

بررسی خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی سولفیداسترانسیوم با استفاده از روش شبه پتانسیل

حمداله صالحی*، بهاره توکلی‌نژاد؛

دانشگاه شهید چمران اهواز، گروه فیزیک

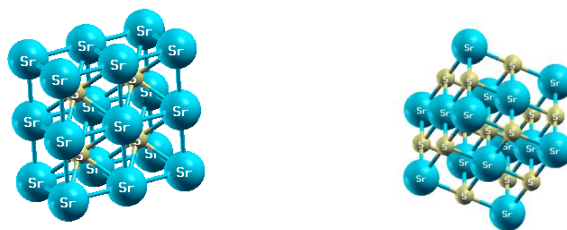
دریافت ۹۲/۵/۶ پذیرش ۹۴/۴/۸

چکیده

در این مقاله خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی سولفید استرانسیوم در فاز کلرید سدیم بررسی می‌شود. محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از نرم‌افزار Abinit انجام شده است. در این مقاله از شبه پتانسیل بقانرم Teter استفاده شده است. تابع دی‌الکتریک برای تابش تا حدود ۳۰ eV محاسبه شده است. گاف نواری به دست آمده در راستای $(\Gamma-X)$ ۲٫۲۸۵ الکترون ولت است که با دیگر داده‌های محاسباتی سازگاری خوبی دارد. **واژه‌های کلیدی:** چگالی حالت‌ها، چگالی ابرالکترونی، شبه پتانسیل، نظریه تابعی چگالی، سولفیداسترانسیوم

مقدمه

سولفیداسترانسیوم (SrS) که از ترکیبات گروه II-VI است، به صورت پودر سفید یا خاکستری رنگی است که تا اندازه‌ای در آب حل می‌شود و در هوای مرطوب به مقدار کمی گاز H_2S آزاد می‌کند. این ماده با اسیدها به شدت واکنش می‌دهد و در نتیجه گاز سولفید آزاد می‌شود [۱]. سولفید استرانسیوم کاربردهای مهمی از نظر تکنولوژیکی، از جمله فسفر اشعه کاتدی بازده زیاد و لایه الکترولومینسانس LED، دارد و آلیاژ آن می‌تواند به عنوان وسایل فوتوولتاییک استفاده شود [۴]، [۲]. آزمایش‌های پراش اشعه X نشان می‌دهد که سولفید استرانسیوم در شرایط معمولی نیم‌رسانایی با گاف نواری پهن است. دارای پیوندهای یونی است و ساختار مکعبی (NaCl) با گروه فضایی $(Fm3m)$ دارد، که در شکل (الف) نشان داده شده است [۵]، [۶]. سولفیداسترانسیوم ترکیب یونی پوسته بسته مهم است که در دمای معمولی در ساختار $(B1)$ بلوری می‌شود، این ماده کاربردهای مهمی مانند الکترولومینسانس و وسایل اپتیکی-مغناطیسی دارد. بنابراین تحقیقات گسترده‌ای از نظر تجربی [۷] و تعدادی هم تئوری [۱۳]، [۸] روی این ماده انجام شده است. با افزایش فشار، این ترکیبات یک گذار فاز به ساختار $(B2)$ CsCl شکل (ب) انجام می‌دهند. در این مقاله، پارامترهای ساختاری؛ ساختار نوارهای انرژی و ویژگی‌های اپتیکی سولفید استرانسیوم در ساختار $B1$ با استفاده از نظریه تابعی چگالی و نرم‌افزار ABINIT بررسی می‌شود.



شکل ۱. الف) ساختار NaCl سولفید استرانسیوم، ب) ساختار CsCl سولفید استرانسیوم

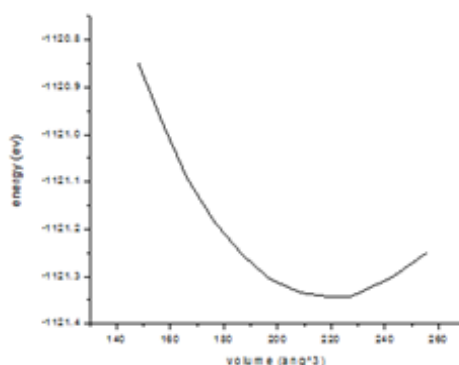
روش محاسباتی

محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT)، با استفاده از روش شبه‌پتانسیل امواج تخت و با کد محاسباتی ABINIT انجام شده است [۶]. برای محاسبه از پتانسیل تبدیلی هم‌بستگی Teter Pade استفاده شده است [۱۴]. در این روش از شبه‌پتانسیل بقانرم استفاده شده است. در این شبه‌پتانسیل، اربیتال‌های $4s$, $4p$, $4d$, $5s$ استرانسیوم و اربیتال‌های $3s$, $3p$ سولفور را به‌عنوان اربیتال‌های ظرفیت استفاده شده است. برای به‌دست آوردن ساختار نواری محاسبات به‌ازای ۴۰ نقطه خاص برای شبکه مונخورست $12 \times 12 \times 12$ و با انرژی قطع ۷۰ ری‌دبرگ انجام شده است.

نتایج و بحث

۱- پارامترهای ساختاری

به‌منظور محاسبه ویژگی حالت پایه SrS، انرژی‌های کل برای حجم‌های مختلف حول حجم تعادلی V_0 وردش داده می‌شود. انرژی‌های کلی محاسبه شده با معادله حالت مورناگان برای مشخص کردن خصوصیات حالت پایه مانند ثابت شبکه تعادلی a_0 ، مدول بالک B ، برازش داده می‌شوند که یکی از این نمودارها برای این ترکیب در فاز B1 در شکل ۲ نشان داده شده است. پارامترهای تعادلی محاسبه شده (B, a_0) برای ساختار B1 همراه با نتایج دیگران در جدول ۱ آورده شده‌اند. ثابت‌های شبکه محاسبه شده ما کمی بزرگ‌تر (کم‌تر) از کارهای نظری و تجربی دیگران هستند. این به‌واسطه تقریب LDA (GGA) است.



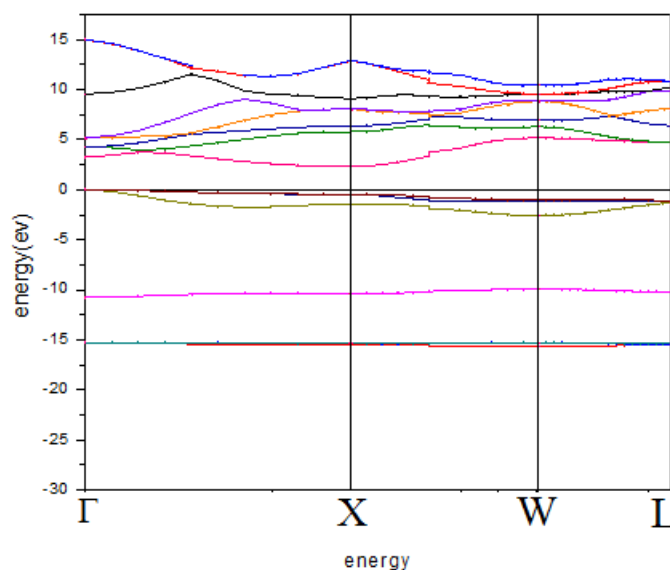
شکل ۲. نمودار انرژی کل بر حسب حجم

۲- ساختار نواری

ساختار نواری محاسبه شده برای فاز B1 در راستای خطوط تقارنی در شکل ۳ آمده است. ساختار نواری در غیاب برهم کنشی اسپین اربیتال در بالای نوار ظرفیت، دارای تبهگنی سه گانه است. حالت های ۴p استرانسیم حدود $15/3 \text{ (eV)}$ در ته نوار ظرفیت ظاهر می شود. نوار بعدی متعلق به حالت S سولفید است. بدین ترتیب نوار S در $10/78 \text{ (eV)}$ ته نوار ظرفیت قرار گرفته است.

جدول ۱. پارامترهای ساختاری محاسبه شده در پژوهش حاضر و مقایسه با دیگر نتایج

کمیت های محاسبه شده	پژوهش حاضر	پژوهش حاضر	تحقیق دیگران	تحقیق دیگران
	LDA	GGA	تجربی [۷]	نظری [۱۵،۹]
$a_0 (\text{\AA})$	۶/۰۳۲	۵/۸۲۱	۶/۰۲۴	۵/۷۷۰ ± ۶/۰۷۶
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰/۱۳	۳/۳۷	۰	۴/۲ ± ۰/۸۶
$V_0 (\text{\AA})^3$	۲۱۹/۲	۱۹۷/۲	۲۲۴/۳	۱۹۲ ± ۲۱۸/۶
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰/۲۷	۹/۷۹	۰	۱۲/۲ ± ۲/۶
$B (\text{GPa})$	۳۷/۵	۲۰/۴	۵۸	۴۷ ± ۶۲
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۳۵	۶۴	۰	۱۸ ± ۶/۸



شکل ۳. ساختار نواری سولفید استرانسیوم در فاز B1

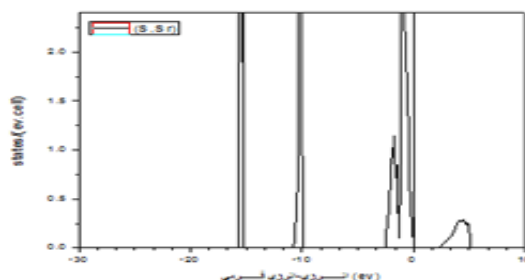
در ساختار B1 و در شرایط معمولی گاف غیرمستقیم است، بدین صورت که بالای نوار ظرفیت p سولفید در Γ و ته نوار رسانش ۴d در X قرار گرفته است. مقادیر گاف نواری محاسبه شده همراه با نتایج دیگران در جدول ۲ آورده شده و با نتایج تئوری و تجربی دیگران مقایسه شده است. علت اختلاف با مقادیر تجربی می تواند ناشی از محدودیت های تقریب LDA در پتانسیل هم بستگی تبادلی در محاسبات ساختار نواری باشد. دو رهیافت برای تصحیح این مشکل وجود دارد که عبارتند از: رهیافت با تولید انرژی خود برهم کنش [۱۵] و رهیافت دیگر به کار بردن پتانسیل تبادلی هم بستگی کامل غیرموضعی Langreth-Mehl-Hu [۱۶] است.

جدول ۲: گاف انرژی محاسبه شده در کار حاضر و کار دیگران

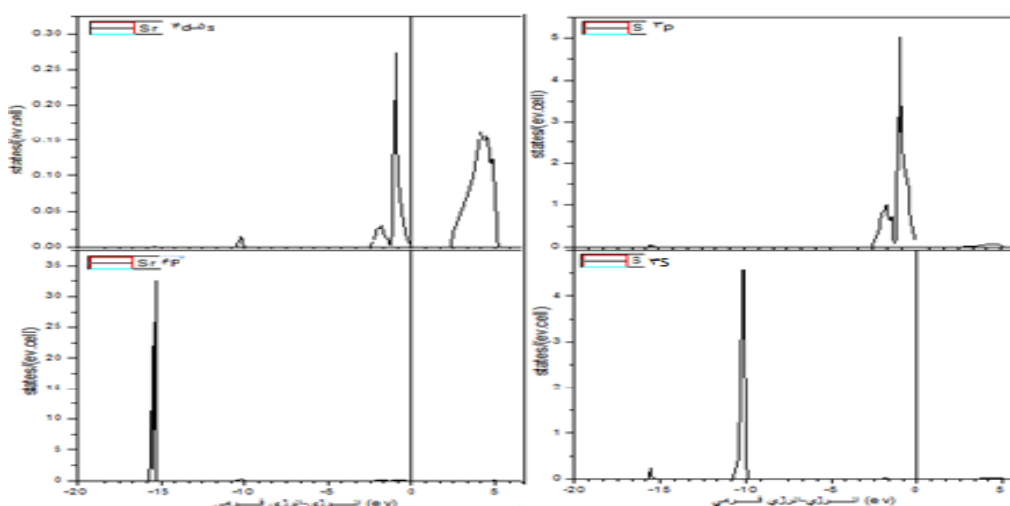
	گاف انرژی				
	گاف نواری مستقیم			گاف نواری غیرمستقیم	
	$\Gamma - \Gamma$	X- X	L- L	$\Gamma-X$	$\Gamma-L$
کار انجام شده	۳,۲۷	۲,۷۶	۶,۲۴	۲,۲۸۵	۵,۱۴۷
^{۱۵} TB LMTO-LDA	۳,۵۸	۲,۵۸	۷,۳۹	۲,۵۶۶	۶,۱۱۶
^{۱۶} LAPW-LDA	۳,۵۱	۲,۷۸	~۵,۰	۲,۲۹۸	۲,۵۸
^{۱۷} H-F	۶,۸۳	۸,۸۸	۱۰,۰۳	۷,۵۰	۸,۵۲
تجربی ۵	۵,۳۲۱	۴,۷۶۱	-	۴,۳۲	-

۳- چگالی حالت‌ها

چگالی حالت‌ها بیان‌گر توزیع الکترون‌ها در طیف انرژی است. در شکل ۴ چگالی حالت‌های کلی ترکیب نشان داده شده است. انرژی فرمی به‌عنوان صفر مبدأ در نظر گرفته می‌شود. بدین ترتیب در فاصله انرژی گاف هیچ حالتی دیده نمی‌شود. قله قرار گرفته زیر تراز فرمی، متعلق به اربیتال p سولفید و پیکی که درست در بالای انرژی فرمی قرار گرفته هیبریدی از نوار ۵s و ۴d استرانیوم است. در شکل‌های ۵ و ۶ به ترتیب سهم چگالی جزئی مربوط به اربیتال‌های ۳s و ۳p سولفید و چگالی مربوط به اربیتال‌های ۵s و ۴d و ۴p استرانیوم نشان داده شده است.



شکل ۴. چگالی حالت‌های کلی به دست آمده در حجم تعادلی برای SrS

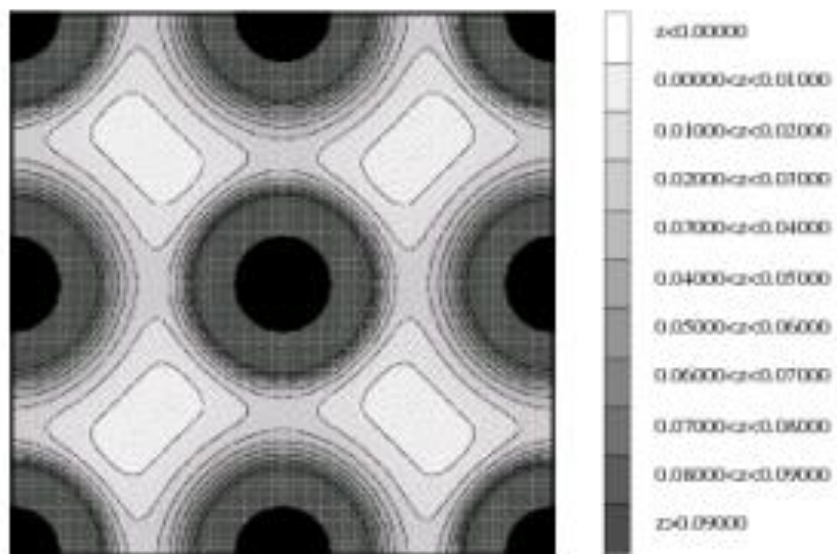


شکل ۵: چگالی حالت‌های جزئی S (اربیتال ۳s و ۳p) شکل ۶: چگالی حالت‌های جزئی Sr (اربیتال ۴p و ۴d و ۵s)

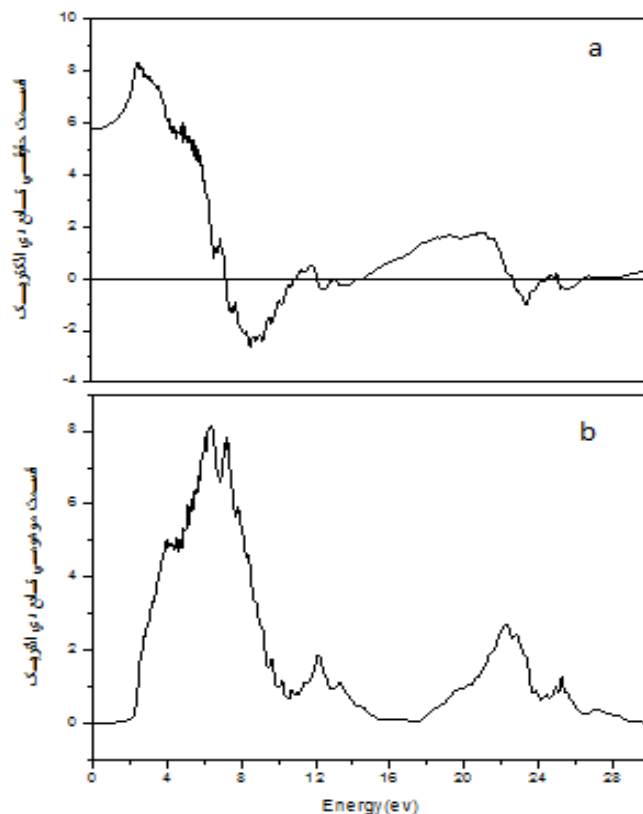
در شکل (۶) چگالی بار ظرفیت برای سولفید استرانسیوم نشان داده شده است. تفاوت الکترونگاتیوی بین استرانسیوم و سولفور تفاوت انتقال بار و پیوند یونی بین آن‌ها را نشان می‌دهد. تراکم زیاد الکترون بین دو اتم نشان دهنده قوی بودن پیوند بین آن‌هاست.

۴- خصوصیات اپتیکی

خصوصیات اپتیکی ساختار (B1) محاسبه شده است. تابع دی‌الکتریک $\epsilon(\omega)$ ، پاسخ خطی سیستم به تابش الکترومغناطیس را است و رفتار انتشاری نور در ماده را کنترل می‌کند. در اینجا $\epsilon(\omega)$ به برهم‌کنش فوتون‌ها با الکترون‌ها را مربوط است. قسمت $\epsilon_2(\omega)$ با محاسبه عناصر ماتریسی اندازه حرکت بین توابع موج اشغال شده و نشده با استفاده از قوانین انتخابی داده می‌شود. قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک $\epsilon_1(\omega)$ با استفاده از روش کرامرزکرونیگ از $\epsilon_2(\omega)$ به دست می‌آید. همه خصوصیات اپتیکی دیگر مانند ضریب جذب، بازتابندگی و تابع اتلاف می‌تواند از $\epsilon_1(\omega)$ و $\epsilon_2(\omega)$ به دست آید. توابع $\epsilon_1(\omega)$ و $\epsilon_2(\omega)$ محاسبه شده SrS در فاز (B1) در شکل ۷ داده شده است. قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک در شکل (۷الف) نشان داده شده است. می‌توان ساختار این منحنی بر حسب انرژی را به سه ناحیه تقسیم کرد: از ۰ تا ۱۰ (eV)، ۱۰ تا ۲۰ (eV) و از ۲۰ تا ۳۰ (eV). شروع جذب از حدود ۲/۲۸ (eV) شروع می‌شود که با گاف به دست آمده منطبق است و اولین قله ماکزیمم در حدود ۶/۳۷ (eV) قرار دارد.



شکل ۶: چگالی بار الکترونی سولفید استرانسیوم



شکل ۷: قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک

اولین قله به علت گذار بین حالت‌های $Sr\ 4d$ و $S\ 3p$ رخ می‌دهد. گذار بین حالت‌های $Sr\ 4d$ و $S\ 3s$ باعث به وجود آمدن قله‌های کوچک‌تری در محدوده انرژی ۱۰-۲۰ (eV) می‌شود در حالی که قله‌های برجسته‌تری در محدوده انرژی ۲۰-۳۰ (eV) به نظر می‌رسد نتیجه‌ای از گذار بین حالت‌های $Sr\ 4d$ و $S\ 3p$ باشد. کانکو و دیگران [۱۸] طیف بازتابی کالکونیدهای فلزهای قلیایی خاکی از جمله SrS را در ناحیه تابشی ۴-۴۰ (eV) اندازه گرفته‌اند. از طیف بازتابی مشاهده شده قسمت موهومی تابع دی الکتریک با استفاده از تبدیل کرامرز کرونیگ به دست آمده و در شکل (۷ب) [۱۸] نشان داده شده است. مقایسه طیف محاسبه شده با طیف تجربی نتایج مشابهی را نشان می‌دهد. قسمت حقیقی تابع دی الکتریک $\epsilon_1(\omega)$ در شکل (۷الف) نشان داده شده است. قله اصلی در ۲/۳۷ (eV) قرار دارد و سپس نمودار یک کاهش نسبتاً تیز بین ۴/۸ و ۷/۵ (eV) دارد سپس منفی شده و در انرژی‌های بیش‌تر یک حداقل در حول انرژی ۲۳/۳۵ (eV) به وجود می‌آید. مهم‌ترین مقدار $\epsilon_1(\omega)$ حد فرکانس صفر $\epsilon_1(0)$ است که قسمت الکترونی ثابت دی الکتریک استاتیک است و به مقدار زیاد به گاف نواری بستگی دارد. ثابت دی الکتریک استاتیک محاسبه شده برای SrS ۵/۷۵ به دست آمده است.

نتیجه‌گیری

محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل و در چارچوب نظریه تابعی چگالی با نرم‌افزار Abinit انجام شده است. ساختار نوارهای انرژی سولفید استرانسیوم در فاز B1 با استفاده از روش شبه پتانسیل محاسبه شده است. مقادیر گاف

نواری محاسبه شده در راستای خطوط تقارنی ($\Gamma-X$) ۲/۲۸۵ الکترون ولت به دست آمد که کم تر از مقدار تجربی بوده است اما با دیگر روش های محاسباتی سازگاری خوبی دارد. اختلاف با نتایج تجربی می تواند به دلیل خطای پتانسیل تبدیلی هم بستگی در تقریب چگالی موضعی باشد. توافق منطقی بین رفتار قسمت موهومی ثابت دی الکتریک تجربی و آن چه که محاسبه شده است، وجود دارد.

منابع

1. Wyckoff R. W. G., in Crystal Structures, Wiley and Sons, New York (1963).
2. Pandey R., Sivaraman S., Spectroscopic properties of defects in alkaline-earth sulfides, J. Phys. Chem. Solids 52 (1991) 211.
3. Nakanishi Y., Ito T., Hatanaka Y., Shimaoka G., Preparation and luminescent properties of SrSe: Ce thin films, Appl. Surf. Sci. 66 (1992) 515.
4. Asano S. and Yamashita N., Effect of hyperfine interaction on the luminescence of Pb^{2+} and Bi^{3+} centers in alkaline-earth chalcogenides, Phys. Lett. A 96 (1983) 375.
5. Syassen K., Pressure-Induced Structural Transition in SrS, Phys. Stat. Sol. A 91 (1985) 11.
6. Gonze X., Beuken J. M., Caracas R., Detraux F., Fuchs M., Rignanese G. M., Sindic L., Verstraete M., Zerah G., Jollet F., Torrent M., Roy A., Mikami M., Ghosez Ph., Raty J. Y., Allan D. C., Comput. Mater. Sci. 25 (2002) 478.
7. Syassen K. and Christensen N. E., Wizen H., Fischer K., and Evers J., Phys. Rev. B 35 (1987) 4052.
8. Cortona P., Villafiorita Monteleone A., and Becker P., Int. J. Quantum. Chem. 56 (1995) 831.
9. Khenata R., Baltache H., R´erat M., et al., Physica B 339 (2003) 208.
10. Rached D., Rabah M., Benkhetto N., Soudini B., and Abid H., Phys. Stat. Sol. (b) 241 (2004) 2529.
11. Pandey R., Jaffe J. E., and Barry Kunz A., Phys. Rev. B 43 (1991) 9228.
12. Stepanyuk V. S., et al., Phys. Stat. Sol. (b) 155 (1989) 215.
13. Ching W. Y., Gan F., and M Z. Huang, Phys. Rev. B 52 (1995) 1595.
14. Goedecker S., Teter M., Huetter J., Separable dual-space Gaussian pseudopotentials Phys. Rev. B 54 (1996) 1703.

15. Shameem Banu I. B., Rajagopalan M., Palanivel B., Kalpana G., Shenbagaraman and P.; "Structural and Electronic Properties of SrS, SrSe and SrTe Under Pressure"; Journal of Low Temperature Physics, Vol. 112 (1998) 211.
16. Chaturvedi S. D., Sharma S. B., Paliwal P., and Kumar M.; "Analysis of Crystal Binding and Structural Phase Transition in Alkaline-Earth and Alkali Chalcogenides"; Physica Status Sol. (b) 156 (1989) 171.
17. Pantelides S. T., "Universal valence bands for rocksalt-type compounds and their connection with those of tetrahedral crystals"; Physical Review B 11, (1975) 5082.
18. Kaneko Y., Morimoto K., Koda T., J. Phys. Soc. Japan 52 (1983) 4385; G.A. Saum, E.B. Hensley, Phys. Rev. 113 (1959) 1019.