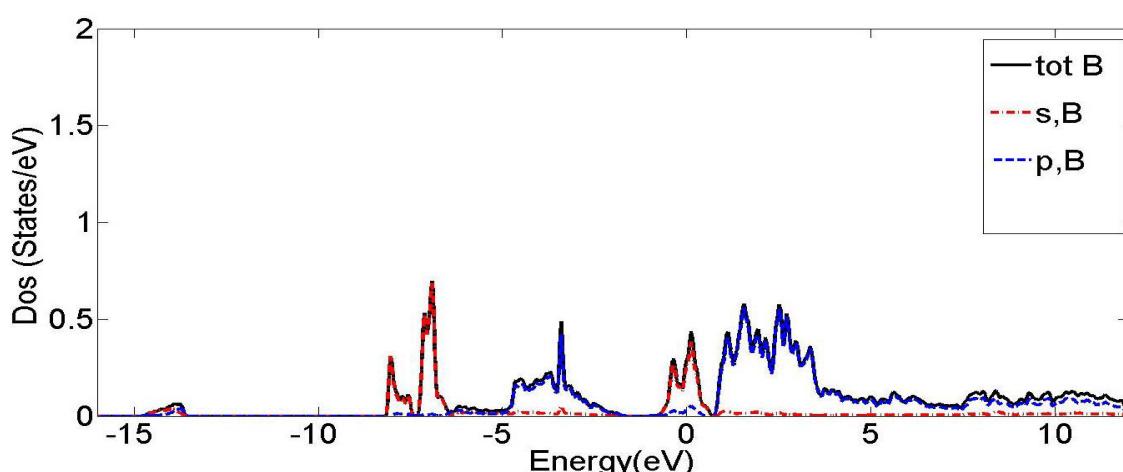
بررسی و مقایسه نتایج بدست آمده برای این نمونه نیز به شرح ذیل می باشد: در بازه انرژی  $eV$   $15/5$  -  $13/5$   $eV$  - نقش اصلی در چگالی حالت ها ناشی از اوربیتال  $s$  اتم های Se می باشد. در بازه انرژی  $eV$   $8/5$  -  $7/5$   $eV$  - سهم عمدۀ در چگالی حالت ها ناشی از اوربیتال  $d$  اتم های Zn و اوربیتال  $p$  اتم های Se و اوربیتال  $s$  اتم های B می باشد. قله مشاهده شده در بازه انرژی  $eV$   $7$  -  $2$  نیز ناشی از هیبریداسیون اوربیتال  $s$  اتم های B، اوربیتال  $p$  اتم های Se و اوربیتال های  $s$  و  $d$  اتم های Zn است. در بازه انرژی  $eV$   $5$  -  $2$  که نزدیک به تراز فرمی بوده و نقش مهمی در فرآیند رسانش بازی می کند، سهم عمدۀ در چگالی حالت ها ناشی از اوربیتال  $p$  اتم های B و Se می باشد. در بالای تراز فرمی (نوار رسانش) نیز شاهد نقش آفرینی از اوربیتال های  $s$  اتم های B و  $p$  اتم های Se می باشیم و در نوار رسانش اوربیتال های  $p$  اتم های Se و  $p$  اتم های B هستند که نقش عمدۀ را در چگالی حالت ها ایفا می کنند. چگالی حالت های جزئی نمونه  $Zn_{0.75}B_{0.25}Se$  نیز محاسبه شدند که در شکل های (۱۳-۴)، (۱۴-۴) و (۱۵-۴) نتایج حاصل از این محاسبات نشان داده شده است.



شکل (۱۳-۴): نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های Zn نمونه آلائیده با ۲۵٪ بورون.



شکل (۱۴-۴): نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های Se نمونه آلائیده با ۲۵٪ بورون.

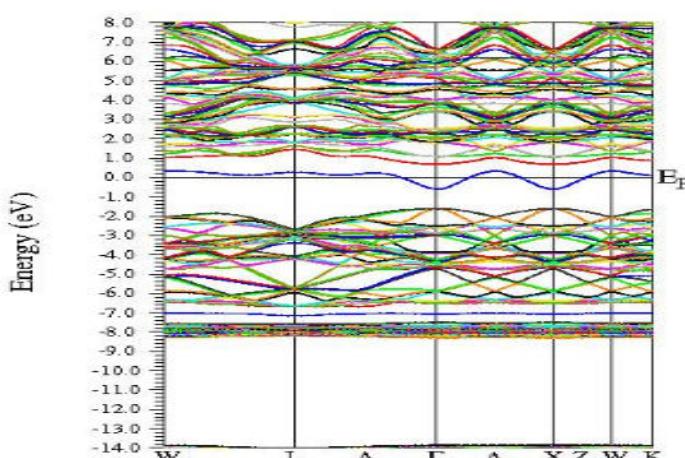


شکل (۱۵-۴): نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های B نمونه آلائیده با ۲۵٪ بورون.

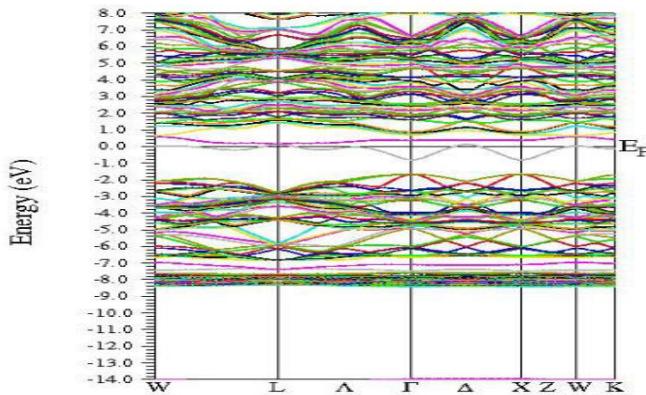
در بررسی نمودارهای چگالی حالت های جزئی نمونه ZnSe آلاتیده با ۲۵٪ بورون نیز مشاهده می شود که در بازه انرژی eV ۱۵/۵ - تا ۱۳/۵ نقش اصلی در چگالی حالت ها ناشی از اوربیتال s اتم های Se است. همچنین در بازه انرژی eV ۸/۵ - تا ۷/۵ سهم عمدۀ در چگالی حالت ها ناشی از اوربیتال d اتم های Zn و به مقدار ناچیزی ناشی از اوربیتال های s اتم B و p اتم های Se میباشد. قله مشاهده شده در بازه انرژی eV ۶/۵ - تا ۷ نیز حاصل از هیبریداسیون اوربیتال های s اتم های B و p اتم های Se و d اتم های Zn می باشد. همچنین اوربیتال های p اتم های B و Se در محدودۀ انرژی eV ۲ - تا ۵ سهم عمدۀ ای را در چگالی حالت ها دارند. در محدودۀ انرژی بالای تراز فرمی شاهد حضور قله هایی ناشی از اوربیتال s اتم های B و درصد ناچیزی ناشی از اوربیتال p اتم های Se می باشیم. در نوار رسانش اوربیتال های p اتم های B و Se سهم عمدۀ را ایفا میکنند.

#### ۲-۲-۴ ساختار نواری

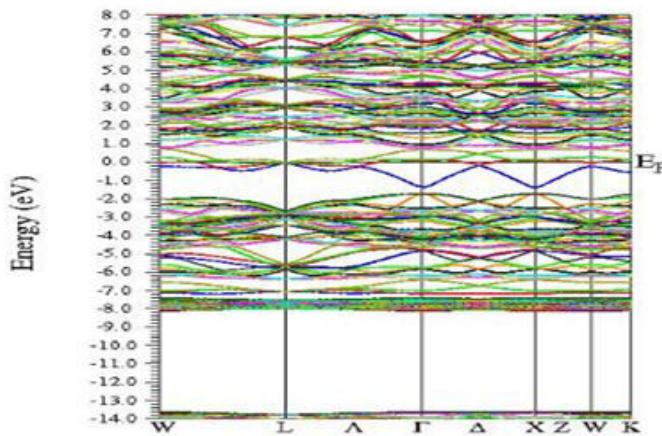
برای بررسی و مطالعه خواص الکترونی ترکیب های ZnSe آلاتیده با بورون، ساختار نواری آنها در منطقه اول بریلوئن در امتداد شامل نقاط پر تقارن محاسبه شدند. نمودار های ساختار نواری محاسبه شده برای نمونه های سلنید روی آلاتیده با ۰.۲۵٪ و ۰.۲۵٪ در شکل های (۱۶-۴) و (۱۷-۴) و (۱۸-۴) نشان داده شده است.



شکل (۱۶-۴): ساختار نوار انرژی مربوط به نمونه Zn<sub>0.9375</sub>B<sub>0.0625</sub>Se



شکل (۱۷-۴): ساختار نوار انرژی مربوط به نمونه  $Zn_{0.875} B_{0.125} Se$



شکل (۱۸-۴): ساختار نوار انرژی مربوط به نمونه  $Zn_{0.75} B_{0.25} Se$

محاسبه ساختار نواری نمونه های نشان می دهد که هر سه نمونه آلائیده دارای گاف نواری مستقیم هستند یعنی بالاترین نقطه نوار ظرفیت و پایین ترین نقطه نوار رسانش در نقطه  $\Gamma$  قرار دارند. حضور و افزایش نوار های انرژی در تراز فرمی با افزایش درصد اتم های بورون به دلیل حضور این ناخالصی در ماده میزبان می باشد. مقایسه ساختارهای نواری محاسبه شده نشان می دهد با آلایش بورون و افزایش غلظت آن، گاف انرژی به طور قابل توجهی کاهش می یابد که این می تواند حاکی از این واقعیت باشد که با آلایش بورون در داخل  $ZnSe$ ، خاصیت فلزی نمونه افزایش یافته است. مقادیر گاف

های نواری نمونه ها در جدول (۴-۳)، گزارش شده است. البته مقادیر بدست آمده برای گاف نواری نمونه های آلائیده در تواافق با مقادیر گزارش شده کارهای نظری دیگران می باشد [۴۵].

جدول (۴-۳): مقادیر گاف نواری برای نمونه های سلنید روی آلائیده با  $12/5\%$  و  $6/25\%$ .

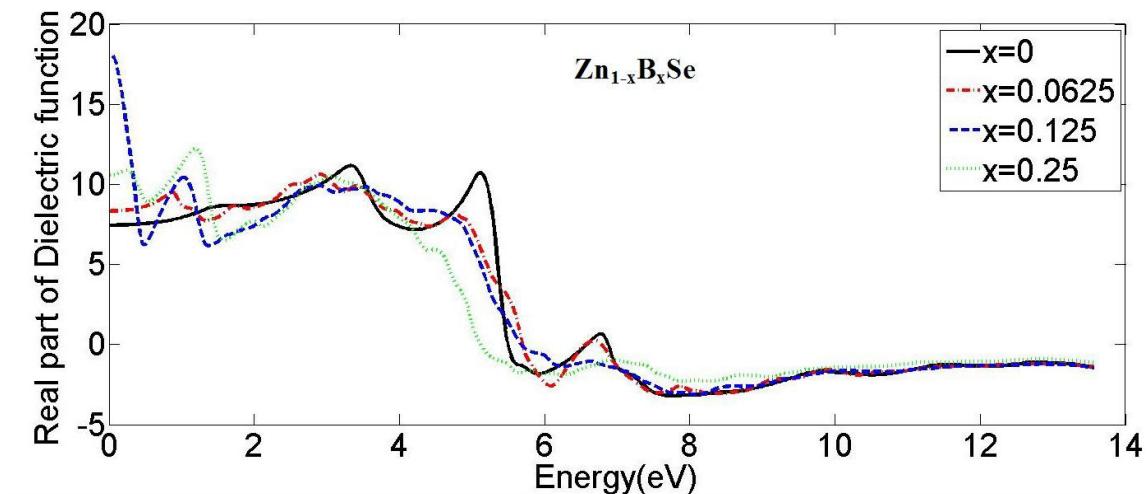
نمونه	مقدار گاف (eV)
$Zn_{0.9375}B_{0.0625}Se$	۰/۶۰
$Zn_{0.875}B_{0.125}Se$	۰/۵۶
$Zn_{0.75}B_{0.25}Se$	۰/۳۰

### ۳-۴ بررسی خواص اپتیکی

در ادامه به نتایج حاصل از بررسی خواص اپتیکی سلنید روی آلائیده با بورون و مقایسه این نتایج با نتایج بدست آمده برای ترکیب ZnSe خالص پرداخته شده است.

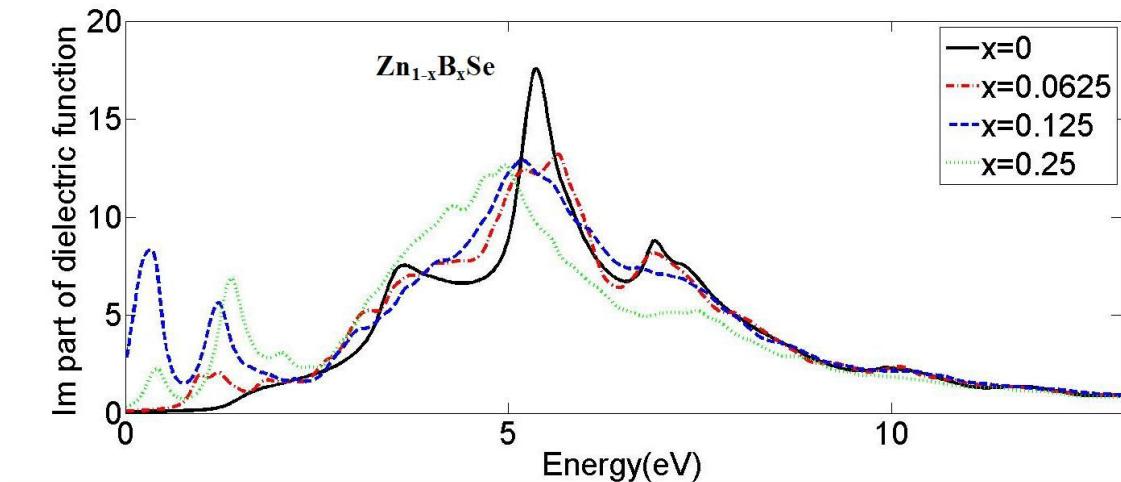
### ۱-۳-۴ تابع دی الکتریک

همانطور که قبلا اشاره شد برای بررسی رفتار الکتریکی و اپتیکی هر ماده تابع دی الکتریک آن مورد بررسی قرار می گیرد. تابع دی الکتریک، پاسخ بلور به یک میدان الکترومغناطیسی خارجی با انرژی  $\hbar\omega$  میباشد. بخش حقیقی تابع دی الکتریک در انرژی صفر، معرف ثابت دی الکتریک استاتیک نمونه بوده و فرکانسی که به ازای آن رفتار تابع دی الکتریک از مقدار مثبت به مقدار منفی تغییر وضعیت می دهد، فرکانس پلاسمایی نامیده می شود. به ازای مقادیر مثبت تابع دی الکتریک، ماده رفتار دی الکتریکی و به ازای مقادیر منفی، رفتار فلزی از خود نشان می دهد. در شکل (۴-۱۹) نتیجه مربوط به محاسبه قسمت حقیقی تابع دی الکتریک برای نمونه های آلائیده با بورون نشان داده شده است. برای مقایسه قسمت حقیقی تابع دی الکتریک نمونه خالص نیز در این شکل آمده است.



شکل(۱۹-۴): نمودار قسمت حقیقی تابع دی الکتریک برای غلظت های مختلف بورون در ZnSe خالص و آلائیده با بورون.

بررسی این نمودار نشان می دهد ثابت دی الکتریک(در انرژی صفر) برای نمونه های ZnSe خالص و آلائیده با  $5/25\%$ ،  $6/25\%$  و  $25\%$  به ترتیب برابر با  $10/5$  eV،  $8/5$  eV،  $7/5$  eV و  $18$  eV می باشد. بنابراین با افزایش غلظت بورون تا  $12/5\%$  یک روند افزایشی را در ثابت دی الکتریک مشاهده می شود که این روند با افزایش غلظت بورون تا  $25\%$  معکوس می شود. تابع دی الکتریک برای نمونه خالص ZnSe و آلائیده با غلظت های  $6/25\%$ ،  $12/5\%$  و  $25\%$  به ترتیب در انرژی های  $5/5$  eV،  $5/90$  eV،  $5/20$  eV و  $5/86$  eV منفی می شود. این نقطه جایی است که گذار الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش اتفاق می افتد و بنابراین ما انتظار داریم در نمودار قسمت موهومنی تابع دی الکتریک یک قله جذب ظاهر می شود. مقدار منفی تابع دی الکتریک نشان دهنده این است که ماده رفتار فلزی داشته و میدان الکتریکی فوتون منجر به گذارهای اپتیکی بین حالت های اشغال شده و حالت های الکترونی اشغال نشده می شود. در شکل (۲۰-۴) نتایج حاصل از محاسبه قسمت موهومنی تابع دی الکتریک برای نمونه خالص و آلائیده نشان داده شده است.



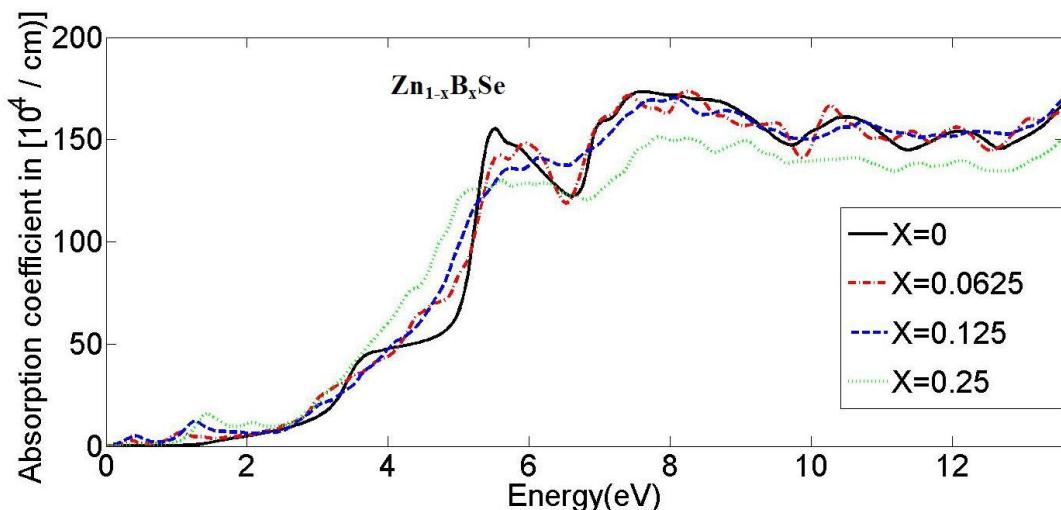
شکل (۲۰-۴): نمودار قسمت موهومنی تابع دی الکتریک غلظت های مختلف بورون در ZnSe خالص و آلائیده با بورون.

بررسی رفتار قسمت موهومنی تابع دی الکتریک، نمونه های آلائیده نشان می دهد با افزایش غلظت بورون، عرض ناحیه جذب افزایش و تیزی و ارتفاع قله ها کاهش یافته است. قله های اصلی برای نمونه ZnSe خالص در موقعیت های انرژی ۷ eV، ۵/۵ eV، ۳/۵ eV و ۵/۴ eV اتفاق می افتد. اولین قله مربوط به گذار از اوربیتال ۴p اتم های Zn به اوربیتال ۴p اتم های Se می باشد. برای نمونه آلائیده با ۶/۲۵٪ بورون، قله های اصلی در موقعیت های انرژی ۶/۸۵ eV، ۵/۹ eV، ۳/۶۵ eV، ۶/۸۵ eV، برای نمونه آلائیده با ۱۲/۵٪ بورون، قله اصلی در موقعیت انرژی ۵/۴۰ eV و برای نمونه شامل ۲۵٪ بورون قله اصلی در موقعیت انرژی ۵/۲۰ eV قرار دارند. قله های مشاهده شده در انرژی های کمتر از ۲ eV مربوط به حضور ناخالصی می باشد.

### ۲-۳-۴ طیف جذب

در بررسی رفتار اپتیکی نمونه ها ضریب جذب آنها بر حسب انرژی فوتون فروندی محاسبه شدند. نتایج این محاسبات در شکل (۲۱-۴) نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می شود تا محدوده انرژی ۵/۵ eV با افزایش غلظت بورون، میزان جذب افزایش و سپس کاهش می یابد. قله

ظاهر شده در موقعیت انرژی  $5/5$  eV مربوط به نمونه ZnSe خالص می باشد. برای نمونه Zn<sub>0.875</sub>B<sub>0.125</sub>Se در انرژی  $5/9$  eV و برای نمونه Zn<sub>0.9375</sub>B<sub>0.0625</sub>Se در انرژی  $5/20$  eV شاهد حضور قله های جذب هستیم. به این ترتیب یک جابجایی قرمز برای نمونه آلائیده  $25/25$ % بورون و یک جابجایی آبی برای نمونه های شامل  $25/6$ % و  $25/5$ % بورون در موقعیت این قله ها قابل مشاهده است. قله های ظاهر شده در انرژی های کمتر از  $2$  eV ناشی از افزایش ترازهای نزدیک به تراز فرمی است. که مکان این قله ها برای نمونه های شامل  $25/6$ ،  $25/5$  و  $20/7$  eV به ترتیب در انرژی های  $1/5$  eV،  $1/20$  eV و  $1/7$  eV قرار دارند. بررسی نمودار جذب نشان می دهد که به ازای انرژی بیشتر از  $5/5$  eV، با افزایش غلظت بورون میزان جذب نسبت به نمونه خالص کاهش می یابد.

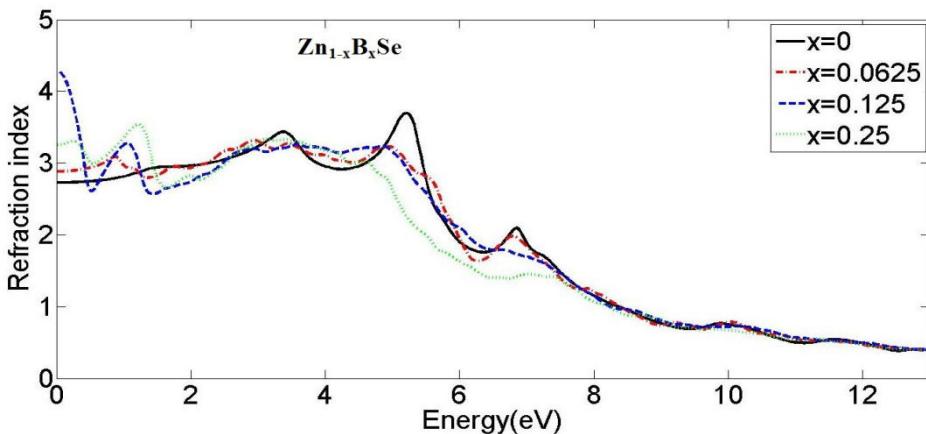


شکل (۲۱-۴): نمودار جذب برای نمونه های Zn<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>Se

### ۳-۴ ضریب شکست و خاموشی

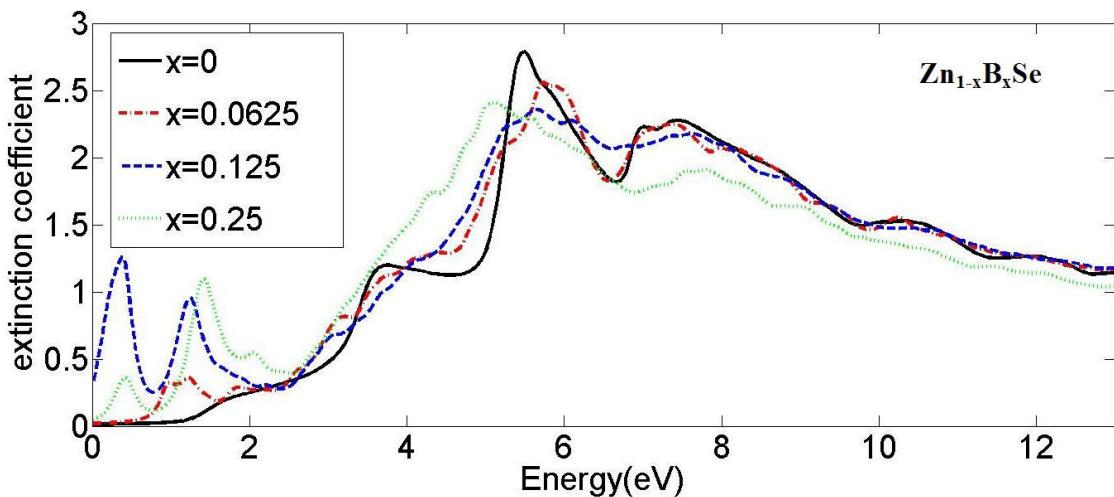
نمودار ضریب شکست محاسبه شده برای نمونه های ZnSe خالص و آلائیده در شکل (۲۲-۴)، نشان داده شده است. در نواحی که ضریب شکست صعودی باشد بیشترین میزان عبور فوتون را داریم. استفاده از این نمودارها ضرایب شکست استاتیک برای ZnSe خالص و آلائیده با  $25/6$ ،  $25/5$  و  $25/25$ %

بورون به ترتیب برابر می باشد:  $2/80$ ,  $2/90$ ,  $4/30$ ,  $3/30$  بدست آمد. همانگونه که رفتار ضرائب شکست نشان می دهد تا انرژی  $2 \text{ eV}$  با افزایش انرژی، ضریب شکست افزایش و سپس کاهش می یابد. به این ترتیب نمونه خالص کمترین ضریب شکست و نمونه  $\text{Zn}_{0.875}\text{B}_{0.125}\text{Se}$  بیشترین شکست را دارا می باشند.



شکل (۲۲-۴) : نمودار ضریب شکست برای نمونه های  $\text{Zn}_{1-x}\text{B}_x\text{Se}$

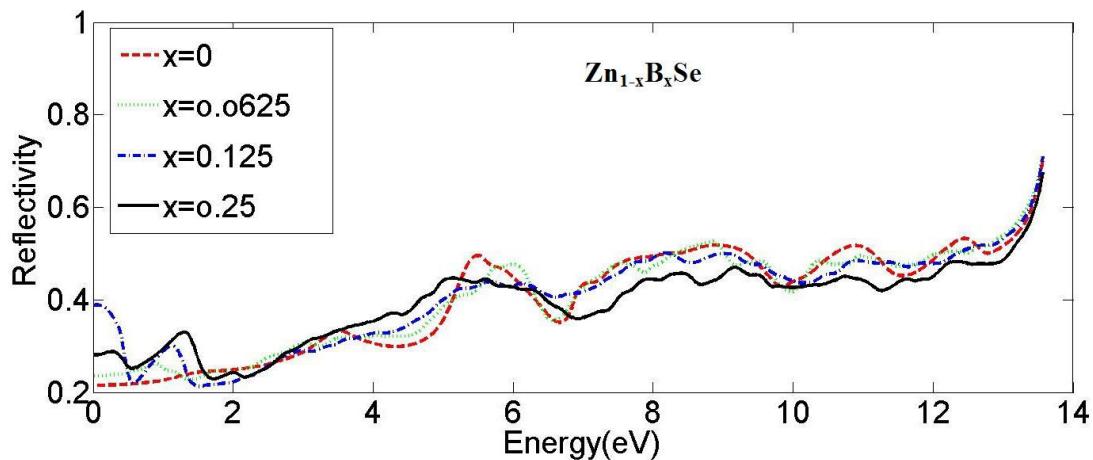
در ادامه اینکار ضرائب خاموشی نمونه های خالص و آلائیده نیز محاسبه شدند. نتایج این محاسبات در شکل (۲۳-۴) نشان داده شده است. قله های اصلی در نمودارهای ضرائب خاموشی برای نمونه های  $\text{ZnSe}$  خالص و آلائیده با  $5/70 \text{ eV}$ ,  $5/5 \text{ eV}$ ,  $5/9 \text{ eV}$ ,  $5/5 \text{ eV}$  و  $5/6 \text{ eV}$  به ترتیب در انرژی های  $20 \text{ eV}$ ,  $25 \text{ eV}$ ,  $25 \text{ eV}$  و  $25 \text{ eV}$  ظاهر می شوند، این قله ها دقیقاً متناظر با قله های جذب ناشی از گذار بین حالت های  $2 \text{ eV}$  اشغال شده زیر تراز فرمی به حالت اشغال نشده در نوار رسانش می باشند. قله های زیر انرژی  $2 \text{ eV}$  ناشی از افزایش ترازهای نزدیک به تراز فرمی بوده و ناشی از حضور ناخالصی بورون در  $\text{ZnSe}$  است.



شکل (۲۳-۴): نمودار ضریب خاموشی برای نمونه های  $Zn_{1-x}B_xSe$

#### ۴-۳-۴ بازتابندگی

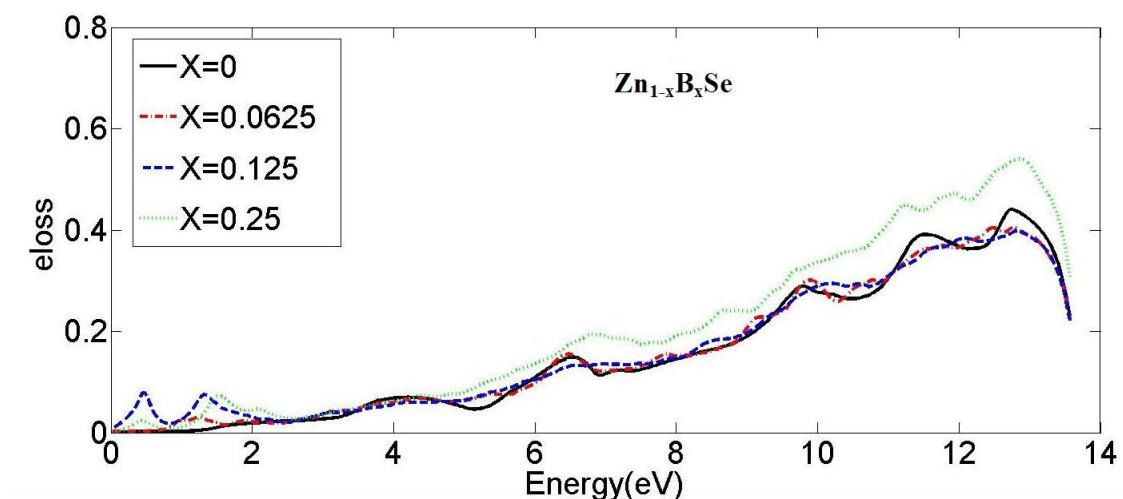
رفتار بازتابندگی محاسبه شده برای نمونه های آلائیده شکل (۲۴-۴) نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل دیده می شود با افزایش انرژی، بازتابندگی افزایش یافته است. چون در این محدوده، جذب نیز افزایش یافته در نتیجه میزان عبور کوچک خواهد بود. مقایسه نتایج نشان می دهد که در ناحیه مرئی با افزایش ناچالصی بورون میزان جذب و بازتابندگی افزایش یافته است. در محدوده انرژی ۱۲/۲۰ تا ۱۳/۶۰ الکترون ولت، رفتار طیف بازتاب همه نمونه ها یک رفتار افزایشی است. میزان بازتاب نمونه های خالص و آلائیده با ۱۲/۵٪ و ۱۲/۵٪ و ۰/۲۵٪ و ۰/۷۲٪ و ۰/۷۱٪ و ۰/۶۵٪ می باشد. تا محدوده انرژی ۵/۵ eV، افزایش غلظت بورون باعث افزایش میزان بازتابندگی در همه نمونه ها می شود که با افزایش بیشتر غلظت بورون بازتابندگی نسبت به نمونه خالص کاهش می یابد.



شکل (۲۴-۴): نمودار بازتابندگی برای نمونه های  $Zn_{1-x}B_xSe$

### ۳-۴-۵ اتلاف انرژی

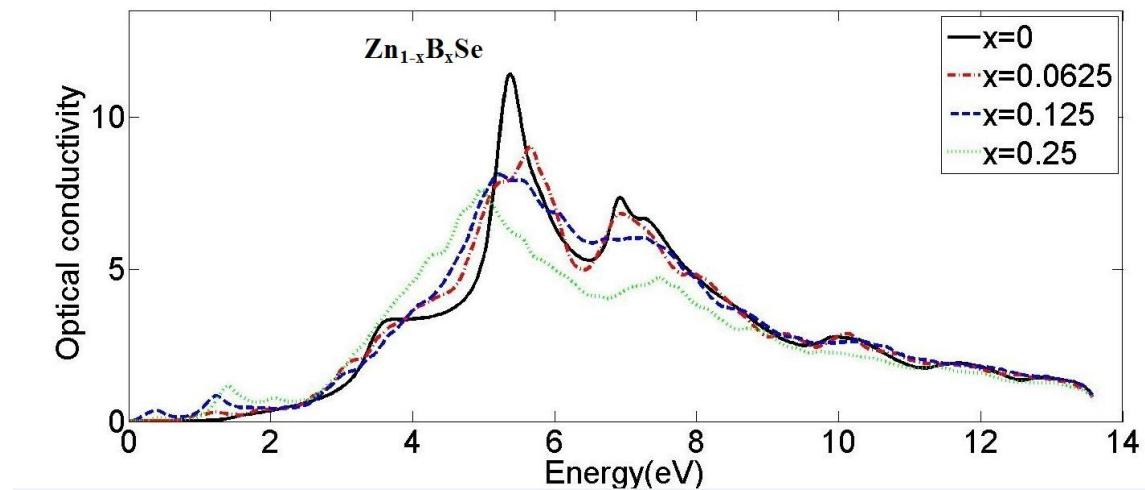
نمودار اتلاف انرژی محاسبه شده برای نمونه های خالص و آلائیده با بورون در شکل (۲۵-۴) نشان داده شده است، مقایسه میزان اتلاف در نمونه ها نشان می دهد که برای نمونه خالص و نمونه های آلائیده با  $12/90$  eV،  $12/91$  eV،  $12/94$  eV و  $12/95$ ٪ بیشترین میزان اتلاف در انرژی های  $12/625$ ٪،  $12/5$ ٪ و  $12/25$ ٪ اتفاق می افتد. همچنین مقایسه میزان اتلاف نمونه ها نشان می دهد که با افزایش غلظت بورون، اتلاف انرژی نیز افزایش می یابد.



شکل (۲۵-۴) نمودار اتلاف برای نمونه های  $Zn_{1-x}B_xSe$

### ۶-۳-۴ رسانندگی اپتیکی

در شکل (۴-۲۶)، نتایج مربوط به محاسبه رسانندگی اپتیکی نمونه ها ZnSe خالص و آلائیده نشان داده شده است. حضور قله ها در نمودار رسانندگی اپتیکی قله ها به معنی بیشترین میزان جریان رسانشی الکترونی است. موقعیت قله ها در نمودارهای قسمت حقیقی رسانندگی اپتیکی، قسمت موهومی تابع دی الکتریک، همچنین ضریب خاموشی تقریباً در انرژی های مشابه مشاهده می شوند. بیشترین میزان رسانندگی در انرژی های  $5/5$  eV،  $5/9$  eV،  $5/20$  eV و  $5/10$  eV به ترتیب برای نمونه های ZnSe خالص و آلائیده با  $12/5\%$ ،  $12/6\%$  و  $25/25\%$  بورون مشاهده می شود و در انرژی های کمتر از ۲ eV، شاهد حضور قله هایی در نمونه های ZnSe آلائیده هستیم که این قله ها در نمونه خالص دیده نمی شوند. نتیجه اینکه حضور این قله ها به دلیل حضور ناخالصی بورون می باشد مقایسه میزان رسانندگی نشان می دهد که با افزایش غلظت بورون، رسانندگی کاهش می یابد.



شکل (۴-۲۶): نمودار رسانندگی اپتیکی برای نمونه های Zn<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>Se.

#### ۴-۴ نتیجه گیری

با آلایش بورون در ماده ZnSe گاف نواری کاهش یافته و خاصیت فلزی در ماده تشید می شود. بیشترین رسانندگی در انرژی های  $5/20$  eV،  $5/9$  eV،  $5/5$  eV و  $5/10$  eV به ترتیب برای ZnSe و نمونه های آلایش با  $12/25$ %،  $12/5$ % و  $25/25$ % مشاهده شد و همچنین بیشترین اتلاف انرژی در انرژی  $12/90$ eV برای نمونه خالص، در انرژی  $12/91$ eV برای آلایش  $12/25$ %، در انرژی  $12/90$  eV آلایش  $12/5$ % و در انرژی  $12/94$  eV، برای آلایش  $25/25$ % مشاهده گردید. در نمونه خالص بازتابندگی حدود  $70/70$ %، در آلایش  $6/25$ % حدود  $72/72$ %، برای آلایش  $12/5$ % حدود  $71/71$ % و برای آلایش  $25/25$ % حدود  $65/65$ % بدست آمد.

#### ۴-۵ محاسبات خواص ساختاری و الکترونی ساختار ZnSe آلایش یافته با منیزیم

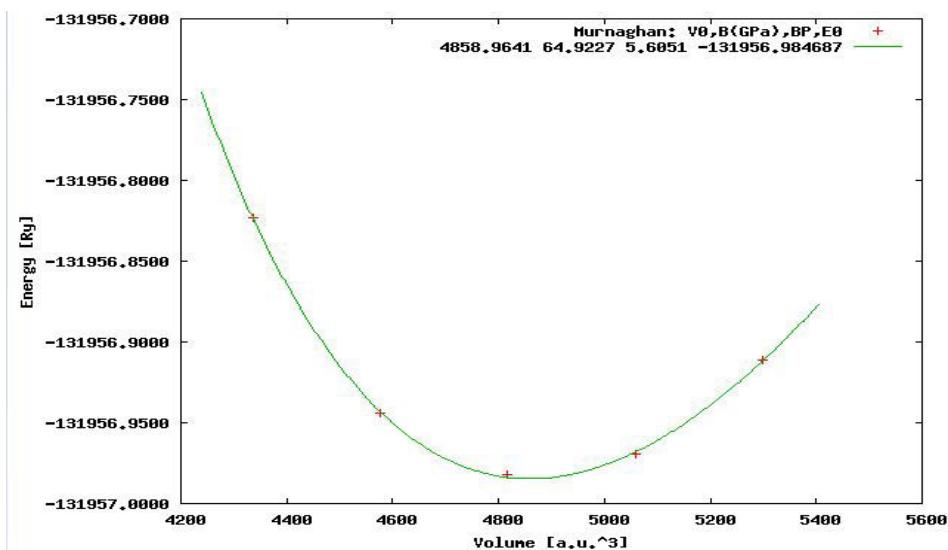
محاسبات مربوط به ساختار ZnSe آلایش یافته با  $12/25$ %،  $12/5$ % و  $25/25$ % منیزیم (Mg) در یک ابر یاخته  $1 \times 2 \times 2$  انجام شدند. برای ابر یاخته مورد نظر جانشینی یک منیزیم منجر به آلایش  $6/25$ % و آلایش دو منیزیم و چهار منیزیم به ترتیب منجر به آلایش  $12/5$ % و  $25/25$ % میشود. آرایش الکترونی اتم های منیزیم به صورت  $2s^2 2p^6$  می باشد. شعاع کرات مافین تین هر یک از اتم های Zn و Se در جدول (۴-۴) آمده است.

جدول (۴-۴): شعاع مافین-تین مربوط به عناصر Se, Zn, Mg

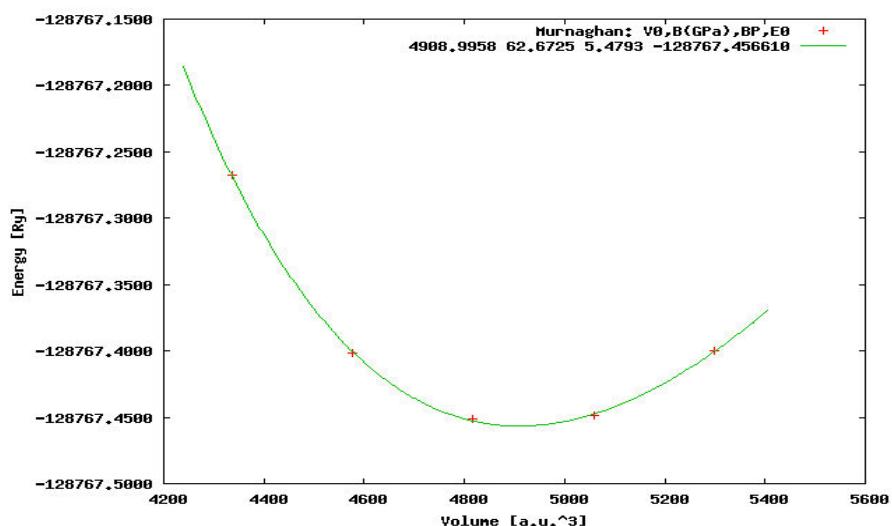
عناصر	Zn	Se	Mg
شعاع مافین-تین (a.u)	$2/2$	$2/25$	$2/0$

#### ۴-۵-۱- بهینه سازی ثابت شبکه در ساختار ZnSe آلایش یافته با Mg

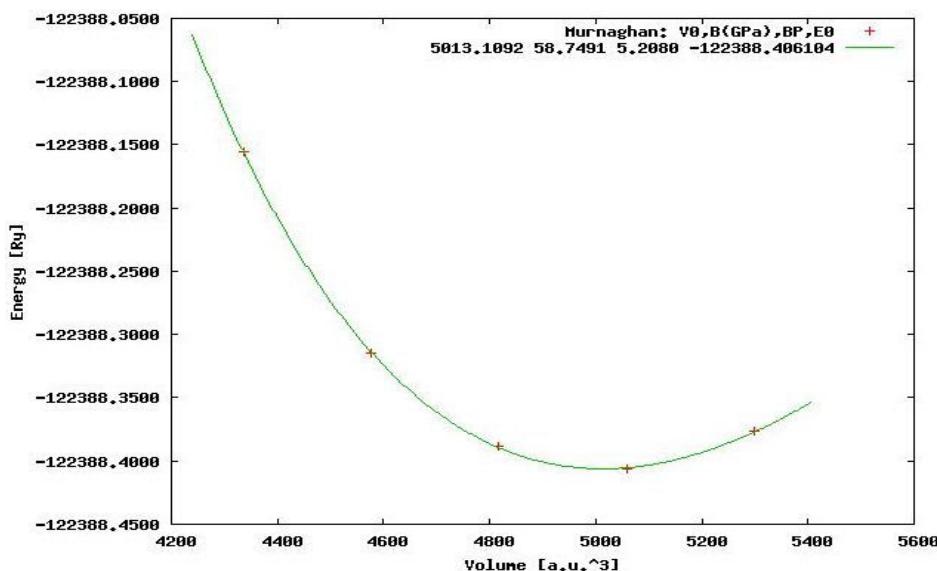
با استفاده از بهینه سازی انرژی کل نسبت به حجم، محاسبات مربوط به ساختار الکترونی نمونه انجام می شود. نتایج حاصل از بهینه سازی سلنید روی آلاییده با درصدهای مختلف منیزیم در شکل های (۲۷-۴)، (۲۸-۴) و (۲۹-۴) نشان داده شده است.



(۲۷-۴): نمودار بهینه سازی حجمی سلنید روی آلاییده با ۶٪ منیزیم.



شکل (۲۸-۴): نمودار بهینه سازی حجمی سلنید روی آلاییده با ۱۲٪ منیزیم.



شکل (۴-۲۹): نمودار بهینه سازی حجمی سلنید روی آلاییده با ۲۵٪ منیزیم.

مقادیر ثابت شبکه، مدول حجمی، حجم تعادلی و انرژی کل حالت پایه برای هر سه نمونه آلاییده در جدول (۴-۵) گزارش شده است.

جدول (۴-۵): مقادیر ثابت شبکه، مدول حجمی، حجم تعادلی و انرژی کل حالت پایه برای نمونه های



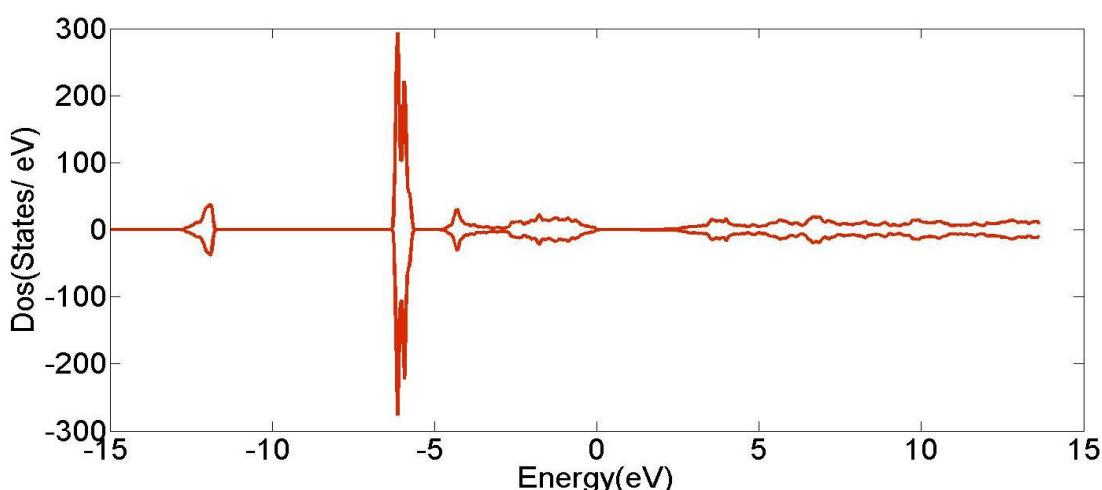
ترکیب	ثابت شبکه $a(\text{\AA})$	ثابت شبکه بدست آمده از فرمول و گارد	مدول حجمی $B_0(\text{Gpa})$	مشتق اول مدول حجمی $B'(\text{Gpa})$
$\text{Zn}_{0.9375}\text{Mg}_{0.0625}\text{Se}$	۵/۶۴	۵/۵۶	۶۵/۴۲	۵/۶۶
$\text{Zn}_{0.8750}\text{Mg}_{0.1250}\text{Se}$	۵/۶۶	۵/۵۹	۶۳/۰۸	۵/۶۱
$\text{Zn}_{0.7500}\text{Mg}_{0.2500}\text{Se}$	۵/۶۹	۵/۶۵	۵۸/۸	۵/۴۷

نتایج بدست آمده نشان می دهند که با افزایش غلظت منیزیم، ثابت شبکه نیز افزایش و مدول حجمی کاهش می یابد. تغییرات ثابت شبکه بر حسب درصد آلاییش را می توان بر اساس قانون و گارد

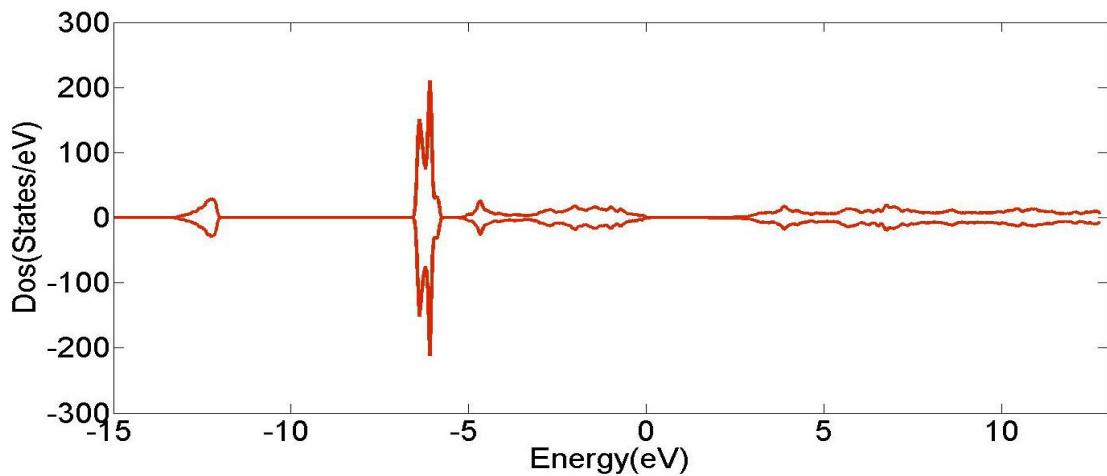
توصیف کرد. مقادیر ثابت شبکه محاسبه شده با استفاده از قانون وگارد نیز در جدول (۲-۴) گزارش شده است، مقایسه مقادیر بدست آمده از فرمول وگارد و بهینه سازی نشان دهنده توافق بسیار خوب بین نتایج است. این نتایج با گزارش گروه حاج حسن و همکارانش [۴۲] و همچنین کار گروه سوروسو در توافق است [۴۳]. پس از بهینه سازی پارامترهای شبکه، محاسبات چرخه خود سازگار، تعداد نقاط  $k$ ، در هر راستا به منظور مشبندی منطقه اول بریلوئن برابر  $200$  و پارامتر  $R_{mt} \times k_{max}$  برابر  $8$ ، بردار موج قطع برای بسط پتانسیل و چگالی بار در ناحیه بین جایگاهی برابر با ( $a.u.^{-1}$ )  $17$   $Gmax$  و انرژی جداسازی بین حالت های مغزه و ظرفیت برابر  $8Ry$  - در نظر گرفته شدند.

#### ۲-۵-۴ محاسبه چگالی حالت ها مربوط به ZnSe آلایش یافته با Mg

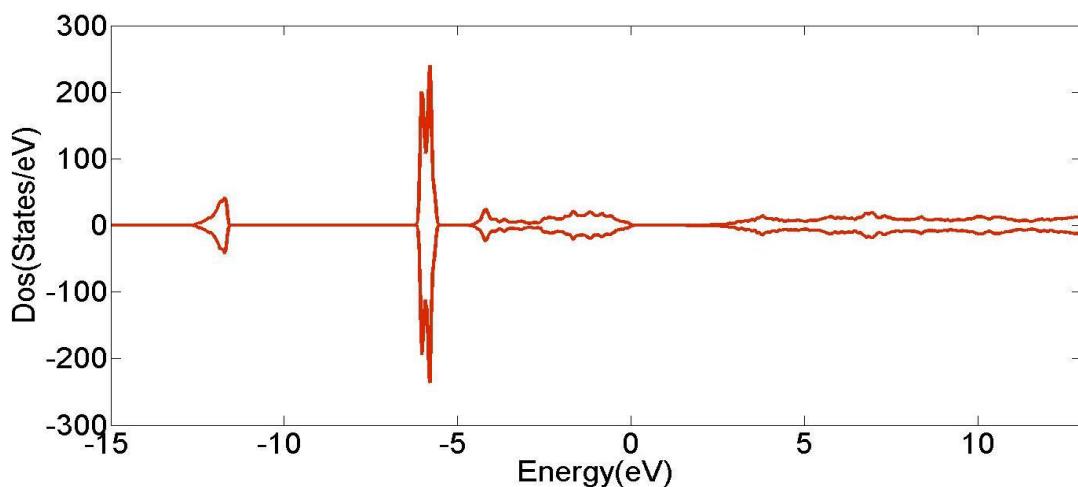
نمودار چگالی حالت های کل محاسبه شده برای نمونه آلاتیده در شکل های (۳۰-۴) و (۳۱-۴) و (۳۲) نشان داده شده که به ترتیب مربوط به نمونه های آلاتیده با  $6/25\%$  و  $12/5\%$  و  $25\%$  می باشند.



شکل (۳۰-۴) نمودار چگالی حالت های کل ZnSe برای آلایش  $6/25\%$ /منیزیم.

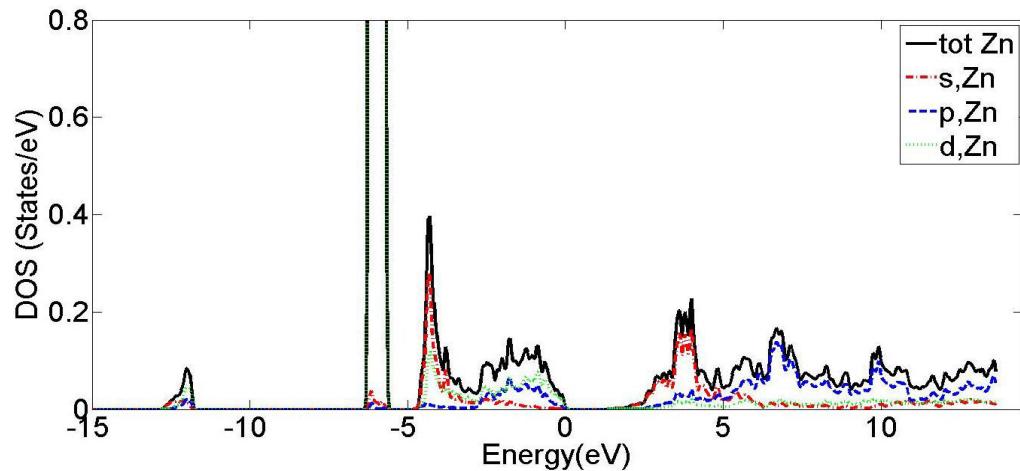


شکل(۳۱-۴) نمودار چگالی حالت های کل ZnSe برای آلایش ۱۲/۵٪ منیزیم.

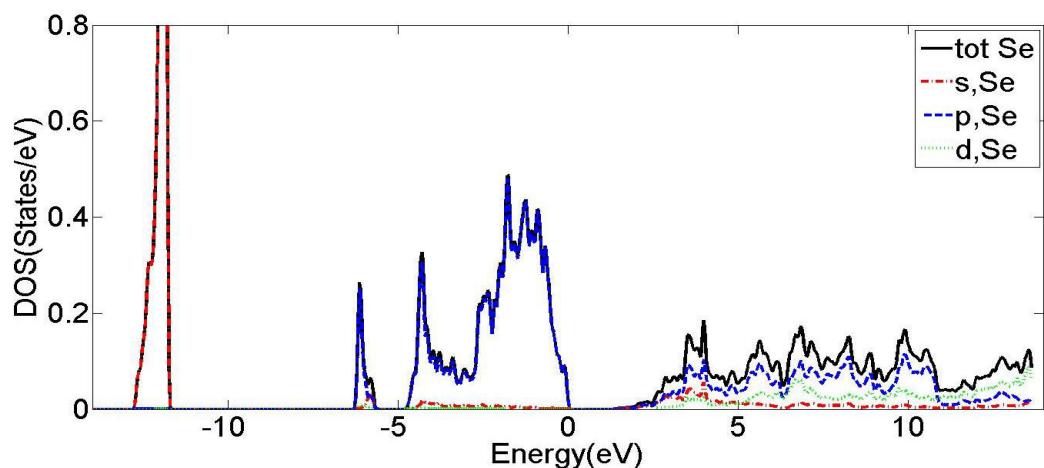


شکل(۳۲-۴) نمودار چگالی حالت های کل ZnSe برای آلایش ۲۵٪ منیزیم.

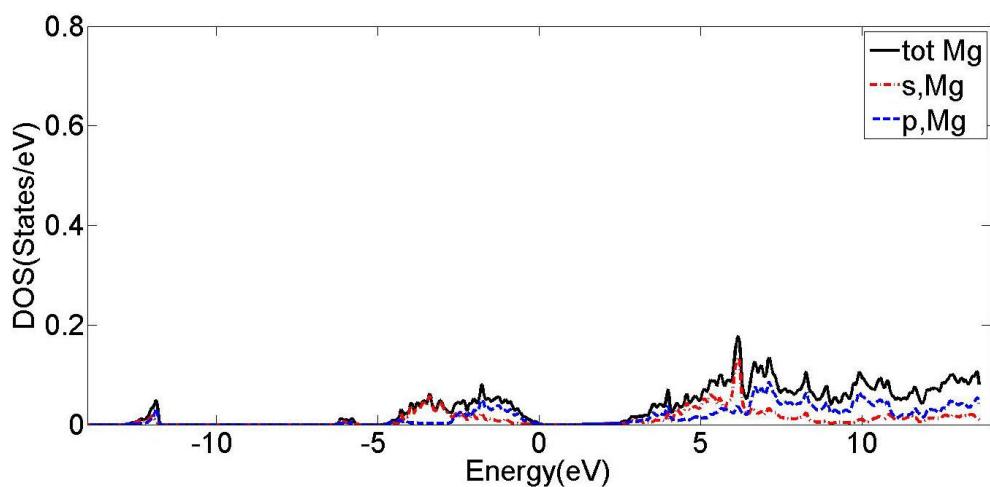
برای بررسی نقش اوربیتال های هر یک از عناصر موجود در نمونه ها را در انرژی مورد نظر چگالی حالت های جزئی آنها محاسبه شدند. در شکل های (۳۳-۴)، (۳۴-۴) و (۳۵-۴) نتیجه این محاسبات برای نمونه آلائیده با ۲۵٪ منیزیم نشان داده شده است.



شکل (۳۳-۴): نمودار چگالی حالت های جزئی مربوط به اتم های Zn آلائیده با ۶/۲۵٪ منیزیم.

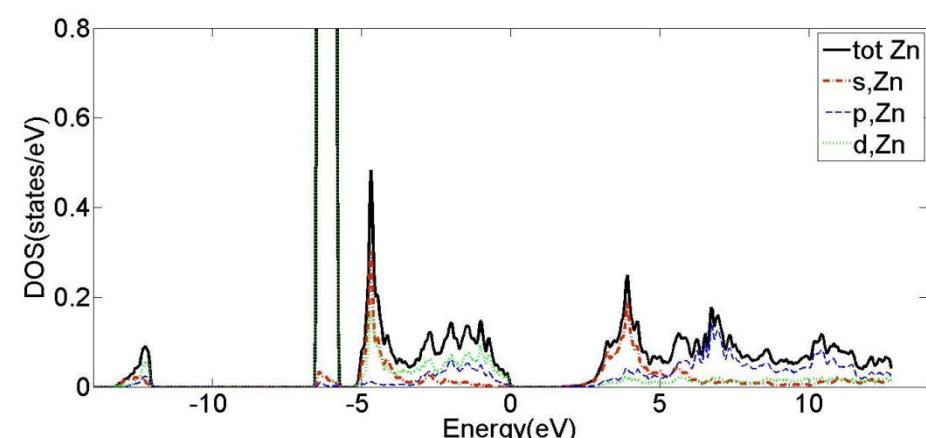


شکل (۳۴-۴): نمودار چگالی حالت های جزئی مربوط به اتم های Se آلائیده با ۶/۲۵٪ منیزیم.

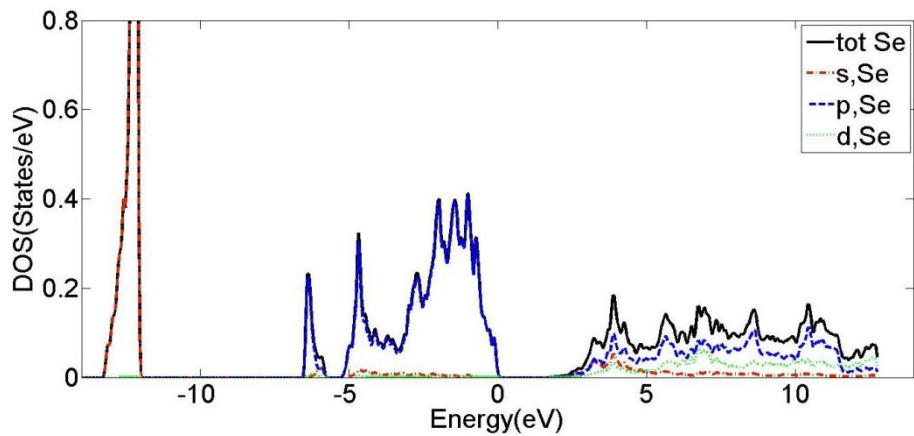


شکل (۳۵-۴): نمودار چگالی حالت های جزئی مربوط به اتم های Mg آلائیده با ۶/۲۵٪ منیزیم.

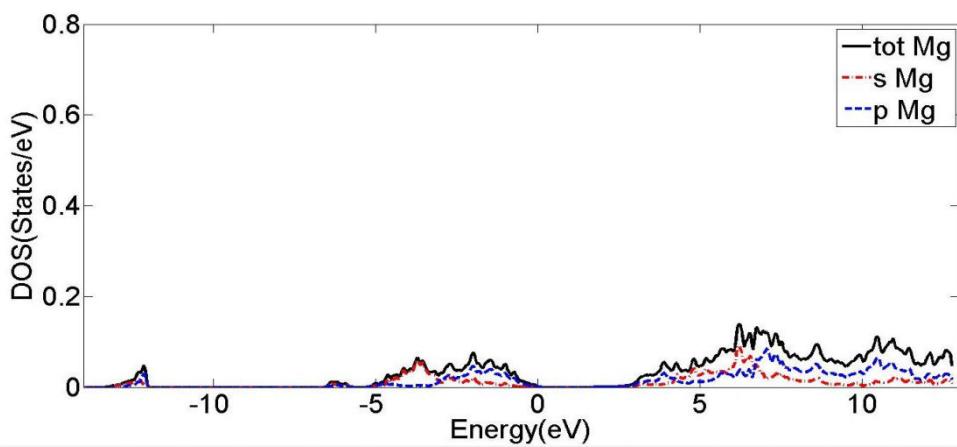
با توجه به چگالی حالت های جزئی بدست آمده، نقش اوربیتالی هر یک از اتم ها در چگالی حالت های کل بهتر مشخص می شوند. در ابتدا به بررسی نوار ظرفیت می پردازیم. در بازه انرژی  $13 - 12\text{ eV}$  - نقش اصلی در چگالی حالت کل ناشی از اوربیتال s اتم های Se می باشد. سهم عمده اوربیتالی در بازه انرژی  $12 - 11\text{ eV}$  - تا  $5/5 \text{ eV}$  - ناشی از اوربیتال d اتم های Zn می باشد. قله های مشاهده شده در بازه انرژی  $4/8\text{ eV} - 3\text{ eV}$  - که ناشی از اوربیتال s اتم های Zn و اوربیتال p اتم های Se و اوربیتال s اتم های Mg می باشد و همچنین قله های موجود در بازه انرژی  $3 - 2\text{ eV}$  - تا  $0\text{ eV}$  - ناشی از اوربیتال p اتم های Se و هیبریداسیون اوربیتال های p و d اتم های Zn و اوربیتال p اتم های Mg ، نقش اساسی را در رسانش الکترونیکی نمونه ها دارند. گاف نواری محاسبه شده برای این نمونه برابر با  $1/20\text{ eV}$  بودست آمد که نسبت به نمونه خالص ( $1/15\text{ eV}$ )، افزایش یافته است. در بررسی نوار رسانش مشاهده می شود که چگالی حالت ها در بازه انرژی  $4/5\text{ eV} - 1/4\text{ eV}$  ناشی از اوربیتال s اتم های Zn و اوربیتال p اتم های Se و اوربیتال s اتم های Mg است. در انرژی های  $6\text{ eV}$  به بالا که برای آن چگالی حالت ها محاسبه شده است، قله های مشاهده شده ناشی از اوربیتال p اتم و اوربیتال p اتم های Se و اوربیتال p اتم های Zn می باشد. در ادامه اینکار نتایج این محاسبات در شکل های (۳۶-۴)، (۳۷-۴) و (۳۸-۴) نشان داده شده است. چگالی حالت های جزئی برای نمونه آلائیده با  $12/5\%$  منیزیم محاسبه شدند.



شکل (۳۶-۴): نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های ZnSe نمونه Zn آلائیده با  $12/5\%$  منیزیم.



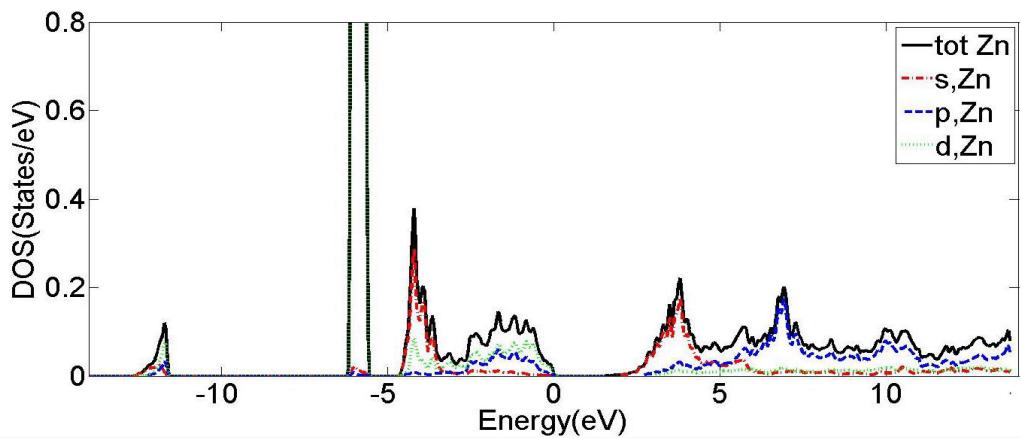
شکل (۳۷-۴): نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های Se آلاتیده با ۱۲/۵٪ منیزیم.



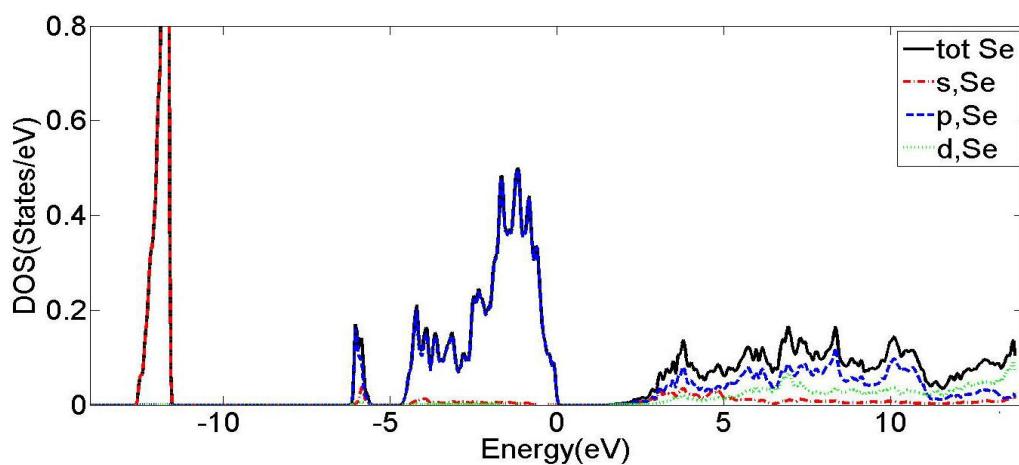
شکل (۳۸-۴): نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های Mg آلاتیده با ۱۲/۵٪ منیزیم.

بررسی نوارهای ظرفیت نشان می دهد که در بازه انرژی eV ۱۳ - تا ۱۲eV - نقش اصلی در چگالی حالت ها ناشی از اوربیتال s اتم های Se می باشد. همچنین سهم عمدۀ اوربیتالی در بازه انرژی eV ۶/۵ - تا ۵ eV - ناشی از اوربیتال d اتم های Zn می باشد. در نزدیکی تراز فرمی نیز شاهد قله هایی هستیم که حضور این حالت ها نقش مهم و اساسی در رسانش الکتریکی نمونه Se آلاتیده است. قله های موجود در بازه انرژی eV ۵ - تا ۳ eV - ناشی از حضور اوربیتال s اتم های Zn و اوربیتال p اتم های Se و اوربیتال s اتم های Mg می باشند. قله های موجود در بازه انرژی eV ۳ - تا ۰ eV + ناشی از اوربیتال p اتم های Se, d اتم های Zn و p اتم های Mg است. گاف نواری بدست آمده با استفاده از چگالی حالت های کلی محاسبه شده برابر با ۱/۷۵ eV می باشد. نوار رسانش تا محدودۀ انرژی eV ۵،

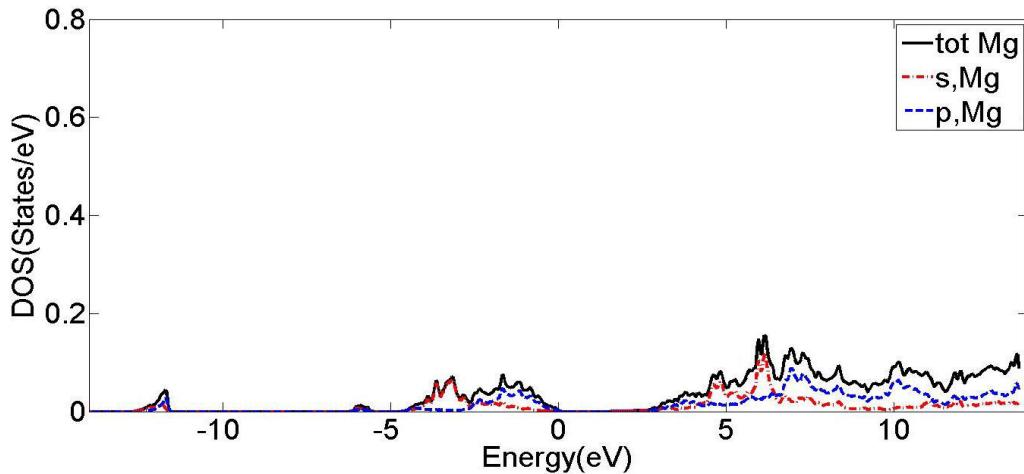
اوربیتال های s اتم های Zn و p اتم های Se و s اتم های Mg نقش اساسی در چگالی حالت ها را ایفا می کنند و قله های ظاهر شده پس از این بازه انرژی مربوط به اوربیتال p اتم های Mg و Zn و Se میباشد. نمودار های چگالی حالت های جزئی برای نمونه ZnSe آلائیده با ۰.۲۵٪ منیزیم در شکل های (۳۹-۴)، (۴۰-۴) و (۴۱-۴) نشان داده شده است



شکل (۳۹-۴): نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های Zn نمونه ZnSe آلائیده با ۰.۲۵٪ منیزیم.



شکل (۴۰-۴): نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های Se نمونه ZnSe آلائیده با ۰.۲۵٪ منیزیم..



شکل (۴۱-۴): نمودار چگالی حالت جزئی مربوط به اتم های Mg نمونه ZnSe آلاتیده با ۲.۵٪ منیزیم.

با مقایسه این نمودارها مشاهده می شود که در نوار ظرفیت، قله مشاهده شده در بازه انرژی  $-13 \text{ eV}$  تا  $12 \text{ eV}$  ناشی از اوربیتال  $s$  اتم های Se می باشد. همچنین در بازه انرژی  $-5 \text{ eV}$  تا  $5 \text{ eV}$  سهم عمده در چگالی حالت ها ناشی از اوربیتال  $d$  اتم های Zn و در بازه انرژی  $-5 \text{ eV}$  تا  $-3 \text{ eV}$  ناشی از اوربیتال  $s$  اتم های Zn و Mg و اوربیتال  $p$  اتم های Se است. قله های موجود در بازه انرژی  $-3 \text{ eV}$  تا  $0 \text{ eV}$  ناشی از اوربیتال  $p$  اتم های Se و Mg و اوربیتال های  $d$  و  $p$  اتم های Zn می باشد. گاف نواری بدست آمده از چگالی حالت های محاسبه شده برابر با  $1/62 \text{ eV}$  می باشد. در نوار رسانش قله های نزدیک به گاف نواری تا محدوده انرژی  $5 \text{ eV}$  ناشی از اوربیتال  $s$  اتم های Zn و Mg و اوربیتال  $p$  اتم Se می باشد و قله های مشاهده شده پس از آن ناشی از اوربیتال  $p$  اتم های Mg، Se و Zn می باشد. این بررسی نشان می دهد که با افزایش غلظت منیزیم مقدار گاف نواری، نسبت به نمونه خالص افزایش می یابد. کار تجربی انجام شده توسط گروه درکوسکا و همکاران مؤید افزایش گاف نواری به همراه افزایش غلظت Mg است. این گروه نشان دادند که با افزایش غلظت از  $0.20\%$  به  $0.50\%$  گاف نواری افزایش غلظت Mg می یابد [۴۶] و همچنین کار گروه سوروسو و همکاران افزایش گاف انرژی را با افزایش غلظت Mg تأیید میکند [۴۳].

## ۶-۴ بررسی خواص اپتیکی

در این بخش به نتایج حاصل از بررسی خواص اپتیکی نمونه های سلنید روی آلاییده با منیزیم مقایسه آنها با نمونه ZnSe خالص پرداخته شده است.

### ۶-۱ تابع دی الکتریک

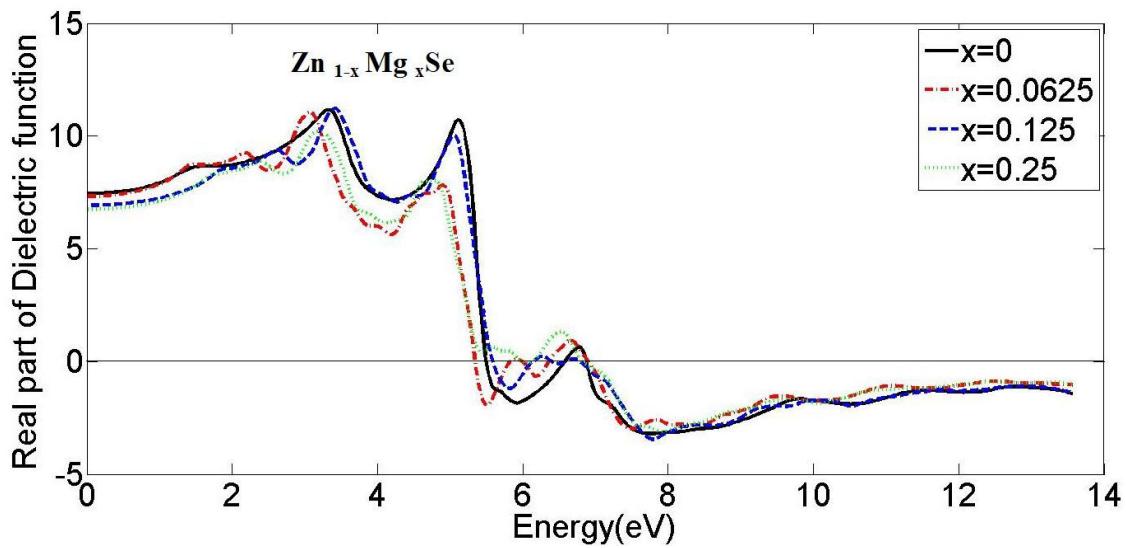
نمودار به دست آمده برای قسمت حقیقی تابع دی الکتریک ( $\epsilon_1(\omega)$ ) بر حسب انرژی در شکل (۴-۲) نشان داده شده است. مقادیر ثابت دی الکتریک استاتیک ( $\epsilon_1(\omega=0)$ )، برای نمونه های ZnSe آلاییده با غلظت های  $6/25\%$ ،  $12/5\%$  و  $25/2\%$  در جدول (۶-۴) گزارش شده اند. مقایسه ثابت های دی الکتریک نشان می دهد که با آلائیدگی و افزایش غلظت آلائیده (Mg)، ثابت دی الکتریک کاهش می یابد.

جدول (۶-۴): مقادیر ثابت دی الکتریک استاتیک ( $\epsilon_1(\omega=0)$ ) محاسبه شده برای  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ .

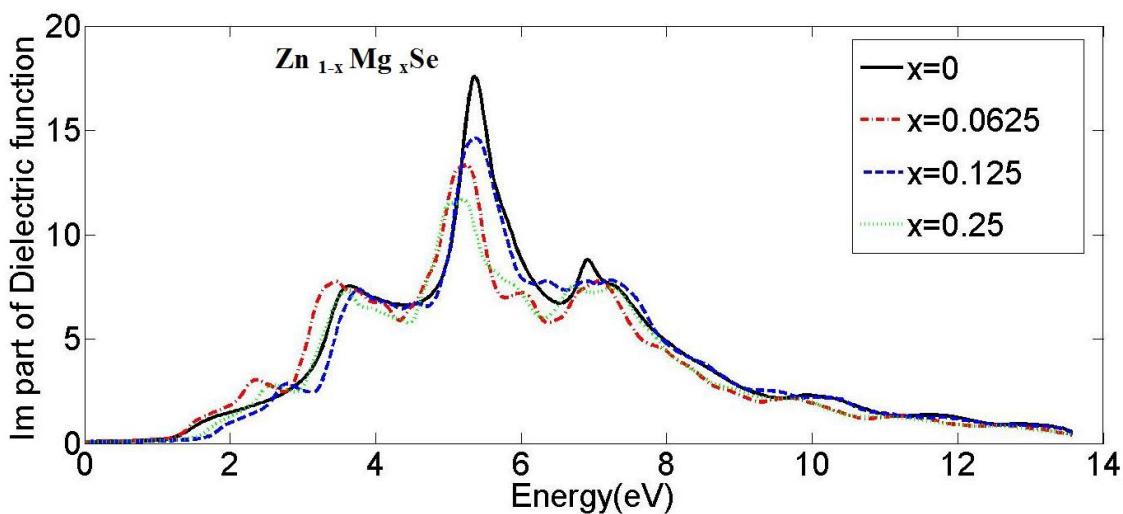
میزان غلظت	$x = 0$	$x = 0/0.625$	$x = 0/125$	$x = 0/25$
$\epsilon_1(\omega=0)$	$7/5$	$7/45$	$6/30$	$6/20$

برای نمونه های آلاییده با منیزیم، تابع دی الکتریک به ترتیب به ازای آلایش  $6/25\%$ ،  $12/5\%$  و  $25/2\%$  منیزیم در انرژی های  $eV = 5/53$ ،  $5/25$  و  $5/20$  eV موهومی تابع دی الکتریک ( $\epsilon_2(\omega)$ ) بر حسب انرژی نیز محاسبه و نتایج حاصل از آن، در شکل (۴-۳)، نشان داده شده است. قله های مربوط به نمونه های آلاییده با غلظت های  $6/25\%$ ،  $12/5\%$  و  $25/2\%$  که حاکی از گذار الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش می باشد، به ترتیب در انرژی های  $eV = 5/25$ ،  $5/20$  و  $5/15$  eV مشاهده می شوند. موقعیت این قله برای نمونه ZnSe خالص در انرژی  $eV = 5/53$  مشاهده می شود. این قله ناشی از گذار بین اوربیتال  $4p : Zn$  به اوربیتال  $4p : Se$  می باشد. قله های

اصلی برای نمونه ZnSe خالص در انرژی های eV، ۳/۵ eV، ۵/۵ eV و ۷ eV مشاهده می شوند. به همین ترتیب برای غلظت ۶/۲۵٪ منیزیم، قله های اصلی در انرژی های eV، ۳/۲۵ eV، ۵/۲۵ eV، ۷/۲۰ eV، برای غلظت ۱۲/۵٪، قله های اصلی در انرژی های eV، ۳/۶۰ eV، ۵/۵۳ eV و برای غلظت ۲۵٪ قله های اصلی در انرژی های eV، ۳/۳۰ eV، ۵/۲۰ eV، ۶/۶۰ eV ظاهر می شوند. مقایسه نمودارها نشان می دهد که با افزایش غلظت منیزیم، عرض ناحیه جذب افزایش و ارتفاع قله ها کاهش می یابد. در انرژی های کمتر از ۳eV، برای نمونه با غلظت ۶/۲۵٪، قله ای در eV، ۲/۵، برای نمونه با غلظت ۱۲/۵٪، قله ای در eV، ۲/۷۵ و برای نمونه با غلظت ۲۵٪ قله ای در eV، ۲/۲۵ مشاهده می شود، در حالی که برای نمونه خالص در این بازه انرژی قله ای دیده نمیشود. بنابراین حضور قله ها در این ناحیه انرژی به دلیل وجود ناخالصی Mg می باشد. همانگونه که نتایج بدست آمده نشان دادند با افزایش غلظت منیزیم تا ۱۲/۵٪، گاف انرژی افزایش و سپس با افزایش غلظت منیزیم تا ۲۵٪ گاف انرژی کاهش می یابد. این رفتار را در نمودارهای تابع دی الکترویک می توان مشاهده نمود. با افزایش غلظت از ۶/۲۵٪ تا ۱۲/۵٪ در بازه انرژی کمتر از eV ۳ یک جابجایی آبی و سپس با افزایش غلظت منیزیم تا ۲۵٪ یک جابجایی قرمز در موقعیت قله های انرژی در این بازه مشاهده می گردد. بررسی و مقایسه شدت قله های ظاهر شده نشان می دهد که افزایش گذارهای مستقیم و غیر مستقیم مربوط به حضور ترازهای ناخالصی منجر به کاهش شدت قله ها می شود. این نتایج با کار گروه سوروسو و همکاران در توافق می باشد.[۴۳]



شکل(۴۲-۴): نمودارهای قسمت حقیقی تابع دی الکتریک برای نمونه های  $Zn_{1-x}Mg_xSe$

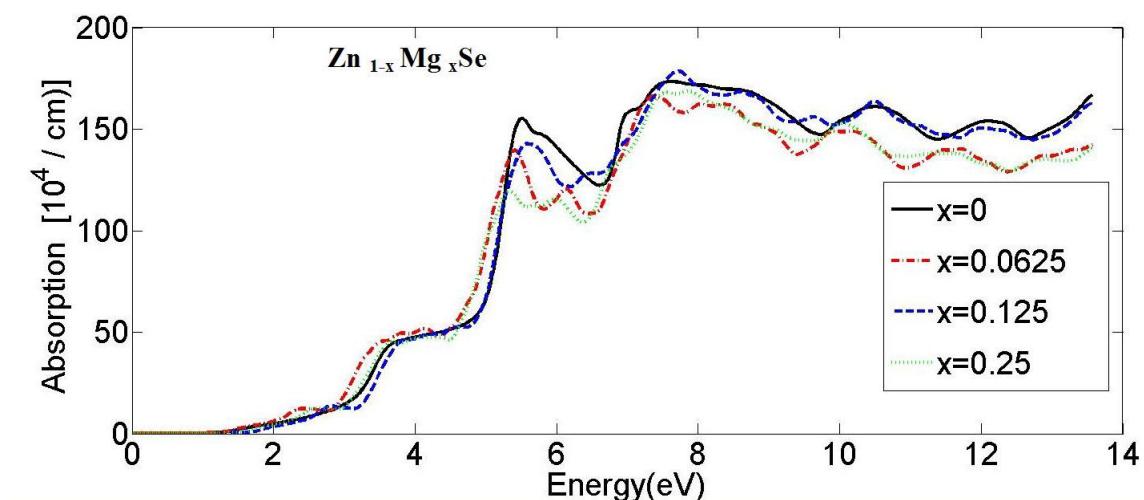


شکل(۴۳-۴): نمودارهای قسمت موهومی تابع دی الکتریک برای نمونه های  $Zn_{1-x}Mg_xSe$

## ۲-۶-۴ طیف جذب

نمودار محاسبه شده جذب ( $\omega$ ) $I$  بر حسب انرژی فوتون فروندی برای نمونه های خالص و آلائیده  $ZnSe$  در شکل (۴۴-۴) نشان داده شده است. همانگونه که قبل اشاره گردید قله های اصلی که در نمودار بخش موهومی تابع دی الکتریک ظاهر شدند، حاکی از گذار الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش و در نتیجه جذب فوتون می باشد. بنابراین در نمودارهای جذب نیز بایستی شاهد حضور این

قله ها باشیم. بررسی طیف جذب نمونه ها نشان می دهد که مکان قله های اصلی در نمودارهای جذب و بخش موهومی تابع دی الکتریک منطبق می باشند. همانطور که در شکل (۴۴-۴) مشاهده می شود تا انرژی  $5/5$  eV با افزایش غلظت منیزیم در ZnSe میزان جذب افزایش می یابد. در انرژی های بیشتر از  $5/5$  eV تغییرات ضریب جذب یک روند نزولی را نشان می دهد. قله های مشاهده شده در انرژی های کمتر از  $3$  eV، برای نمونه های آلائیده با  $12/5$ ٪،  $6/25$ ٪،  $25$ ٪ منیزیم به ترتیب در موقعیت های انرژی  $2/25$ eV،  $2/5eV$  و  $2/75eV$  رخ می دهند، یعنی یک جابجایی آبی در موقعیت قله ها تا آلایش  $12/5$ ٪ و یک جابجایی قرمز تا آلایش  $25$ ٪ اتفاق می افتد. تغییرات گاف انرژی نیز به ازای درصد های آلایش اشاره شده رفتار مشابهی را نشان می دهد.

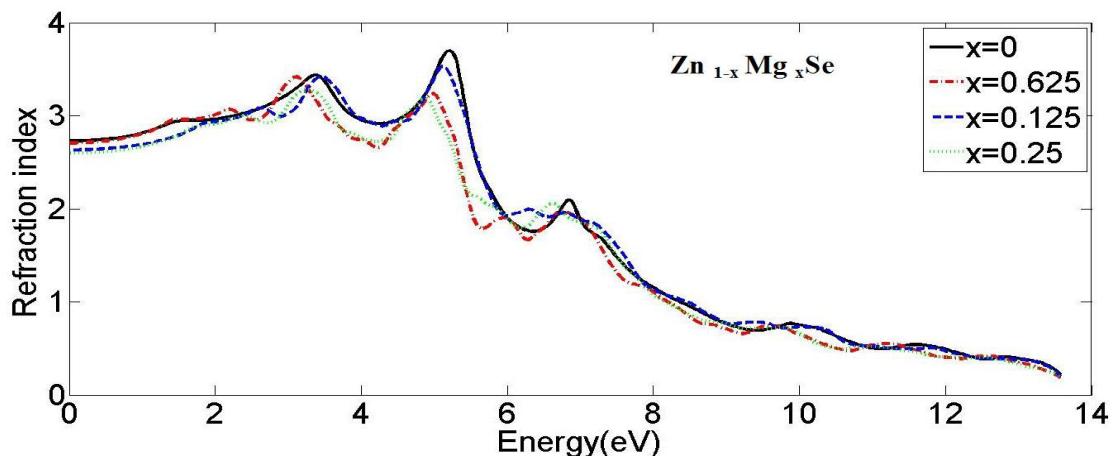


شکل (۴۴-۴): نمودارهای جذب برای نمونه های  $Zn_{1-x}Mg_xSe$

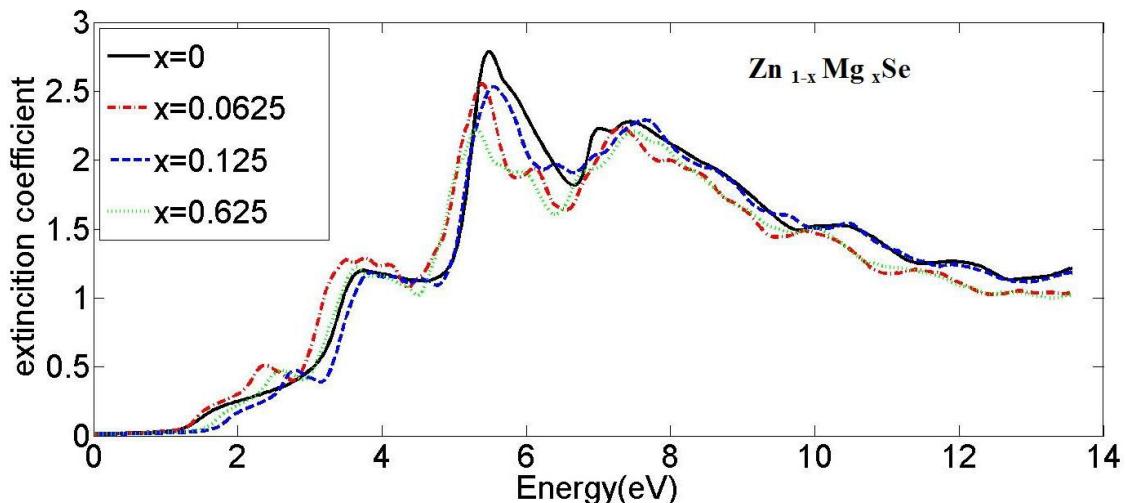
### ۳-۶-۴ ضریب شکست و ضریب خاموشی

نمودار ضرایب شکست حقیقی و موهومی محاسبه شده برای نمونه های خالص و آلائیده با منیزیم در شکل های (۴۵-۴) و (۴۶-۴) نشان داده شده است. محاسبات انجام شده نشان می دهند که مقدار ضریب شکست استاتیک برای نمونه های شامل  $0$ ،  $12/5$ ٪،  $6/25$ ٪ و  $25$ ٪ منیزیم برابر  $2/70$ ،  $2/75$  و  $2/80$  می باشند. یعنی با انجام آلایش و افزایش میزان آلایش ضریب شکست استاتیک کاهش

می یابد قله های ظاهر شده در نمودار قسمت موهومی ضریب شکست (که به ضریب خاموشی نیز مرسوم است) نشان دهنده بیشینه تراگسیل فوتون در آن موقعیت انرژی است. قله های اصلی که ناشی از گذار بین حالت های اشغال شده در زیر تراز فرمی به حالت های اشغال نشده در نوار رسانش مربوط می باشد، در نمونه خالص در موقعیت های انرژی  $5/5$  eV،  $3/5$  eV و  $7$  eV، در نمونه  $Zn_{0.9375}B_{0.0625}Se$  در موقعیت های انرژی  $5/25$  eV،  $3/25$  eV و  $7/20$  eV، برای نمونه  $Zn_{0.8750}B_{0.1250}Se$  در موقعیت های انرژی  $5/53$  eV،  $3/60$  eV و  $7/30$  و برای نمونه  $Zn_{0.7500}B_{0.2500}Se$  در موقعیت های انرژی  $6/60$  eV،  $5/20$  eV،  $3/30$  eV ظاهر می شوند. موقعیت این قله ها با قله های اصلی ظاهر شده در نمودارهای جذب و بخش موهومی تابع دی الکتریک تطابق دارند. این نتایج با نتایج گروه گلواسکی و همکاران [۴۷] و همچنین گروه سوروسو و همکاران در توافق می باشد [۴۳].



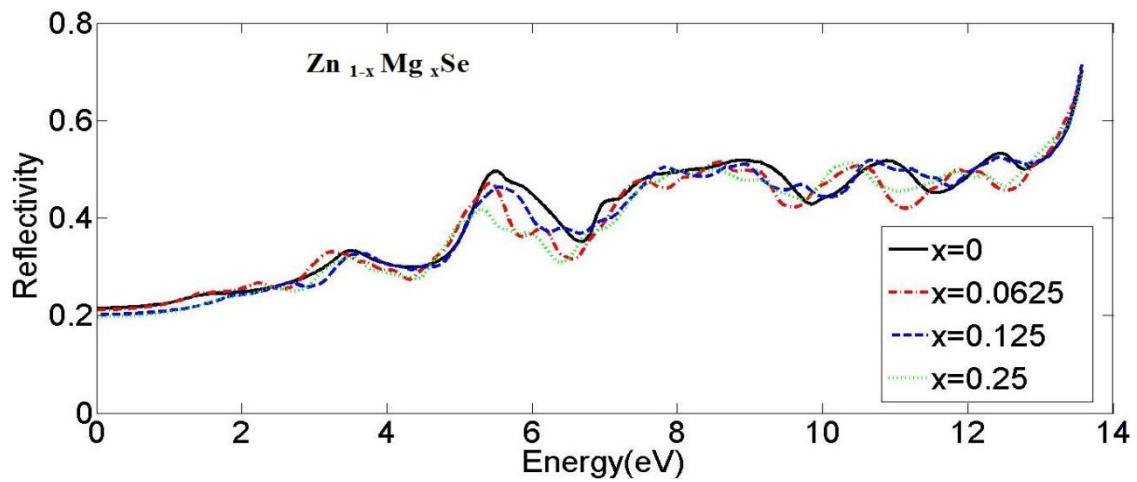
شکل (۴-۴۵) : نمودارهای ضریب شکست برای نمونه های  $Zn_{1-x}Mg_xSe$



شکل (۴-۶): نمودارهای ضریب خاموشی برای نمونه های  $Zn_{1-x}Mg_xSe$

#### ۴-۶-۴ بازتابندگی

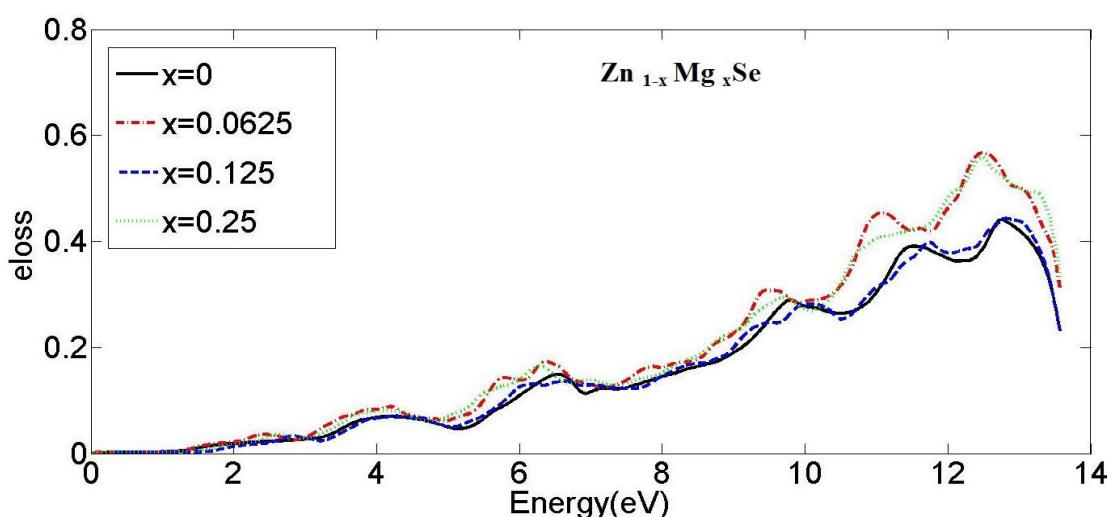
نمودار بازتابندگی اپتیکی محاسبه شده برای نمونه های خالص و آلتایدہ با منیزیم در محدوده انرژی  $13-14$  eV در شکل (۴-۷) نشان داده شده است. بررسی طیف های بازتابندگی نشان می دهد که به ازای انرژی های  $13$  eV و بیشتر، بازتابندگی رفتار صعودی قابل توجهی از خود نشان می دهد و همچنین مقایسه طیف های بازتابندگی نشان می دهد که در نمونه خالص بیشینه بازتابندگی حدود  $70\%$  و در نمونه های آلتایدہ با  $62.5\%$ ،  $12.5\%$  و  $2.5\%$  به ترتیب در حدود  $72\%$ ،  $75\%$  و  $65\%$  می باشد. این نتایج با نتایج گروه گلواسکی و همکاران [۴۷] و همچنین گروه درکوسکا و همکاران [۴۶] مطابقت دارد.



شکل (۴۷-۴): نمودارهای بازتابندگی بر حسب تابعی از انرژی، برای نمونه های  $Zn_{1-x}Mg_xSe$

#### ۵-۶-۴ اتلاف انرژی

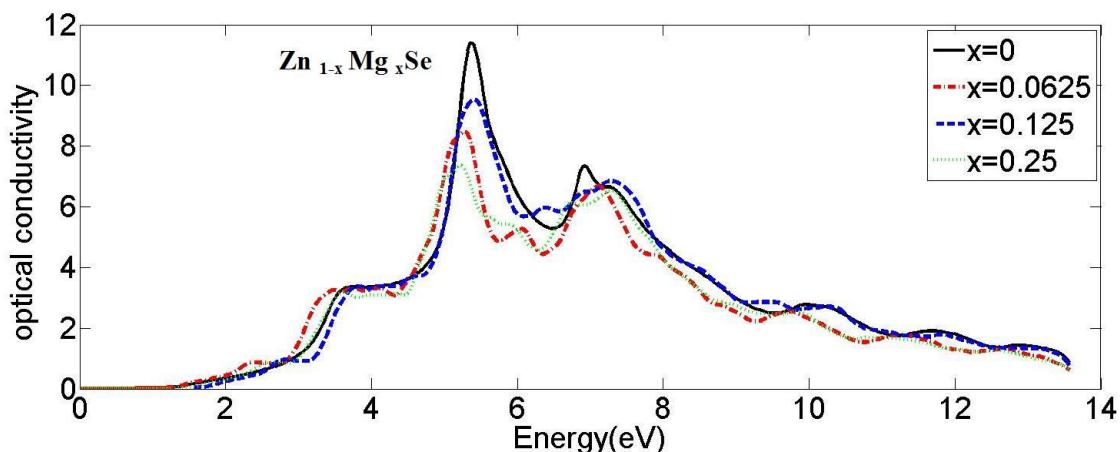
نمودار محاسبه شده اتلاف انرژی برای ترکیب  $ZnSe$  خالص و آلایش یافته با  $Mg$  در شکل (۴۸-۴) نشان داده شده است. در طیف اتلاف انرژی قله های متوالی به حضور پلاسمون ها مربوط می شوند. برای نمونه های خالص و آلائیده با  $12/5\%$ ،  $12/25\%$  و  $12/625\%$  منیزیم، بیشینه اتلاف به ترتیب در انرژی های  $12/50\text{ eV}$ ،  $12/49\text{ eV}$ ،  $12/46\text{ eV}$  و  $12/74\text{ eV}$  رخ می دهند. همچنین مشاهده می شود که با افزایش غلظت منیزیم، اتلاف انرژی، افزایش می یابد.



شکل (۴۸-۴): نمودار های اتلاف انرژی بر حسب تابعی از انرژی برای نمونه های  $Zn_{1-x}Mg_xSe$

#### ۶-۶-۴ رسانندگی اپتیکی

نمودار رسانندگی نمونه های خالص و آلائیده ZnSe در شکل (۴۹-۴) نشان داده شده است. همانگونه که قبلاً اشاره شد در نمودار رسانندگی اپتیکی حضور قله ها نشانگر بیشترین میزان جریان رسانشی الکترونی می باشد. قله ها در نمودارهای رسانندگی اپتیکی، قسمت موہومی تابع دی الکتریک و ضریب خاموشی در انرژی های مشابه رخ می دهد. بررسی و مقایسه طیف های رسانندگی نمونه های خالص و آلائیده نشان می دهد که بیشترین میزان رسانندگی برای غلظت های مختلف منیزیم (۰، ۰.۲۵٪، ۱۲.۵٪ و ۲۵٪) در موقعیت های انرژی eV<sub>۵/۵</sub>, eV<sub>۵/۲۵</sub>, eV<sub>۵/۵۳</sub> و eV<sub>۵/۲۰</sub> رخ می دهد. وجود قله های انرژی کمتر از eV<sub>۳</sub>, حاکی از وجود ناخالصی منیزیم در نمونه ها می باشد زیرا در نمونه خالص این قله ها حضور ندارند. جابجایی در موقعیت قله ها به ازای غلظت های مختلف منیزیم با تغییرات گاف نواری در توافق می باشد.



شکل (۴۹-۴) نمودارهای رسانندگی اپتیکی بر حسب تابعی از انرژی برای نمونه های Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Se

#### ۷-۴ : نتیجه گیری

ساختار الکترونی و خواص اپتیکی ZnSe خالص و آلائیده با استفاده از نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات مربوطه با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل و با کمک کد محاسباتی Wien2k انجام شد. در بررسی ساختار الکترونی نمونه، ساختار نواری و

چگالی حالتها محاسبه گردید. برای بررسی خواص اپتیکی نمونه، تابع دی الکتریک، جذب، رسانندگی اپتیکی، ضریب شکست، ضریب خاموشی، تابع اتلاف انرژی و بازتابندگی بررسی شدند. در انجام محاسبات برای نمونه خالص از تقریب GGA و LDA استفاده شد. بررسی نمودار چگالی حالت نشان می‌دهد که قسمت بالایی نوار ظرفیت (نzdیک تراز فرمی) از حالت‌های p اتم سلنید و s اتم روی، تشکیل شده است. حالت p اتم روی، سهم عمدۀ را در مینیمم نوار رسانش دارد که منجر به تشکیل گاف نواری بین این حالت و حالت p اتم سلنید می‌شود. بررسی نتایج نشانگر وجود یک گاف نواری مستقیم به اندازه حدود  $1/15 \text{ eV}$  می‌باشد. بررسی خواص الکترونی و اپتیکی ZnSe آلاییده با بورون و منیزیم در سه درصد  $6/25\%$ ،  $12/5\%$  و  $25\%$  با تقریب GGA انجام شد. افزایش غلظت بورون در نمونه باعث کاهش گاف و تشدید خاصیت فلزی نمونه و همچنین افزایش تعداد ترازهای مربوط به حالت  $2s$  اتم بورون در نzdیکی تراز فرمی می‌شود، آلایش منیزیم باعث افزایش گاف نسبت به نمونه خالص می‌شود. در بررسی اپتیکی که در نمونه خالص و آلاییده انجام شد مشاهده گردید که با افزایش غلظت بورون تا  $12/5\%$  یک روند افزایشی را در ثابت دی الکتریک می‌بینیم ولی وقتی غلظت به  $25\%$  می‌رسد، شاهد یک افت در ثابت دی الکتریک هستیم، ولی در آلایش منیزیم با افزایش غلظت Mg یک روند نزولی در مقدار ثابت دی الکتریک به وجود می‌آید. در هر دو آلایش مشاهده می‌شود تا انرژی  $5/5 \text{ eV}$  با افزایش غلظت، روند افزایشی جذب را داریم ولی بعد از آن با افزایش غلظت، سیر نزولی در جذب را شاهد هستیم. افزایش غلظت بورون و منیزیم در نمونه باعث، افزایش عرض ناحیه جذب می‌شود. قله‌های زیر  $2 \text{ eV}$  در آلایش بورون و قله‌های زیر  $3 \text{ eV}$  در آلایش منیزیم وجود ناخالصی‌ها را تثبیت می‌کند. ضریب شکست استاتیک با افزایش غلظت بورون تا  $12/5\%$ ، افزایش یافته ولی در غلظت  $25\%$  شاهد یک افت در ضریب شکست می‌باشیم و در آلایش منیزیم، افزایش غلظت منیزیم باعث کاهش ضریب شکست استاتیک می‌شود. در هر دو آلایش افزایش غلظت ناخالصی باعث افزایش اتلاف انرژی می‌شود و بازتابندگی و جذب از بازه  $5/5 \text{ eV}$  به بعد، نسبت به نمونه خالص، کاهش یافته است.

## مراجع

- [ 1] 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.
- [2] Sadao. Adachi. (2004), “ Handbook on physical properties of semiconductors ” , Appril 30.p. 16-212.
- [3] William J. Tropf and Michael E. Tomas. (2010), “ properties of Crystals and Glasses”, Applied Physics Laboratory, p. 38-41.
- [4] R.M. Park, M.B. Trroffer, C. M. Rouleav,J. m. bepyd.t.and M. A. Haase. (1990) “ P- type ZnSe by nitrojen atom beam doping during molecular beam epitaxial growth” Applied Physics fettters 57, 2127- 2129.
- [5] You Yu ,Jingjing Zhou, Huilei Han, Chuanyu Zhang, Tuo Cai, Chengqun Song, Tao Gao. (2009) “ Ab initio study of structural, dielectric, and dynamical properties of zinc-blende ZnX (X = O, S, Se, Te) ” Journal of Alloys and Compounds. 471 - 492–497.
- [6] D. J. Chadi.(1994) “ Doping in ZnSe, ZnTe, MgSe, and MgTe Wide-Band-Gap Semieonduetors” Physical review letters, pacs numbers: 71.55.6s, 61.72.Ji, 78.50.6e.
- [ 7] J. Baedi, M. Alipoor and H. Arabshahi.( 2010) “Effect of Electron Spin for d - orbital in Electro-optical, Characteristics of ZnSe ” Scholars Research Library, Archives of Physics Research , 1 (1) 67-74.
- [8] Haslinda Binti Abdul Hamid. (2009) “ Fabrication, Structural and Electrical Characteristics of Zinc Oxide (ZnO) Thin Films by Direct Current Sputtering” Universiti Sains Malaysia P. 1- 4
- [9] J. B. Yoo, A. L. Fahrenbrych, and R. H. Babe. (1919) “ Effect of a thin intermediate zinc selenide layer on the propertice of CuInSe<sub>2</sub> Solar Cells ” Solar Cells 310171-180.
- [10] B.I. Adetunja, P.O. Adebambo, G.A. Adebayo.(2012).“ First principles studies of band structure and electronic properties of ZnSe” Journal of Alloys and Compounds 513 -294– 299.
- [11] R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, Ali. H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah.(2006) “ Elastic, electronic and optical properties of ZnS, ZnSe and ZnTe under pressure” Computational Materials Science 38 - 29–38.
- [12] W. Benstaali, S. Bentata, A. Abbad, A. Belaidi. (2013) “ Ab-initio study of magnetic, electronic and optical properties of ZnSe doped-transition metals” Materials Science in Semiconductor Processing .16 - 231–237.
- [13] S. Kumar, Tarun K. Maurya, S. Auluck. (2009) “Optical properties and critical points in ordered B<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Se alloys” Journal of Alloys and Compounds 480 - 717–722.
- [14] S. Amari n, S.Me' c-abih, B.Abbar,B.Bouhafs.(2012) “Spin-polarized calculations of electronic structures in ferromagnetic and anti ferromagnetic Zn<sub>0.75</sub>TM<sub>0.25</sub>Se (TM<sup>1/4</sup>Cr, Fe,Co and Ni) ” Journal of Magnetism and Magnetic Materials 324 - 2800–2805.

- [15] Nadir Fadhil Habubi, Ali Mohammed Jabbar, Sami Salman Chiad. (2011) "Structural and optical properties of ZnSe thin films" Anno Lxvi, N. 3 .
- [16] Wooten F. (1972) "Optical properties of solids", University press INC, pp.125.
- [17] C.M.I. Okoye. (2003) "First-principles study of the electronic and optical properties of zincblende zinc selenide" Physica B. 337 - 1-9.
- [18] Jasprit Singh, (2003), "Semiconductor Optoelectronics Physics and Technology", University of Michigan, Mc Graw-Hill, Inc, chapter2.
- [19] S.M. Hosseini, (2008), "Optical properties of cadmium telluride in zinc-blende and wurzite structure"; Physica B 403, 1907-1915.
- [۲۰] موصلى. زورهنجي على آباد و جلالى اسدآبادى. س، (۱۳۹۱)، "بررسى خواص الکتروپتنيکى ترکیبات XRuO<sub>3</sub> (X=Ca,Sr )" ، کنفرانس فیزیک ماده چگال ایران، شاهروд.
- [21] 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.
- [۲۲] نوروزى . م و بیضایی. م و سلطانی محمدی . ا، (۱۳۹۱)، "بررسى خواص الکتروپتنيکى بلور CdSe با استفاده از نظریه تابعی چگالی" ، کنفرانس فیزیک ماده چگال ایران، شاهرود.
- [۲۳] صالحی. ح و جاودانی. م و باده یان. ح، (۱۳۹۱)، "بررسى خواص الکترونی و ساختاری ترکیب مونوفریت استرانسیوم ( SrFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ) با استفاده از روش FP-LAPW" ، کنفرانس فیزیک ایران.
- [24] Ashcroft. Neil W , (1976), "Solid state physics" ; chapt 1, The Drude theory of Metals. 1-25. C
- [25] R.M.Martin, (2004), "Electronic structure: basic theory and practical methods", Cambridge university press, Cambridge (UK).
- [26] R.M.Dreizler, and E.K.U.Gross, (1990) "Density Functional Theory", Springer Verlag, Berlin..
- [۲۷] سید جواد هاشمی فرد، (۱۳۸۷-۱۴۱۲) "آشنایی با مطالعات مغناطیسی در چارچوب نظریه تابعی چگالی" ، مدرسه پاییزه تابعی چگالی، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان.
- [28] R.G.Parr and W.Yang, (1989), "Density-Functional Theory of atoms and molecules", Oxford University Press. New York Clarendon Press. Oxford.
- [29] K.Y.Phoa, V.Subramanian, (2008), "Nanoscale organic electronics: Experimental and theoretical studies on alkyl thiophene and rotaxane", Electrical Engineering and Computer Sciences University of California at Berkeley, pp. 20-24.
- [30] G.R.Stewart, (1984), "Heavy – fermion system", Rev. Mod. Phys. 56:755-787.
- [31] J.P.Perdew, K.Burke, M.Ernzerhof, (1996) "Generalized Gradient Approximation Made Simple" Phys. Rev. Lett. PACS numbers: 71.15.Mb, 71.45.Gm.
- [32] D. M. Ceperley and B. J. Alder, (1980) "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method" Phys. Rev. Lett. PACS numbers: 67.90.+i, 71.45.6m.
- [33] Jhon P.Perdew and A.Zunger, (1981) "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems" Phys. Rev. B 23,5048.
- [34] Jasprit Singh, (1995), "Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures", University of Michigan, Ann Arbor; chapter 2.

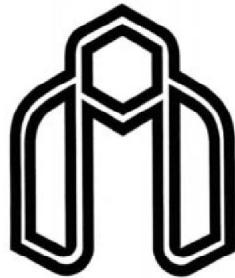
- [35] S. Cottenier,(2002-2013 (2ndedition)), “ Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction” , Ghent University, ISBN 978-90-807215-1-7.
- [36] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz, (2012), “User’s Guide, WIEN2k 12.1 (Release 30.08.2012)”, Vienna University of Technology, Inst. of Physical and Theoretical Chemistry, Getreidemarkt 9/156, A-1060 Vienna/Austria.
- [37] Andrew Nicholson, March 12 (2009), “Density Functional Theory with a Linearized Augmented Plane Wave Basis”, Department of Physics and Astronomy, The University of Tennessee, Knoxville, Tennessee 37996, USA.
- [۳۸] صالحی ح. (۱۳۸۶) "روش های محاسباتی در فیزیک حالت جامد" چاپ اول، دانشگاه شهید چمران اهواز، ص ۳۲۵.
- [39] Blaha P.,Schwarz .K. ,Madsen .G. ,Kvasnicka .D ,Luitz J.f (2011)"Wien2k",Vienna university press,Austria,pp76.
- [40] <http://en.Wikipedia.Org>.
- [41] O. Madelung, W. Von Der Ostem, U. Rossler, Landolt-Bornstein, (1987), “ Intrinsic Properties of Group IV Element and III-V, II-VI and I-VII Compounds”, Springer, Berlin.
- [42] Fouad El Haj Hassan, S. Javad Hashemifar, and Hadi Akbarzadeh.( 2006) “Density functional study of  $Zn_{1-x}MgxSeyTe_{1-y}$  quaternary semiconductor alloys” Physical review B 73, 195202.
- [43] G. Surucu, K. Colakoglu, E. Deligoz , Y. Ciftci , N. Korozlu, Electronic, (2011) “ elastic and optical properties on the  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  mixed alloys” J Mater Sci 46:1007–1014.
- [44] Jasprit Singh, (2003), “Semiconductor Optoelectronics Physics and Thechnology”, University of Michigan, Mc Graw-Hill, Inc, chapter2.
- [45] S.W. Fan, L.J.Ding, Z.L.Wang, K.L.Yao. (2012) “ First principles study the ferromagnetic properties and electronic structure of boron doped ZnSe” Solid State Communications 152 . 1551–1555.
- [46] B. Derkowska, F. Firszt, B. Sahraoui, A. Marasek, M. Kujawa.(2008) “ Study of third order nonlinear optical properties of  $Zn_{1-x}Mg_x Se$  and  $Cd_{1-x}Mg_x Se$  crystals” opto-electronics review 16(1), 8–11.
- [47] G. GLOWACKI , W. BALA, (1999). “ Optical properties of  $Zn_{1-x}Mg_x Se$  epilayers studied by reflection spectroscopy” opto-electronics review 7(2), 113-116

## **Abstract**

The Zinc Selenid (ZnSe) is one of the proto type of II–VI semi conductors materials. This compound, has a high chemical stability and direct energy gap of about 2.67eV at room temperature. In this work electronic structure and optical properties of pure ZnSe, B and Mg -doped ZnSe were investigated. Density Functional Theory (DFT) and structural and optical characteristics of ZnSe have been introduced in chapter one. Wien2k software has been presented in chapter 2. The results of optical characteristics and electronic structures of pure and doped – ZnSe, which were investigated by using DFT, have been reported in chapter three and four, respectively. Full-potential linearized augmented plane wave method were used for all calculations. Band structures, density of states, dielectric functiones, absorbtion, optical conductivity, refractive index, extinction coefficient, energy lost and reflectivity were calculated for all samples . Density of state of pure samples were showed that the upper part of the valence band, (near the Fermi level), has been composed of p-Se and s-Zn states. p-Zn states have the great part in the minimum of the conduction band that causes the formation of gap between the p states of the Se and Zn. Our Results were showed that Boron doping and its increasing are causes the reduction of gap and enhancement of the metallic characteristics of the samples. Moreover, the number of the levels related to 2s-B states near the Fermi level and also doping of the Mg increased the band gap of the samples. Enhancement of the B and Mg concentration also increased the width of the absorbtion region.

Key words:

DFT, band structures, dielectric functiones, absorbtion, optical conductivity, refractive index



**Shahrood University of Technology  
Physics Faculty  
Nano Physics group**

**Master of Science Thesis**

**Investigation of electronic and optical  
properties of ZnSe**

**Masoomeh gholami**

**Supervisors:**

**Dr. Morteza Izadifard  
Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi**

**2015 Septamber**