

محاسبه ساختار نوارهای انرژی، توزیع بار و خواص اپتیکی بلور نیم رسانای کادمیوم کلراید

حمدا... صالحی^۱، زهرا قاسمی مجد^۲

۱ عضو هیات علمی، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۲ زهرا قاسمی مجد، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

نام و نشانی ایمیل نویسنده مسئول:

حمدا صالحی

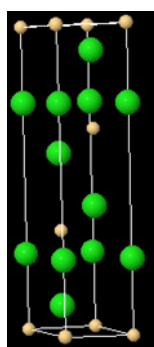
چکیده

در این مقاله خصوصیات ساختار نوارهای انرژی و خواص اپتیکی برای کادمیوم کلراید ($CdCl_2$) مورد بررسی قرار می گیرد محاسبات با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از نرم افزار WIEN2K صورت گرفته است. نتایج به دست آمده نشان می دهد که نوارهای انرژی، سطح فرمی را قطع نمی کنند که دلیلی بر خاصیت نیم رسانای ترکیب است و یک گاف نواری $3.37 eV$ در نقطه Γ دارد و ضریب شکست بدست آمده برابر با 1.95 است. با توجه به منحنی تابع اتلاف انرژی، انرژی پلاسما حدود $13 eV$ محاسبه شده است.

واژگان کلیدی: ساختار نوارهای انرژی، نظریه تابعی چگالی، $CdCl_2$. خواص اپتیکی

مقدمه

باتوجه به اهمیت نیم رساناها در فیزیک و کاربرد های فراوان این دسته مواد، در این مقاله بلور نیم رسانای کادمیوم کلراید مورد بررسی قرار می گیرد. کادمیوم کلراید ($CdCl_2$) پودری سفید رنگ است. این ترکیب در آب، الکل و... حل می شود و به عنوان نمگیر کاربرد دارد [۱]. این ترکیب از خانواده دی هالیدهای کادمیوم ($CdCl_2, CdBr_2, CdI_2, \dots$) می باشد، فرمول شیمیایی آنها به صورت AB_2 و نیم رسانا می باشند [۲]. ساختار $CdCl_2$ به صورت تنگ پکیده شش گوشه با گروه فضایی D_{3d}^5 می باشد [۳-۷]. یاخته قراردادی شامل تک ملکول بوده که یون کادمیوم توسط شش یون کلر به صورت شش وجهی احاطه شده است، ساختار لایه ای بلور به صورت $ABCABC\dots$ می باشد و اگر در امتداد محور c بلور به آن بنگریم این ترتیب $Cl, Metal, Cl, Cl, Metal, \dots$ را مشاهده می کنیم [۲]. محاسبات تجربی بیانگر آن است که $CdCl_2$ دارای دو فاز است که فاز پایدار آن هگزاگونال و گذار فازی در فشار ۱ MPa، در دمای ۴۷۲ K رخ می دهد و فاز دوم آن ساختار مکعبی پروسکیت با گروه فضایی $pm3m$ است [۸]. این ترکیب به عنوان ماده ای جهت بهبود رشد بلور های CdS و $CdTe$ کاربرد دارد [۹، ۱۰]. $CdCl_2$ برای تهیه کادمیوم سولفید به کار برده می شود و هم چنین در فتوکپی، رنگرزی و آبکاری نیز به کار می رود [۱۱]. شکل (۱) ساختار $CdCl_2$ را نشان می دهد [۵].



(ب)



(الف)

شکل ۱: یاخته بسیط بلور $CdCl_2$ الف: یاخته رومبوهدرال ب: یاخته هگزاگونال

روش محاسبات

روش پتانسیل کامل با استفاده از امواج تخت تقویت شده خطی در چارچوب نظریه تابعی چگالی با تقریب های شیب تعمیم یافته، چگالی موضعی و نرم افزار wien2k از ابزار های مورد استفاده در این مقاله هستند [۱۲]. ثابت شبکه که به صورت تجربی اندازه گرفته شده، برابر با $a=b=3/854 \text{ \AA}$ و $c=17/457 \text{ \AA}$ است که در محاسبات از آن استفاده شده است [۴]. شعاع های مافین تین استفاده شده در این محاسبات به ترتیب $R_{MT}(Cl) = 2/35 \text{ bohr}$ و $R_{MT}(Cd) = 2/5 \text{ bohr}$ انتخاب شده اند. برای داخل کرات مافین- تین محاسبات اتمی به صورت کاملا نسبی و با روش دیراک و برای خارج کرات به صورت نیمه نسبی انجام شده اند. انرژی تبادل همبستگی با تقریب GGA [۱۳ و ۱۴] محاسبه شده اند. چگالی های الکترونی و پتانسیل های داخل کرات مافین- تین، کرات بدون هم پوشی در اطراف جایگاه های اتمی بر حسب توابع هماهنگ کروی با شعاع قطع محاسبه شده و در ناحیه بین جایگاهی از سری فوریه استفاده شده است. برای جداسازی حالات مغزه از حالات ظرفیت انرژی مرز جدائی ۶- ریدبرگ در نظر گرفته شده شد. تعداد 4000 نقطه k جهت محاسبات مورد استفاده قرار گرفته است که با استفاده از یک شبکه (k-mesh) $14 \times 14 \times 14$ نقطه k را در منطقه بریلون کاهش یافته نشان می دهد. مقدار پارامتر همگرایی RK_{max} برابر با ۷ انتخاب شده است. که در آن R_{MT} میانگین شعاع کرات مافین- تین و k_{max} ماکزیمم مقدار بردار شبکه وارون است. همگرایی را بر مبنای انرژی قرار داده ایم که با ۱۱ تکرار و با اختلاف انرژی از مرتبه 10^{-3} ریدبرگ به این همگرایی رسیدیم. در این روش $g_{min} = 7$ و $g_{max} = 12$ که به ازای آنها به ترتیب ۳۲۲ و ۱۴۳۳ موج تخت تولید شده است.

نتایج

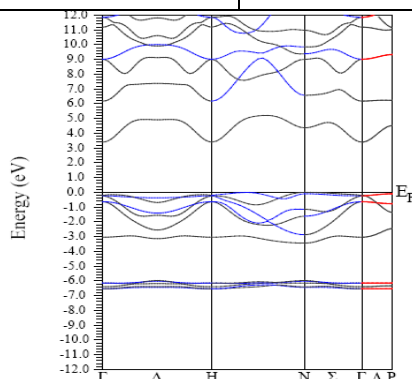
الف: ساختار نوارهای انرژی $CdCl_2$

با محاسبه ساختار نوار انرژی هر ماده می توان به خواص آن ماده پی برد. نمودار ساختار انرژی بر حسب بردار موج الکترونی با صرف نظر از برهم کنش اسپین مدار در راستاهای تقارنی برای ترکیب $CdCl_2$ در شکل (۲) آورده شده است که تنها در یک تقریب آورده شده است. در این شکل انرژی فرمی در مبدا مختصات قرار دارد و مقیاس انرژی بر حسب الکترون ولت می باشد. همان طور که از شکل (۲) پیداست ترازهای انرژی، سطح فرمی را قطع نکرده اند. این نشان دهنده آن است که ترکیب $CdCl_2$ یک نیم رسانا با پهنای گاف ۳/۳ eV در نقطه Γ است. بنا بر اطلاعاتی که تا کنون بدست آمده، هیچ کار نظری بر روی این ترکیب انجام نشده است که بتوان با آن مقایسه کرد و گاف نوازی محاسبه شده با مفاهیم اصول اولیه داده های موجود سازگاری دارد. در جدول (۱) گاف انرژی محاسبه شده با تقریب های مختلف

آورده شده است. هم چنین محاسبات با در نظر گرفتن بر هم کنش اسپینی هم انجام شد که تغییر قابل محسوسی با حالت بدون در نظر گرفتن برهم کنش اسپینی نداشت و لذا فقط محاسبات مربوط به حالت بدون در نظر گرفتن برهم کنش اسپینی آورده شده است.

جدول ۱: گاف نواری محاسبه شده در کار حاضر با تقریب های مختلف

روش	FP-LAPW GGA96	FP-LAPW GGA91	LDA
E_g (eV)	۳/۳	۳/۲	۳
نوع کاف Γ	مستقیم	مستقیم	مستقیم



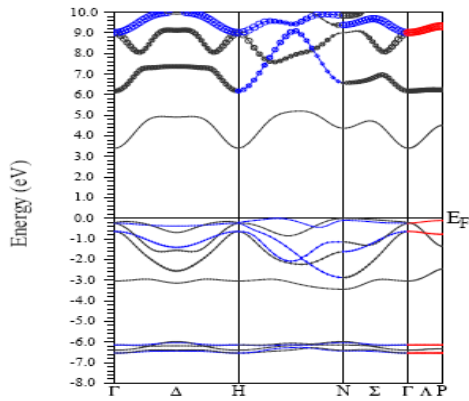
شکل ۲: نوار های انرژی ترکیب $CdCl_2$ در تقریب GGA96 مقیاس انرژی بر حسب الکترون ولت

اکنون به بررسی نقش اتم های کادمیوم و کلر در ترکیب $CdCl_2$ می پردازیم. برای این کار با توجه به مرز جدائی ۶- ریدبرگ جدول (۲) چگونگی تقسیم بندی الکترون های ظرفیت، مغزه و شبه مغزه را در این ترکیب برای اتم های کلر و کادمیوم نشان می دهد.

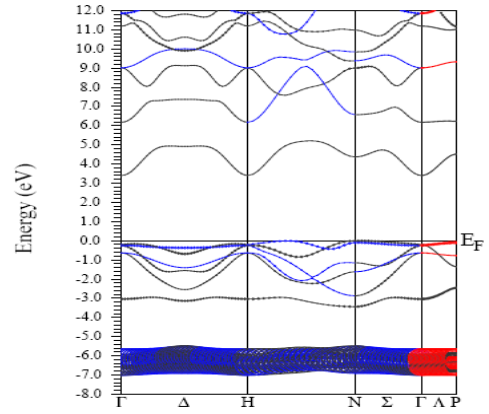
جدول ۲: چگونگی تقسیم الکترون های مغزه، شبه مغزه و ظرفیت

ظرفیت	شبه مغزه	مغزه	اتم
$4d^{10}, 5s^2$	$4P^6$	$1S^2, 2S^2, 2P^6, 3S^2, 3P^6, 3d^{10}, 4S^2$	Cd
$3P^5$	$3S^2$	$1S^2, 2S^2, 2P^6$	Cl

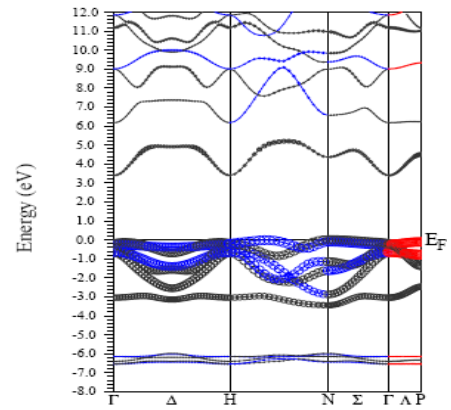
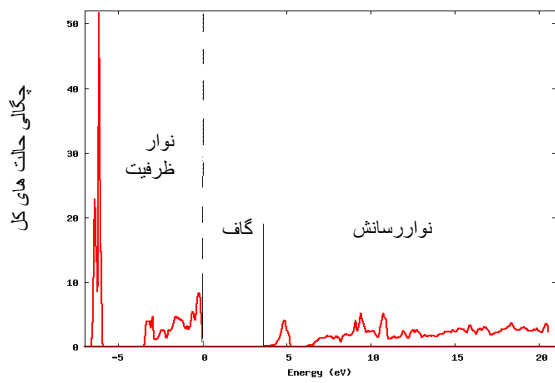
لذا جهت بررسی میزان مشارکت اربیتال های مختلف در نوار های ظرفیت و رسانش ساختار های نوارهای انرژی برای حالت های مختلف (مشارکت اربیتال های مختلف) در شکل های (۳) رسم شده است. در این شکل ها واضح است که مشارکت اربیتال P اتم کادمیوم بالای نوار رسانش در محدوده ۶ تا ۱۱ الکترون ولت می باشد و هم چنین مشارکت عمده اربیتال های d اتم کادمیوم در ته نوار ظرفیت می باشد و مشارکت عمده اربیتال P اتم کلر در بالای نوار ظرفیت می باشد و مشارکت کمی هم در ته نوار رسانش دارد. از آن جا که در روش FP-LAPW توابع موج الکترون های ظرفیت در درون کره مافین تین بر حسب اربیتال های اتمی (همانگ های کروی) بسط داده می شوند لذا ضرائب بسط سهم این اربیتال ها را در توابع موج الکترونی مشخص می کند با رسم نوارهای انرژی همراه با سهم اربیتال ها (شکل ۲ و ۳) سهم هر کدام از اربیتال ها مشخص می شود. چگالی حالت های کل و جزئی برای اربیتال های مختلف Cd و Cl که در شکل (۴) و (۵) رسم شده اند که صحت نتایج فوق را تأیید می کنند. مشاهده میشود که چگالی حالت ها در نواحی با انرژی پایین یا اربیتال های d اتم کادمیوم و نواحی با انرژی میانی با اربیتال های P اتم کلر و ناحیه بالای تراز فرمی (بالای نوار رسانش) یا اربیتال های P اتم کادمیوم شکل گرفته اند. در این شکل تراز فرمی با یک خط عمودی مشخص شده است که از انرژی صفر می گذرد و مقدار کاف بدست آمده از شکل (۲) را تأیید می کند.



(ا)

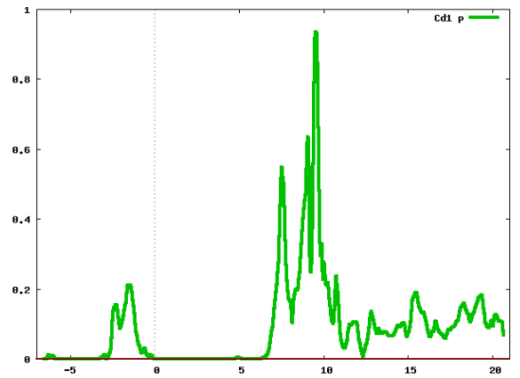


(الف)

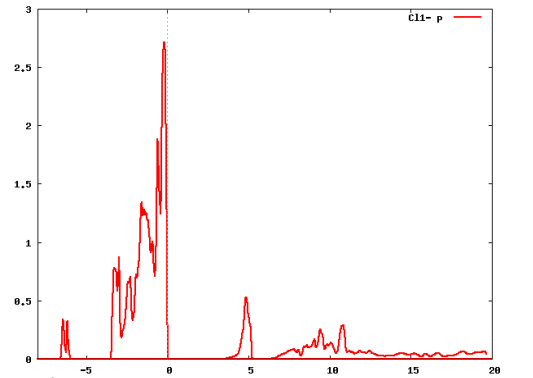


(ج)

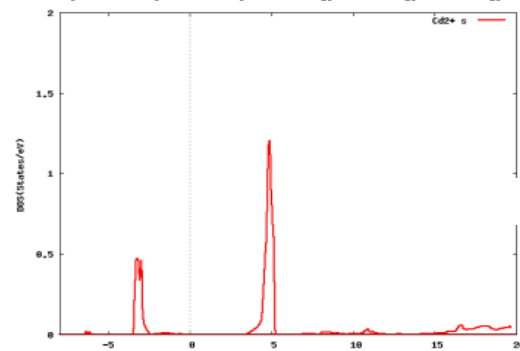
شکل ۳: نوارهای انرژی اربیتال های (الف): d اتم کادمیوم (ب) p اتم کادمیوم (ج) P اتم کلر شکل ۴: چگالی حالت های کل



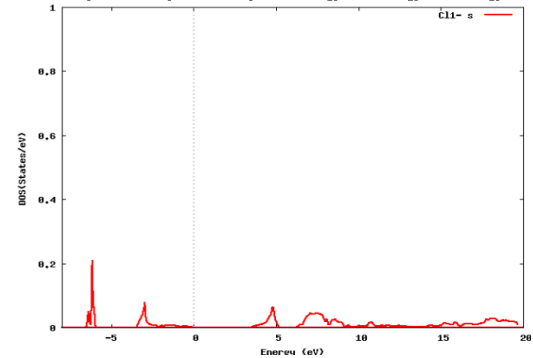
(ب)



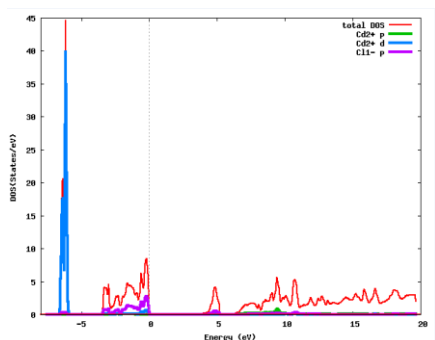
(الف)



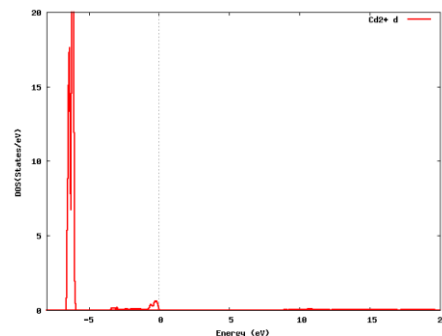
(د)



(ج)



(خ)

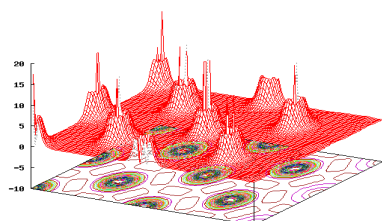


(ه)

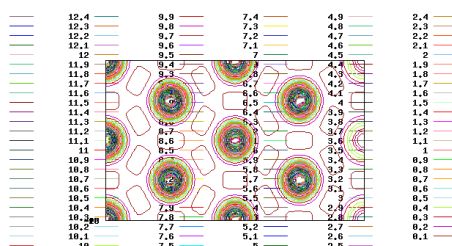
شکل ۵: چگالی حالت های جزئی اربیتال های الف: P کرب : P کادمیوم ج: S کرب د: S کادمیوم ه: d کادمیوم (خ): چگالی حالت های جزئی در یک نمودار

ب: چگالی ابرالکترونی

چگالی ابرالکترونی همان توزیع ابر الکترونی را بیان می کند و هرکجا که تراکم بیشتر باشد پیوند ها قوی تر و هرچه تراکم کمتر باشد مشارکت کمتر است. چگالی ابر الکترونی در فضای حقیقی و برای دو صفحه (۱۲۱) و (۱۱۱) در شکل های (۶) و (۷) در دو سه بعد نشان داده شده است. توزیع بار در اطراف اتم Cl پیش بینی می کند که پیوند آن با Cd از نوع کووالانسی می باشد.

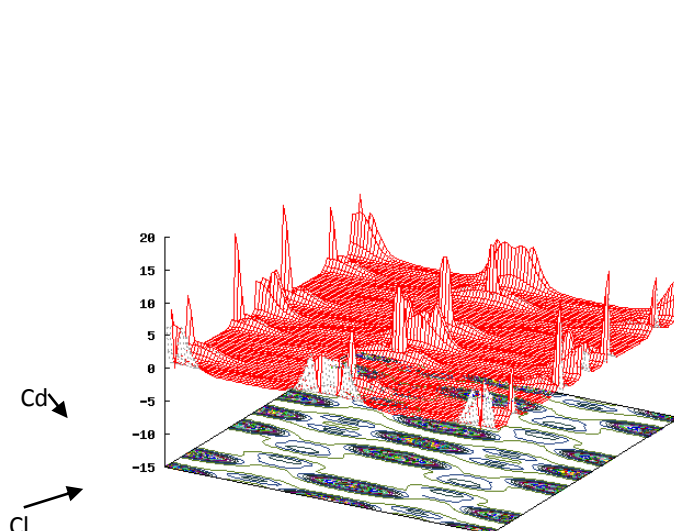


(ب)

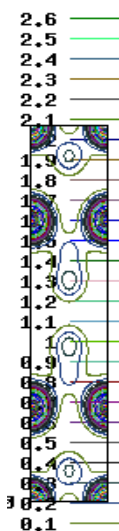


(الف)

شکل ۶: چگالی بار الکترونی CdCl₂ در صفحه (۱۱۱) الف : در دو سه بعد همراه با مشارکت ب: در سه بعد



(ب)



(الف)

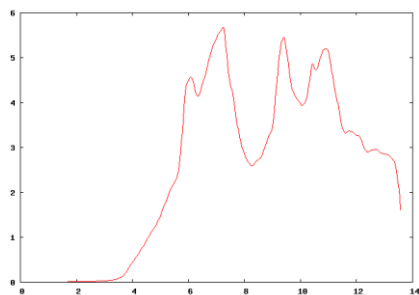
شکل ۷: چگالی بار الکترونی CdCl₂ در صفحه (۱۲۱) الف : در دو سه بعد همراه با مشارکت ب: در سه بعد

ج: خواص اپتیکی

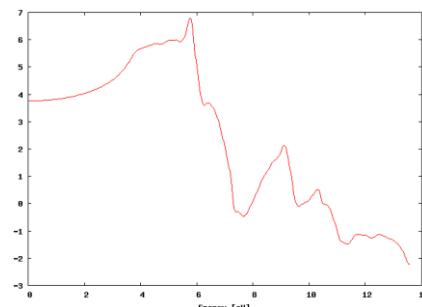
تابع دی الکتریک:

تابع دی الکتریک برای توصیف پاسخ بلور به میدان الکتریکی بکار برده می شود. در دهه اخیر، طیف نمائی اپتیکی به عنوان مهمترین وسیله تجربی برای تعیین ساختار نواری گسترش یافته است. توابع اپتیکی بین نواری با استفاده از روش FP-LAPW در شکل های (۸) و (۹) نشان داده است. مقدار ضریب شکست از رابطه (۱) بدست می آید. [۱۵]

$$n_{\alpha\alpha}(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon_{\alpha\alpha}(\omega) + \text{Re} \varepsilon_{\alpha\alpha}(\omega)|}{2}}$$



شکل ۹: رسانندگی اپتیکی سهم حقیقی



شکل ۸: سهم حقیقی تابع دی الکتریک

(۱)

نتایج این محاسبه، مقدار حقیقی تابع دی الکتریک در انرژی صفر را برابر با $\frac{3}{8}$ می دهد. در جدول (۳) این مقدار با نتایج تجربی مقایسه شده است. جذر این تابع دی الکتریک استاتیک، ضریب شکست استاتیک CdCl_2 است.

$$n = \sqrt{\text{Re} \varepsilon(0)} = \sqrt{3.8} = 1.95 \quad (۲)$$

در شکل (۸) تابع دی الکتریک حقیقی ε_1 در راستای x نشان داده شده است. فرکانس پلاسمایی در راستای x برابر $\frac{6}{\text{eV}}$ می باشد. مقادیر تابع دی الکتریک در راستای x در انرژی 0 eV برابر با $\frac{3}{8}$ است که توافق خوبی با مقدار $\frac{3}{3}$ دارد.

جدول ۳: ثابت دی الکتریک استاتیک و ضریب شکست CdCl_2 و مقایسه با نتایج دیگران

روش	GGA	تجربی [۱۶]
$\varepsilon(0)$	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{3}$
n	$\frac{1}{95}$	$\frac{1}{81}$
در صداختلاف با مقدار تجربی	۷٪	-

تعداد گذارها از نمودارهای چگالی حالت های مشترک و رسانندگی اپتیکی حقیقی محاسبه می شوند. برای الکترون های آزاد انرژی پلاسمون را می توان با در نظر گرفتن الکترون های ظرفیت $4d^{10}, 5s^2$ اتم کادمیوم و $3p^5$ اتم کلر مطابق رابطه زیر محاسبه نمود: [۱۷]

(۳)

$$\hbar \omega_p = \hbar \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}}$$

مقدار $\hbar \omega_p$ بدست آمده در این کاروبرای الکترون های آزاد در جدول (۴) آورده شده است.

جدول ۴: انرژی پلاسمون $\hbar \omega_p$ کادمیوم کلراید از تابع اتلاف انرژی محاسبه شده با این روش والکترون آزاد

روش ها	انرژی پلاسمون
کار حاضر	$\frac{12}{5}$
الکترون آزاد	۱۶

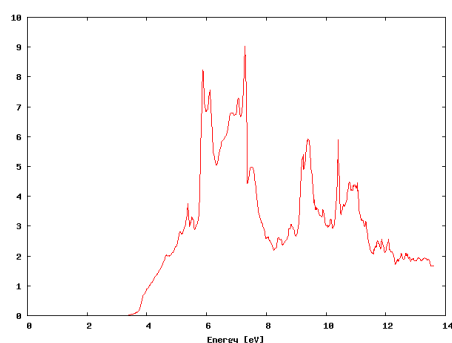
تابع اتلاف انرژی

طیف اتلاف انرژی الکترون محاسبه شده در شکل (۱۰) آورده شده است، همانطور که در شکل دیده می شود اتلاف انرژی الکترون از انرژی های در حدود 2 eV شروع و در انرژی 13 eV بیشترین مقدار را دارد که در واقع همان انرژی مربوط به پلاسمون های حجمی است و در انرژی های بالاتر 13 eV اتلاف به صفر می رسد. اولین قله که در انرژی 8 eV دیده می شود مربوط به اتلاف انرژی از گذار ارییتال های d اتم کادمیوم می باشد. در انرژی هایی که تابع اتلاف انرژی بیشینه است، شدت انتقال بین نواری کمینه است و برعکس. یعنی در انرژی 13 eV که بیشترین اتلاف انرژی وجود دارد، شدت انتقال بین نواری صفر است. در انرژی های پایین که اتلاف انرژی کم است شدت انتقال

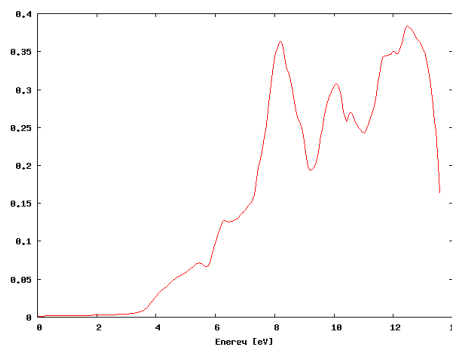
انرژی بین نواری بیشینه است. رابطه زیر ارتباط بین تابع دی الکتریک و تابع اتلاف انرژی را بیان می کند و بیانگر این است که تابع اتلاف انرژی با قسمت موهومی تابع دی الکتریک رابطه معکوس دارد. [۱۵]

$$L_{aa}(\omega) = -\text{Im}\left(\frac{1}{\epsilon_{aa}}\right) \quad (4)$$

در محدوده ای که ثابت دی الکتریک دارای قله است بدان معنا است که انرژی ترازها مانع عبور امواج الکترومغناطیس و در عوض جذب آن می شوند و به فوتون تبدیل می گردد و انرژی لایه ای بیشتری از خود نشان می دهد. یعنی اگر انرژی فوتون تابشی از گاف ماده ای کمتر باشد ماده شفاف عمل می کند و فوتون هایی که دارای انرژی برابر گاف ماده باشند جذب و ماده به صورت کدر عمل میکند.



شکل ۱۱: چگالی حالت های مشترک



شکل ۱۰: نمودار اتلاف انرژی الکترون

در تابع اتلاف علاوه بر قله هائی که فرکانس پلاسمایی را نشان می دهند قله های دیگر بیانگر گذار بین نواری می باشند و متناظر با تغییر علامت انحنا نمودار تابع دی الکتریک می باشند و با توجه به این که اربیتال های d اتم کادمیوم در ته نوار ظرفیت هستند لذا در انرژی های پایین مشارکت آن ها در پلاسمون های حجمی ناچیز است. شدت انتقال بین نواری احتمال انتقال یک الکترون با انرژی E از نوار ظرفیت پر به نوار ظرفیت هدایت خالی است و با تابع دی الکتریک رابطه مستقیم دارد. در شکل (۱۰) مشاهده می شود که در انرژی های کمتر از گاف نواری، $3/3 \text{ eV}$ ، احتمال انتقال صفر است و برای الکترون های با انرژی حدود 8 eV بیشترین انتقال وجود دارد. در انرژی 6 eV بیشینه احتمال دیگری مشاهده می کنیم که کمتر از قبلی است. در انرژی های بالاتر از 14 eV این احتمال به صفر می رسد چون در انرژی های بالاتر از 14 eV چگالی حالت ها به سمت صفر میل می کند.

نتیجه گیری

محاسبات با استفاده از روش FP-LAPW انجام شده است. نتایج نشان می دهد که در انرژی 13 eV بیشترین شدت انتقال بین نواری وجود دارد. ضریب شکست استاتیک $1/95$ محاسبه شد که توافق خوبی با نتایج تجربی دیگران دارد. هم چنین یک گاف نواری $3/3$ در منطقه بریلوئن نشان می دهد که نتایج بدست آمده سازگاری خوبی با دیگر نتایج دارد.

منابع و مراجع

- [1] Ann Arbor, Handbook of Chemistry and Physics, 71st edition, CRC Press, Michigan,(1990)
- [2] T. Tamaki and A. Ito, Mossbauer studies of Ferrous Ions in Metal Dichloride, Natrual Science Peport, Ochannomizu University, Vol. 28, No.2,(1977)
- [3] W. Freyland, Otfried. Madelung, semiconductor physics of non-tetra hedrally bonded elements and binary compound, ISBN.978-3-3540-64583-2
- [4] G. Bruni and A. Ferrai, Ibid .4, (1926)
- [5] L. Pauling, On the crystal structure of the chlorides of certain bivalent elements, California Institute of technology, Vol.15 (1926)
- [6] H.D. Megaw, Crystal Structure, W.B. Saunders, philadelphic, p94, (1973)
- [7] R. W. G. Wykoff, Crystal Structure, Vol.1, Interscience publishers, New York, (1963) [8] E. Yu Tonkov, Handbook of High pressure Transformations, Gordon and Breach science published S.A Vol.1 P. 232, (1988)
- [9] E. Bacaksiz, M. Altunbas, S. Yilmaz, M. Tomakin and M. Parlak, Effect of CdCl₂ treatment on properties of CdTe thin films grown by eVaporation at low sub trute temperate, Cystal. Res Technol 42, No 9, P890 – 894 (2007)
- [10] A. Rakhshani, B. Pradeep and H.A. Ramazaniyan, the Effect of CdCl₂ Annealing on Optoelectronic Properties CSD-Grow CdS films, Faculty of Science, P.O. Box5969, Safat 13060
- [11] N.N. Greenwood, A. Eranshaw, Chemistry of the Elements, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, (1997)
- [12] Blaha, P. Schwarz, K. WIEN2K. Vienna University of technology, Austria (2006)
- [13] Kohn. W, Sham, L.J, Phys ReV. A, 46, 1002 (1934)
- [14] Perdew J.P. and Wang Yue, Phy. ReV, B33, 8800, (1986)
- [۱۵] صالحی حمدا... خواص اپتیکی و ساختار نوار انرژی سرامیک PbTiO₃ در فاز تتراگونال به روش امواج تخت بهبود یافته خطی، مجله پژوهش فیزیک ایران شماره ۴ (۱۳۸۵)
- [16] Weast, R.C. ed. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, CleVeland, (1975)
- [17] Kittle. C 1996 Introduction to Solid State Physics 7th (New York: Wiley)