بررسی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی، اپتیکی و مکانیکی سولفید استرانسیوم با استفاده از روش شبه پتانسیل

حمداله صالحی*، بهاره توکلی‌نژاد؛ دانشگاه شهید چمران، گروه فیزیک، اهواز

چکیده

در این مقاله خواص ساختاری، الکترونی، اپتیکی و کشسانی سولفید استرانسیوم در فاز کلریدسدیم بررسی شده است. محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل بارپایسته در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی و با استفاده از نرم‌افزار ابی‌بی‌نیت[1] صورت گرفته است. تابع دی‌الکتریک برای تابش تا حدود ۴۰ الکترون ولت محاسبه شده است. گاف نواری به‌دست آمده درراستای (Γ-X) ۲/۴۹۳۳ الکترون ولت است که با دیگر داده‌های موجود سازگاری خوبی دارد.

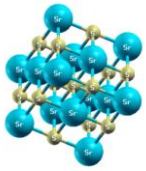
مقدمه

سولفیداسترانسیوم (SrS) که از ترکیبات گروه II-VI است، به‌صورت پودر سفید یا خاکستری رنگی است که تا اندازه‌ای در آب حل و در هوای مرطوب به‌مقدار کمی گاز H_2S آزاد می‌کند. این ماده با اسیدها به‌شدت واکنش می‌دهد و در نتیجه گاز سولفید آزاد می‌شود [۱]. سولفید استرانسیوم کاربردهای مهمی از نظر تکنولوژیکی، از جمله فسفر اشعهٔ کاتدی بازده بالا و لایهٔ الکترولومینسانس LED، دارد وآلیاژ آن می‌تواند به‌عنوان وسایل فوتوولتاییک استفاده شود [۲]، [۳]، [۴]. آزمایش‌های پراش اشعهٔ X نشان می‌دهد که سولفید استرانسیوم درشرایط معمولی یک نیم رسانا با گاف نواری پهن است، دارای پیوندهای یونی است و ساختار مکعبی (NaCl) با گروه فضایی (FM^3m) دارد، که در شکل ۱ الف نشان داده شده است [۵]، [۶]. سولفیداسترانسیوم ترکیبی یونی پوسته بسته مهم است که در دمای معمولی در ساختار (B۱) متبلور می‌شود، این ماده کاربردهای مهمی مانند الکترولومینسنت و وسایل اپتیکی-مغناطیسی دارد. بنا بر این تحقیقات گسترده‌ای از نظر تجربی [۷] و تعدادی هم نظری [۸]، [۹]، [۱۰]، [۱۱]، [۱۲]، [۱۳] روی این ماده صورت گرفته است. با افزایش فشار، این ترکیبات یک گذار فاز به ساختار کلریدسزیم (B۲) شکل ۱ ب انجام می‌دهند. در این مقاله، پارامترهای ساختاری؛ ساختار نوارهای انرژی و ویژگی های اپتیکی و مکانیکی سولفید استرانسیوم در ساختار B۱ با استفاده از نظریهٔ تابعی چگالی (DFT) و نرم‌افزار ابی‌بی‌نیت بررسی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: چگالی حالت‌ها، چگالی ابر الکترونی، شبه‌پتانسیل، نظریهٔ تابعی چگالی، سولفید استرانسیوم
دریافت ۹۲/۵/۶ پذیرش ۹۳/۴/۳
*نویسنده مسئول salehi_h@scu.ac.ir

۱. A Binit

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]



شکل۱. الف) ساختار NaCl سولفید استرانسیوم

ب) ساختار CsCl سولفید استرانسیوم

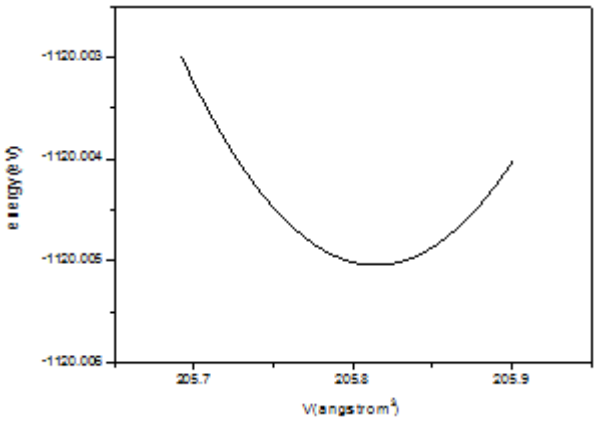
روش محاسباتی

محاسبات درچارچوب *DFT*، با استفاده از روش شبه پتانسیل امواج تخت و با کد محاسباتی ابی‌بی‌نیت انجام شده است [۶]. برای محاسبه از پتانسیل تبادلی همبستگی تیترپید[۱] استفاده شده است [۱۴]. در این روش از شبه پتانسیل بارپایسته استفاده شده است. در این شبه پتانسیل، اربیتال‌های ۵s ,۴d ,۴p ,۴s استرانسیوم واربیتال‌های ۳p ,۳s سولفور را به‌عنوان اربیتال‌های ظرفیت استفاده شده است. برای به‌دست آوردن ساختار نواری محاسبات به‌ازای۴۰ نقطه خاص برای شبکهٔ مونخورست ۱۲×۱۲×۱۲ و با انرژی قطع ۷۰ ریدبرگ انجام شده است.

نتایج و بحث

الف) پارامترهای ساختاری

به‌منظور محاسبهٔ ویژگی حالت پایه *SrS*، انرژی‌های کل برای حجم‌های مختلف حول حجم تعادلی V_0 وردش داده می شود. انرژی‌های کلی محاسبه‌شده با معادلهٔ حالت مورناگان برای مشخص کردن خصوصیات حالت پایه مانند ثابت شبکهٔ تعادلی a_0، مدول حجمی B و مشتق آن B' برازش داده می‌شوند که یکی از این نمودارها برای این ترکیب در فاز B۱ (*NaCl*) درشکل ۲ نشان داده شده‌است. پارامترهای تعادلی محاسبه شده برای ساختار B۱ همراه با نتایج دیگران در جدول ۱ آورده شده‌اند از این جدول مشاهده می‌شود که نتایج به‌دست آمده از روش شبه پتانسیل سازگاری خوبی با دیگر نتایج دارد.



شکل ۲. نمودارانرژی کل بر حسب حجم یاختهٔ قراردادی

۱. Teter Pade

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

جدول ۱. پارامترهای ساختاری محاسبه شده در کار حاضر و مقایسه با نتایج دیگران

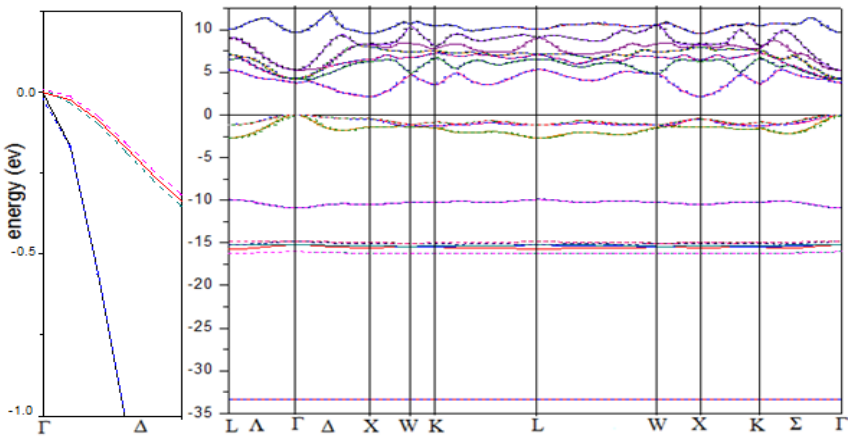
کمیات محاسبه شده	کار حاضر	کار حاضر	کاردیگران	کاردیگران
	LDA	GGA	تجربی [۷]	نظری [۹، ۱۵]
$a_0(A^\circ)$	۵/۹۰۴	۶/۰۶	۶/۰۲۴	۶/۰۷۶ ، ۵/۷۷۰
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۱/۹۷	۰/۵۹	-	۰/۸۶، ۴/۲
$V_0(A^\circ)^3$	۵۱/۴۳۷	۵۵/۶۷۲	۵۴/۶۵	۵۶/۰۸ ،۴۸/۰۲
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۵/۸۱	۱/۸۷	-	۲/۶ ،۱۲/۲
$B(GPa)$	۵۸/۲	۴۵/۲	۵۸	۶۲ ،۴۷
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰/۱۷	۶۴	-	۶/۸ ،۱۸
B'	۴/۴۷	۵/۳۰	-	۴/۱۹
تراکم پذیری $(Kv\times10^{-3}(GPa)^{-1})$	۱۷/۱۸۲	۲۲/۱۲۴	۱۷/۲۴۱	۱۶/۱۲۹،۲۱/۲۷۶
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰/۳۴۲	۲۸/۳۲	-	۶/۴۵،۲۳/۴

ب)ساختار نواری

از ساختار نواری می‌توان اطلاعاتی در مورد ماهیت بلور از لحاظ فلز یا غیرفلز بودن، اندازهٔ گاف انرژی در صورت وجود و نوع آن از لحاظ مستقیم یاغیرمستقیم بودن و خواص دیگر را می‌توان به‌دست آورد. ساختار نواری سولفید استرانسیوم در فاز B۱ در راستای خطوط تقارنی در شکل ۳ نشان داده شده است. در این محاسبات از ۹۲ نقطه خاص استفاده شده است. در این شکل انرژی فرمی به‌عنوان مبدأ مختصات و مقیاس انرژی بر حسب الکترون ولت است. در شکل ۳ خطوط پر برای نشان دادن نوارهای انرژی بدون در نظر گرفتن اثر جفت‌شدگی اسپین- مدار و خطوط نقطه‌چین برای نشان دادن نوارهای انرژی با در نظر گرفتن اثر جفت‌شدگی اسپین-مدار استفاده شده‌اند. چنان‌که در شکل پیداست نوارهای انرژی تراز فرمی را قطع نکرده و دارای یک گاف غیرمستقیم بین نقاط (Γ-X) به اندازهٔ ۲/۴۹ الکترون ولت است. نتایج به‌دست آمده با دیگر نتایج برای مقایسه در جدول ۲ آورده شده است. محاسبات با استفاده از تقریب LDA و GGA انجام شده است. اساساً گاف‌های انرژی در محاسبات اصول اولیه کم‌تر از مقدار واقعی تخمین زده می‌شوند. این جنبه‌ای ذاتی از *DFT* است. به هرحال ساختار نواری الکترونی محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA (LDA) به‌طور کیفی در توافق کامل با نتایج تجربی است، از جمله موارد منطبق ترتیب سطوح انرژی و شکل نوارها است.

گاف انرژی بین بالای نوار ظرفیت سولفور P در (Γ_{15}) و ته نوار رسانش ۴d استرانسیوم در (X_3) قرار دارد. در جدول ۲ مهم‌ترین گاف‌ها در نقاط تقارنی منطقهٔ بریلوئن کاهش یافته نشان داده شده‌اند. آن‌چه در این جدول مشهود است این‌که محاسبات با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته به نتایج تجربی نزدیک‌تر است. مطابقت این نمودار با منحنی چگالی حالت‌های کلی که در شکل ۴ نشان داده شده است، می‌تواند دلیلی بر درستی محاسبات انجام شده است.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]



شکل ۳. سمت راست ساختار نواری سولفید استرانسیوم و سمت چپ قسمتی از ساختار نواری در راستای Γ-x

جدول ۲. گاف نواری ترکیب *SrS* در این کار و مقایسه با دیگر نتایج موجود

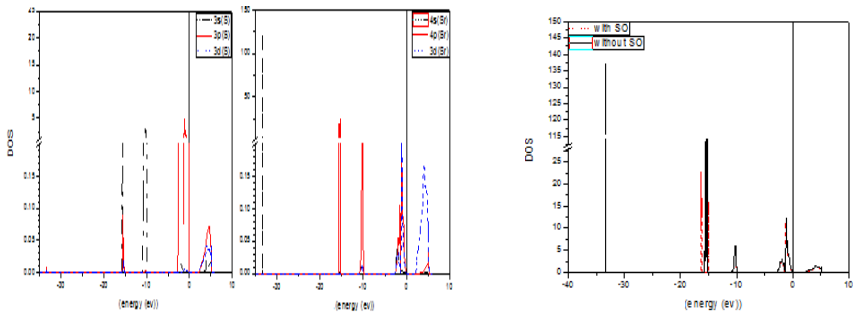
	گاف نواری مستقیم(برحسب الکترون ولت)			گاف نواری غیر مستقیم(برحسب الکترون ولت)		
	Γ -Γ	X-X	L-L	Γ-X	Γ-L	Γ-W
نتایج کارحاضر (LDA)	۳/۶۸۳۶	۲/۶۰	۶/۵۱	۲/۱۵۲۸	۵/۲۹۲۰۳	۴/۷۶۴۵۳
نتایج کارحاضر (GGA)	۳/۵۵	۲/۲۹۱	۶/۳۶	۲/۴۹۳۳	۵/۳۲۳۱۴	۴/۸۶۹۲۵
نتایج کار دیگران	۳/۵۸[۱۲] [۹] ؛ ۳/۵۸ ۳/۵۱[۷]	۲/۵۸[۱۲] ۲/۸۵[۹] ۲/۷۸[۷]	۶/۳۶[۱۲] ۷/۳۹ [۹] ۵/۰۰[۷]	۲/۵۱[۱۲] ۲/۵۶[۹] ۲/۳۰[۷]	۵/۳۴[۱۲] ۶/۱۲[۹] ۲/۵۸[۷]	-
تجربی [۵]	۵/۳۲۱	۴/۷۶۱	-	۴/۳۲	-	-

ج) چگالی حالت‌ها

چگالی حالت‌ها بیان‌گر توزیع الکترون‌ها در طیف انرژی است. در شکل ۴ چگالی حالت‌های کلی ترکیب نشان داده شده است. گسترهٔ انرژی از ۴۰- تا ۱۰ الکترون ولت انتخاب شده است. در قسمت گاف هیچ اربیتالی دیده نمی‌شود و مقدار آن منطبق با مقدار گاف به‌دست آمده از ساختار نواری است. خطوط پر برای نشان دادن چگالی حالت‌ها بدون در نظر گرفتن اثر جفت شدگی اسپین- مدار و خطوط نقطه‌چین برای نشان دادن چگالی حالت‌ها با در نظر گرفتن اثر جفت شدگی اسپین- مدار استفاده شده‌اند. انرژی فرمی به‌عنوان صفر مبدأ انتخاب شده است. چگالی حالت‌های تصویر شده در شکل ۴ ب نشان داده شده است. حالت ۴s استرانسیوم قلهٔ باریک در انرژی حدود ۳۳ الکترون ولت زیر تراز فرمی دارد. این نوار منطبق با پایین‌ترین انرژی در شکل ۳ است. چنان‌که ساختار نواری نشان می‌دهد این نوار تخت است، بنا بر این چگالی حالت مربوط به آن زیاد و در حدود ۱۳۶(State/ev) است. ساختار بعدی ناشی از حالت ۴p استرانسیوم است و در اطراف ۴ تا ۱۵/۶ الکترون‌ولت قرار گرفته است. این حالت منطبق با سه نوار در شکل ۳ است که با هم همپوشانی کرده‌اند. اثر اسپین-مدار در این نوار چشمگیر است. در نقطهٔ Γ تبهگنی دو نوار از سه نوار از بین می‌رود و نوار پایینی تبهگنی دوگانه و نوار بالایی تبهگنی چهارگانه دارد. مقدار شکافتگی در نقطهٔ Γ، ۱/۲ الکترون ولت است. در نقاط دیگر تبهگنی

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

سه نوار ۴p از بین می‌رود و مقدار شکافتگی ناشی از این اثر حدود۱/۱ الکترون ولت است. ساختار بعدی متعلق به‌حالت ۳s سولفور است. این حالت در اطراف ۹/۹ الکترون ولت دارای قله است. این حالت نوار پایین بعدی را در شکل ۳ نشان می‌دهد. پهنای نوار حدود ۱ الکترون ولت است که ناشی از روابط پاشندگی در نقاط Γ و L است. ساختار پهن‌تر که بین۲/۷- الکترون ولت و سطح فرمی قرار گرفته است، مربوط به سه نوار ظرفیت در شکل ۳ است. از چگالی حالت‌های جزئی مشخص می‌شود که درست در زیر سطح فرمی نوارها به‌طور عمده ناشی از حالت ۳p سولفور است. در نبود اثر جفت‌شدگی اسپین- مدار سه نوار در نقطهٔ Γ و دو نوار از سه نوار در نقطهٔX تبهگن هستند. اثر اسپین- مدار تبهگنی دو نوار را در نقطهٔ Γ و در بقیهٔ نقاط تقارنی تبهگنی سه نوار را از بین می‌برد. مقدار شکافتگی در نقطهٔ Γ به‌اندازهٔ ۰/۰۳ الکترون ولت و در نقطهٔX ۰/۰۵ الکترون ولت است. در بالای سطح فرمی نوارها تا حدود ۱۲/۵ الکترون ولت گسترده شده‌اند و به‌طور عمده شامل حالت‌های ۴d استرانسیوم و ۳p و ۳d سولفور است. اثر جفت‌شدگی اسپین - مدار باعث کاهش گاف به اندازهٔ ۲/۱۳ الکترون ولت می‌شود.



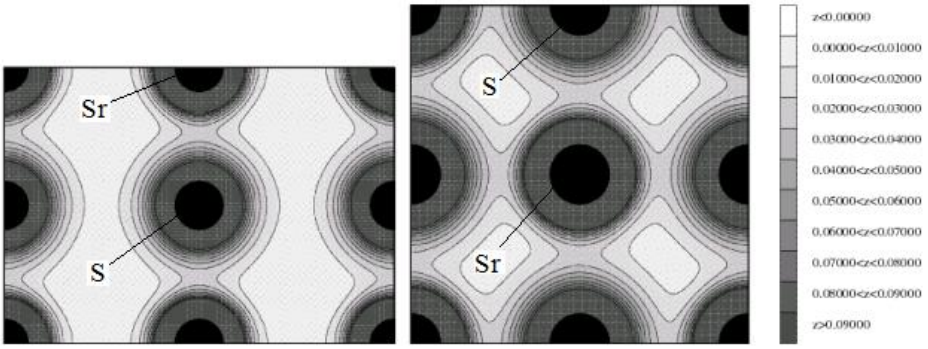
(ب) (الف)

شکل ۴. الف) چگالی حالت‌های کلی (خط پر) بدون در نظر گرفتن جفت شدگی اسپین- مدار و (خط نقطه چین) با در نظر گرفتن اثر اسپین - مدار، ب) چگالی حالت‌های تصویر شده سولفید استرانسیوم در ساختار نمک طعام

د) چگالی ابر الکترونی

چگالی ابر الکترونی در واقع نحوهٔ توزیع بار در اطراف اتم‌ها را نشان می‌دهد. احتمال یافتن الکترون در هر ناحیهٔ معین متناسب با چگالی ابر الکترونی در آن ناحیه است. این احتمال در ناحیه‌ای که ابر الکترونی غلیظتر باشد، بیش‌تر است. با توجه به‌میزان توزیع بار در اطراف اتم‌ها می‌توان نوع پیوند بین آن‌ها را تشخیص داد. تراکم زیاد بین اتم‌ها نشان دهندهٔ قوی بودن پیوند و تراکم کم‌تر الکترون بین دو اتم پیوند ضعیف‌تری را نشان می‌دهد. چگالی ابر الکترونی ترکیب SrS در ساختار $NaCl$ در شکل ۵ نشان داده شده است. خطوط نشان دهندهٔ چگالی ثابت هستند. تغییر چگالی بین دو ناحیه به مقدار $(electron/bohr^{3})$ ۰/۰۱ است. چگالی ابر الکترونی در صفحهٔ ۱۰۰ در شکل ۵ الف و در صفحهٔ ۱۱۰ در شکل ۵ ب رسم شده است. چنان‌که در شکل مشخص است تراکم کمی از ابرالکترونی در بین دو یون Sr و S وجود دارد که ناشی از هیبریدشدگی اربیتال‌های ۴d استرانسیوم و ۳p و ۳d سولفور است. بنا بر این پیوندها علاوه بر خاصیت یونی خاصیت کووالانسی نیز دارند. شعاع یونی S^{-2} کمی بیش‌تر از شعاع یونی Sr^{+2} است.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]



(ب) (الف)

شکل ۵. چگالی ابر الکترونی سولفید استرانسیوم در صفحهٔ (الف) (۱۰۰)، (ب) (۱۱۰)

ر) خصوصیات اپتیکی

از نقطه نظر ماکروسکوپیکی، برهم‌کنش ماده با تابش الکترومغناطیس با معادلات ماکسول داده می‌شود. خصوصیات اپتیکی ماده بر اساس معادلات ماکسول به‌صورت ثابت‌های مشخصهٔ ماده، مانند ثابت دی‌الکتریک، تراوایی مغناطیسی و رسانندگی الکتریکی بیان می‌شوند، (در حقیقت آن‌ها ثابت نیستند زیرا با فرکانس تغییر می‌کنند). از نقطه‌نظر فیزیکی، برای توصیف جامد می‌توان ثابت دی‌الکتریک یا تابع دی‌الکتریک مختلط $\varepsilon(\omega)$ را به‌کار برد. توابع دی‌الکتریک و رسانندگی مهم‌ترین توابع پاسخ در فیزیک حالت جامد هستند زیرا با استفاده از آن‌ها می‌توان خصوصیات اپتیکی ماده، رسانندگی الکتریکی و کاربردهای تکنولوژیکی بسیاری را تعیین کرد. علاوه بر این، طیف اپتیکی شاید گسترده‌ترین وسیله برای بررسی برانگیختگی‌های الکترونی باشد. سایر ویژگی‌های اپتیکی از جمله ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب و... با استفاده از تابع دی‌الکتریک به‌دست می‌آیند.

در پژوهش‌های تجربی معمولاً طیف بازتاب از $\hbar\omega \approx E_g$ تا انرژی‌های بالاتر اندازه‌گیری می‌شود و از روابط کرامرز کرونیگ برای به‌دست آوردن $\varepsilon_1(\omega)$ و یا $\varepsilon_2(\omega)$ یا $n(\omega)$ و $k(\omega)$ از $R(\omega)$ استفاده می‌شود.

تابع دی‌الکتریک

با استفاده از روابط کرامرز کرونیگ، فرم تابع دی‌الکتریک بدین‌صورت بیان می‌شود [۱۵]:

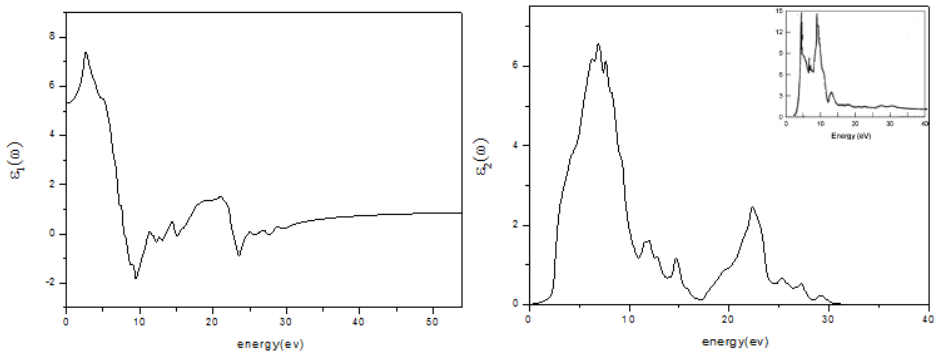
$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} - \frac{e^2}{m_e \Omega}\frac{1}{\omega^2}\sum_i \left[f_i \delta_{\alpha\beta} + \sum_j \frac{f_i - f_j}{\hbar m_e} \frac{\langle \psi_i | p_\alpha | \psi_j \rangle \langle \psi_j | p_\beta | \psi_i \rangle}{E_i - E_j + \omega + i\eta} \right] \qquad (۱)$$

که در آن f_i عدد اشغال و $\eta > 0$ یک ضریب میرایی کوچک است و عناصر ماتریسی مؤلفهٔ اندازه حرکت p، متناسب با گذار بین حالت اولیه و نهایی هستند. سهم تابع دی‌الکتریک را می‌توان ناشی از یک سهم حقیقی و یک سهم موهومی نوشت [۱۵].

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \qquad (۲)$$

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

توابع $\varepsilon_1(\omega)$ و $\varepsilon_2(\omega)$ محاسبه شده SrS در فاز (B۱) در شکل۶ داده شده است. محاسبهٔ پارامترهای اپتیکی در بازهٔ انرژی صفر تا ۵۴ الکترون ولت انجام شده است. برای مشاهدهٔ بهتر قله‌ها در ساختار $\varepsilon_2(\omega)$، بازهٔ انرژی را از صفرتا ۴۰ الکترون ولت قرار دادیم. به‌دلیل آن‌که ساختار مکعبی، هم‌سانگرد است، نتایج برای هر سه راستا یک‌سان است. در بررسی تابع دی‌الکتریک می‌توان سه ناحیه را بر حسب انرژی بررسی کرد: ناحیهٔ اول صفرتا۱۰، ناحیهٔ دوم۲۰-۱۰ و ناحیهٔ سوم ۳۰-۲۰ الکترون ولت. چنان‌که در شکل ۶ ب نشان داده شده است، شروع جذب از حدود۲/۱۵ الکترون ولت شروع می‌شود که با گاف به‌دست آمده منطبق است و اولین قلهٔ در حدود ۶/۲۹ الکترون ولت قرار دارد . در محدودهٔ انرژی‌های کم (۵-۱۷ الکترون ولت) بین نتایج محاسبه شده و نتایج تجربی سازگاری خوبی وجود دارد. با افزایش انرژی سازگاری خوبی برای تصویر کلی طیف وجود دارد اما مکان قله‌ها بر هم منطبق نیست.



شکل ۶. سمت چپ سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک و سمت راست سهم موهومی تابع دی‌الکتریک ترکیب SrS در ساختار کلرید سدیم

اولین قله به‌علت گذار بین حالت‌های Sr ۴d و S ۳p رخ می‌دهد. این قله ناشی از گذار در نقطهٔ تقارنی L از نوار ۸ به ۹ است. گذار بین حالت‌های Sr ۴d و S ۳s باعث بوجود آمدن قله‌های کوچک‌تری در محدودهٔ انرژی۱۰-۲۰ الکترون ولت می‌شود، این قله‌ها که در ۱۱/۵۹ و ۶۹/ الکترون ولت ۱۴قرارگرفته‌اند، به‌ترتیب مربوط به گذار در مسیر تقارنی Δ از نوار ۸ به ۱۵ و گذار در مسیر تقارنی Λ و از نوار ۸ به ۱۶ است. در حالی‌که قله‌های برجسته‌تری در محدودهٔ انرژی ۲۰-۳۰ الکترون ولت وجود دارد که به‌نظر می‌رسد نتیجه‌ای از گذار بین حالت‌های ۴d و ۳p استرانسیوم است. اولین قله در این بازهٔ انرژی که در ۲۲/۳۸ الکترون ولت قرار گرفته است، ناشی از گذار در مسیر تقارنی Δ، از نوار۱-۳ به نوار ۱۲ و در مسیر تقارنی L-W ، W-X از نوار۳-۱ به نوار۱۲-۱۰ است.

نتایج برای سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک $\varepsilon_1(\omega)$ در شکل ۶ ب داده شده است. مکان قله‌های اصلی به این صورت هستند: $\varepsilon_1(\omega)$ قلهٔ اصلی در ۲/۶۹ الکترون ولت دارد، سپس در فاصلهٔ انرژی ۴/۷ و۷/۸ الکترون ولت، با شیب تند کاهش می‌یابد، سپس منفی شده و به کمینه‌ای در۹/۴۷ الکترون ولت می‌رسد و سپس با شیبی آرام به سمت صفر افزایش می‌یابد. کمینهٔ اصلی دیگر در ۲۳/۵۹ الکترون ولت قرار گرفته است و با افزایش انرژی به آرامی به سمت صفر افزایش می‌یابد. تابع $\varepsilon_1(\omega)$ در بازهٔ انرژی ۲۰-۱۰ الکترون ولت، در سه

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

انرژی ۱۱/۲، ۱۳/۵۵ و ۱۵/۳۵ الکترون ولت و در بازهٔ انرژی ۳۰-۲۰ الکترون ولت، در سه انرژی ۲۴/۷، ۲۵/۸۷ و ۲۷/۸ الکترون ولت از مثبت به منفی تغییر علامت می‌دهد. مهم‌ترین مقدار $\varepsilon_1(\omega)$ حد فرکانس صفر $\varepsilon_1(0)$ است که سهم الکترونی ثابت دی‌الکتریک استاتیک است و به مقدار زیاد به گاف نواری بستگی دارد. جذر مقدار حقیقی تابع دی‌الکتریک در فرکانس صفر $\varepsilon_1(0)$، ضریب شکست استاتیک را می‌دهد [۱۶].

$$n(0)=\sqrt{\mathrm{Re}\left[\varepsilon_1(0)\right]} \qquad (۳)$$

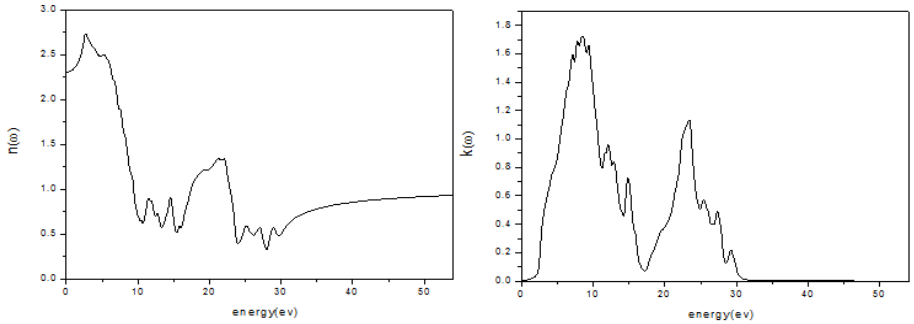
در جدول ۳ نتایج محاسبهٔ ثابت دی‌الکتریک $\varepsilon_1(0)$ و ضریب شکست استاتیک n(۰) با دیگر داده‌های موجود مقایسه شده است.

جدول ۳. ثابت دی‌الکتریک استاتیک محاسبه شده و مقایسهٔ آن با نتایج دیگران در فاز NaCl

	کار حاضر	تجربی[۱۷]	نظری
n(۰)	۲/۳	۲/۰۲۲	۲/۰۷[۱۹] ،۲/۲۹[۱۸]
ε(۰)	۵/۳۱	۴/۰۹	۴/۳[۱۹] ، ۵/۲۸[۱۸]

ضریب شکست و ضریب جذب

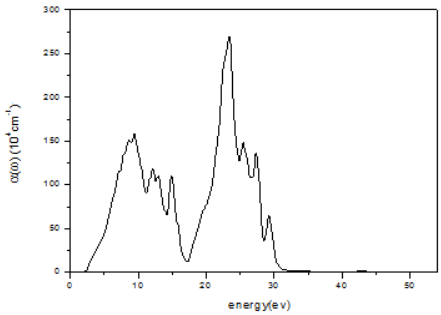
ثابت‌های اپتیکی مانند شاخص شکست n(ω) و ضریب خاموشی k(ω) برای انتشار و اتلاف موج الکترومغناطیسی در ماده به‌کار می‌روند و ضریب جذب α با ضریب خاموشی رابطهٔ عکس دارد. $\alpha(\omega)$ پارامتر بنیادی ماده نیست اما استفاده از آن مرسوم است، زیرا به‌آسانی اندازه‌گیری می‌شود و درک آن آسان است. نمودار ضریب شکست و ضریب خاموشی در شکل ۷ نشان داده شده است. ضریب شکست استاتیک ۲/۳ است که با مقدار محاسبه شده در جدول ۳ همخوانی دارد. تغییرات ضریب شکست n(ω) خیلی کم‌تر از ضریب خاموشی k(ω) است.



شکل ۷: نمودار سمت راست مربوط به ضریب خاموشی، نمودار سمت چپ مربوط به ضریب شکست ترکیب SrS در ساختار NaCl

در بازهٔ تقریبی انرژی ۱۶/۷ تا ۲۱ الکترون ولت و در انرژی‌های بیش‌تر از حدود ۲۹/۸ الکترون ولت، $|k(\omega)| << |n(\omega)| \approx 1$ ترکیب شفاف است. منطبق با آن چنان‌که در شکل ۸ مشخص شده است ضریب جذب $\alpha(\omega)$ نیز در این بازه‌های انرژی به کم‌ترین مقدار خود می‌رسد. چنان‌که در شکل ۷ مشخص شده در فاصله‌های انرژی ۱۰-۱۶ و ۲۳-۲۹ الکترون ولت، $n(\omega)$ مقادیر کوچکی دارد که به معنای نفوذ مقدار کمی نور در ماده است اما به‌دلیل این‌که $k(\omega) > n(\omega)$ است، نور در مسافتی کم‌تر از طول موج در ماده میرا می‌شود. طیف مربوط به ضریب خاموشی در انرژی‌های کم تر از گاف نواری، صفر می‌شود.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

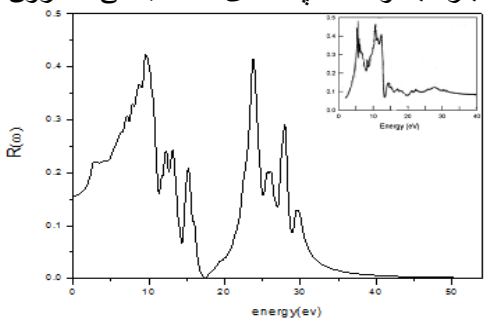


شکل ۸. نمودار طیف ضریب جذب ترکیب SrS

ضریب جذب وابسته به فرکانس $\alpha(\omega)$ در شکل ۸ نشان داده شده است. دو ساختار در ضریب جذب دیده می‌شود. ارتفاع محاسبه شده در ساختار دوم بزرگـتر از ساختار اول است. بیشینه در ساختار اول در اطراف ۹/۳۹ الکترون ولت و در ساختار دوم در ۲۳/۴۳ الکترون ولت هستند. کمینهٔ تابع در ۱۷/۲۲ الکترون ولت قرار گرفته است. ضریب جذب در ناحیهٔ شفاف (انرژی‌های کم‌تر از گاف) مقدار ناچیزی دارد.

ضریب بازتاب

طیف بازتاب محاسبه شده همراه با نتیجه تجربی موجود (کانکو و دیگران)[۱] [۱۵] در شکل ۹ داده شده است. دو حد مجانبی برای بازتاب وجود دارد. حد بالای بازتاب از رابطهٔ $\left[\frac{\sqrt{\varepsilon_\infty}-1}{\sqrt{\varepsilon_\infty}+1}\right]^2$ و حد پایین بازتاب از رابطهٔ $\left[\frac{\sqrt{\varepsilon(0)}-1}{\sqrt{\varepsilon(0)}+1}\right]^2$ به‌دست می‌آید [۱۶]. بدین ترتیب چنان‌که در شکل ۹ مشخص شده است، حد بالای بازتاب به صفر و حد پایین آن به ۰/۱۵۵ میل می‌کند. قله‌های تجربی در اطراف ۵ الکترون ولت در محاسبات ما وجود ندارند. کانکو و همکاران پیدایش این قله‌ها را مربوط به اکسیتون‌ها می‌دانند. بنا بر این در طیف بازتاب محاسبه شده وجود ندارند. در حالت میرایی کم، بازتاب کمی بالاتر از فرکانس طولی $\hbar\omega_l$=۲۸/۰۸ الکترون ولت یک کمینه دارد. یک کاهش سریع در بازتاب نوسانات پلاسمای دسته جمعی الکترون‌های ظرفیت را نشان می‌دهد.



شکل ۹: طیف مربوط به بازتابندگی ترکیب SrS **در ساختار** $NaCl$

مانند طیف جذب دو ساختار در طیف بازتاب وجود دارد. بیشینهٔ بازتاب در ۹/۵۵ الکترون ولت قرارگرفته است. بازتاب محاسبه شده در حدود۱۲ الکترون ولت به ۵۰% مقدار بیشینه می‌رسد و در حدود ۱۷/۳۸ الکترون ولت در طیف بـازتاب یک فـرورفتگی وجود دارد، سپس بازتاب افـزایش یـافته و دارای قله مـی‌شود که مکان آن

۱. Kaneko, Morimoto and Koda

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

اختلاف جزئی با مقدار تجربی دارد. اما مقادیر محاسبه شده نزدیک فرورفتگی و در قله به اندازهٔ مقدار تجربی نیستند. علت آن اثر پهن‌شدگی است که ناشی از برهم‌کنش الکترون فونون در دمای اتاق است که در محاسبات ما وارد نشده است. به‌علت فعالیت شیمیایی زیاد سطح ترکیب SrS برای جذب سطحی مولکول‌های گاز اطراف آن، نتایج تجربی در این محدودهٔ انرژی نامعتبر است که فرورفتگی وجود دارد، سپس بازتاب افزایش یافته و دارای قله می‌شود که مکان آن اختلاف جزئی با مقدار تجربی دارد. در انرژی‌هایی که تابع دی الکتریک $\varepsilon_1(\omega)$ مقداری کم‌تر از صفر دارد، از جمله در انرژی‌های کم‌تر و نزدیک به فرکانس پلاسما ($\hbar\omega_P$=۲۸/۰۸ الکترون ولت) ($\hbar\omega_l \geq \hbar\omega \geq \hbar\omega_T$) نور داخل بلور منتشر نمی‌شود و بازتاب دارای قله است.

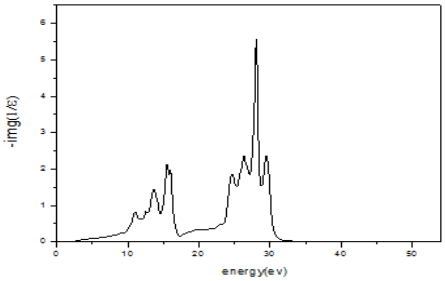
تابع اتلاف

تابع اتلاف یعنی معکوس سهم موهومی تابع دی‌الکتریک، در شکل ۱۰ نشان داده شده است. بلندترین قلهٔ نشان داده شده مربوط به نوسان پلاسما است و فرکانس منطبق با آن، فرکانس پلاسما نامیده می‌شوند. انرژی پلاسما داده می‌شود با [۲۰]، [۲۱]:

$$\left(\hbar\omega_g\right)^2 = \left(\hbar\omega_f\right)^2 + E_g^2 \qquad (۴)$$

تابع اتلاف $-\mathrm{Im}\,\varepsilon^{-1}$ در بازهٔ انرژی ۲۰-۱۰ الکترون ولت ، در سه انرژی ۱۱/۰۲، ۱۳/۷ و ۱۵/۵۹ الکترون ولت و در بازهٔ انرژی ۳۰-۲۰ الکترون ولت ، در چهار انرژی ۲۴/۷، ۲۶/۲۸، ۲۵/۸۷، ۲۸/۰۸ و ۲۹/۴۶ الکترون ولت دارای قله است. بیشینهٔ تابع در ۲۸/۰۸ الکترون ولت قرار گرفته و در شکل ۱۰ نشان داده شده است که منطبق با انرژی پلاسما است. داده‌ای برای مقایسه با انرژی پلاسمای به‌دست آمده یافت نشد.

مقدار محاسبه شدهٔ انرژی پلاسما با در نظر گرفتن ۶ الکترون ظرفیت برای سولفور و ۱۰ الکترون ظرفیت برای استرانسیوم، ۲۰/۸ الکترون ولت است. در این ناحیه رفتار معمول فلزات خاص در ناحیهٔ فرابنفش است. می‌توان تصور کرد که الکترون‌های ظرفیت غیرمقید شده‌اند و قادر به نوسانات دسته جمعی هستند. فرکانس پلاسما منطبق بر فرکانس‌هایی است که $\varepsilon_1(\omega)$ در آن منفی است. (در این انرژی‌های بزرگ $\varepsilon_2(\omega)$ کوچک است و بنا بر این دامنهٔ تابع اتلاف انرژی بزرگ است) علت کوچک بودن شدت قله‌ها در فرکانس‌های دیگر بزرگ‌تر بودن مقدار $\varepsilon_2(\omega)$ در آن‌ها است. تابع اتلاف انرژی در انرژی‌های زیر صفرهای $\varepsilon_1(\omega)$ بیشینهٔ قابل تشخیصی نشان نمی‌دهد. دلیل آن این است که $\varepsilon_2(\omega)$ دراین مقادیر انرژی بسیار بزرگ است.



شکل ۱۰: تابع اتلاف انرژی ترکیب SrS در ساختار NaCl

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

ثابت کشسان

یک جسم جامد که در برابر نیروهای خارجی قرار بگیرد و یا یک جسمی که یک قسمت آن نیرو به قسمت‌های همسایه وارد کند در حالت تنش قرار دارد. اگر چنین نیروهایی متناسب با مساحت سطح قسمت داده شده باشد، نیروی واحد سطح، تنش نامیده می‌شود. تنش در مواد بلورین کمیتی وابسته به جهت است، بنا بر این در حالت کلی با تانسور σ_{ij} توصیف می‌شود. تغییر شکل ایجاد شده در جسم جامد با تنش، با استفاده از تانسور کرنش توصیف می‌شود. کلی‌ترین رابطهٔ خطی که کرنش و تنش را به‌هم مربوط می‌کند، قانون هوک است که بدین‌صورت است [۲۲]:

$$\sigma_{mn} = C_{mnpr}\varepsilon_{pr} \qquad (۴)$$

که در آن σ_{mn}، تانسور تنش، ε_{pr} تانسور کرنش و عناصر تانسور مرتبهٔ چهارم C_{mnpr} ثابت‌های سختی نامیده می‌شوند. می‌توان کرنش را برحسب تنش طبق این رابطهٔ بیان کرد [۲۲]:

$$\varepsilon_{mn} = S_{mnpr}\sigma_{pr} \qquad (۵)$$

که درآن S_{mnpr} ضرائب نرمی تعریف می‌شوند. ثابت‌های کشسان و ضرائب نرمی پارامترهای اساسی ماده هستند که اطلاعات جزئی در مورد خصوصیات مکانیکی مواد به‌دست می‌دهند. دانستن این داده‌ها پیش‌بینی رفتار مکانیکی در بسیاری از شرایط را ممکن می‌سازد. به‌طور خاص برای یک شبکهٔ مکعبی تنها سه ثابت سختی مستقل $C_{۱۱}$، $C_{۱۲}$ و $C_{٤٤}$ باقی می‌ماند.یک مجموعه‌ی اختیاری از ثابت‌ها به‌وسیلهٔ زنر (۱۹۴۸) بدین‌صورت بیان شده است [۲۳]:

$$B = \left(C_{۱۱} + ۲C_{۱۲}\right)/۳, \quad C = C_{٤٤}, \quad C' = \left(C_{۱۱} - C_{۱۲}\right)/۲ \qquad (۶)$$

که در آن B مدول حجمی آدیاباتیک، C مدول برشی در صفحهٔ (۱۰۰) و در جهت [۰۱۰] و C' مدول برشی در صفحهٔ (۱۱۰) و در جهت $[۱\bar{۱}۰]$ است. C' نشان دهندهٔ مقاومت ماده برای تغییر شکل ساختار مکعبی به ساختار چارگوشی و C مقاومت ماده برای تغییر شکل مکعبی به ساختار سه‌گوشی را بیان می‌کند. بدین‌ترتیب زنر نسبت $A_Z = C_{٤٤}/C'$ را معیاری برای ناهمسانگردی کشسانی ماده معرفی کرد.

مدول برشی به‌دست آمده در جهت [۰۱۰] ۲۵/۷۱ گیگاپاسکال است که از مقدار آن در جهت $[۱\bar{۱}۰]$ ۵۲/۶۶ گیگاپاسکال، کم‌تر است بنا بر این سختی ماده در جهت $[۱\bar{۱}۰]$ بیش‌تر از جهت [۰۱۰] است. مدول برشی این ترکیب در مقایسه با الوار صنوبر ۰/۵ گیگاپاسکال بزرگ [۲۲] و در مقایسه با الماس ۵۳۴/۳ گیگاپاسکال [۲۳] کوچک است و قابل مقایسه با مدول برشی گالیم آرسنیک ۴۶/۵ است [۲۳]. مدول یانگ این ترکیب در هر دو جهت در جدول ۴ داده شده است. مقدار مدول یانگ محاسبه شده در جهت [۱۰۰] قابل مقایسه با مقدار فولاد با استحکام بالا ۲۰۰ گیگاپاسکال است [۲۲]. که نشان‌دهندهٔ سختی زیاد ماده در این جهت است. مدول یانگ در جهت [۱۱۰] نیز قابل مقایسه با سختی شیشه ۶۵ گیگاپاسکال است و بسیار بیش‌تر از موادی مانند پلاستیک‌ها (۳/۱-۰/۲) گیگاپاسکال است [۲۲].

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

جدول۴. برخی ویژگی‌های مکانیکی محاسبه شده در این کار و مقایسه با نتایج دیگران

	نتایج کار حاضر	نتایج نظری دیگران	نتایج تجربی
$C_{۱۱}(GPa)$	۱۲۳/۶۷	۱۱۳/۹[۲۴]	-
$C_{۱۲}(GPa)$	۱۸/۷۵	۱۷/۲[۲۵]؛۱۹/۴[۲۴]	-
$C_{٤٤}(GPa)$	۲۵/۷۱	۶۲/۵[۲۵] ؛۳۰/۳[۲۴]	-
$C'(GPa)$	۵۲/۶۶	۴۷/۲۵ [۲۴]	-
A_Z	۰/۴۸۸	۰/۶۴۱	-
$S_{۱۱}\times ۱۰^{-۳}(GPa)^{-۱}$	۸/۴	-	-
$S_{۱۲}\times ۱۰^{-۳}(GPa)^{-۱}$	۱/۱	-	-
$S_{٤٤}\times ۱۰^{-۳}(GPa)^{-۱}$	۳۸/۸۹	-	-
$B(GPa)$	۵۳/۷	۵۳/۹[۲۴]	۵۸[۷]
درصد اختلاف با مقدار تجربی	۷/۴	۷/۷۰	-
$E[۱۰۰](GPa)$	۱۱۸/۷	-	-
$E[۱۱۰](GPa)$	۶۹/۰۱	-	-
$\upsilon[۱۰۰]$	۰/۱۳۲		

مقدار نسبت پواسون محاسبه شده برای SrS، ۰/۱۳۲ است که در مقایسه با ماده‌ای مثل فولاد با استحکام بالا $\upsilon = ۰/۳$ کوچک است [۲۲]. برخی از ویژگی‌های مکانیکی ترکیب SrS که از طریق شبه پتانسیل محاسبه شده در جدول ۴ آورده شده است و با نتایج نظری دیگران مقایسه شده است. یافتهٔ تجربی در این زمینه یافت نشد. آن‌چه که از این جدول برمی‌آید این است که مقادیر محاسبه شده با کار دیگران سازگاری خوبی دارد و در مواردی که نتیجهٔ تجربی موجود است، این سازگاری را بیان می‌کند. هم‌چنین سرعت موج در راستاهای مختلف محاسبه و نتایج بیان‌گر این است که سرعت انتشار موج صوتی طولی بیش‌تر از سرعت انتشار موج عرضی است و داده‌ای برای مقایسه یافت نشد.

نتیجه‌گیری

محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل و و در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی بانرم‌افزار ابی‌بی‌نیت انجام گرفته 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 (Γ-X) ۲/۴۹۳۳الکترون ولت به‌دست آمد که کم‌تر از مقدار تجربی است اما با دیگر روش‌های محاسباتی سازگاری خوبی دارد. توافق منطقی بین رفتار سهم موهومی ثابت دی‌الکتریک تجربی و آن‌چه که محاسبه شده است، وجود دارد. بررسی خواص اپتیکی این ترکیب

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

در فاز *NaCl* نشان‌دهندهٔ سازگار خوبی ثابت دی‌الکتریک و همچنین ضریب شکست با مقدار تجربی آن دارد. ثابت‌های کشسان این ماده در فاز *NaCl* نشان‌دهندهٔ سختی این ماده در بعضی راستاها دارد.

منابع

1. R. W. G. Wyckoff, in Crystal Structures, Wiley and Sons, New York (1963).
2. R. Pandey, S. Sivaraman, "Spectroscopic properties of defects in alkaline-earth sulfides", J. Phys. Chem., Solids 52 (1991).
3. Y. Nakanishi, T. Ito, Y. Hatanaka, G. Shimaoka, "Preparation and luminescent properties of SrSe:Ce thin films", Appl. Surf. Sci. 66 (1992).
4. S. Asano, N. Yamashita, "Effect of hyperfine interaction on the luminescence of Pb^{2+} and Bi^{3+} centers in alkaline-earth chalcogenides", Phys. Lett. A 96 (1983).
5. K. Syassen, "Pressure-Induced Structural Transition in SrS", Phys. Stat. Sol. A 91 (1985).
6. X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L.Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan, "First-principles computation of material properties:the ABINIT software project", Comput. Mater. Sci. 25 (2002).
7. K. Syassen, N. E. Christensen, H. Wizen, K. Fischer, J. Evers, "Optical response and band-structure calculations of alkaline-earth tellurides under pressure", Phys. Rev. B 35 (1987).
8. P. Cortona, A. Villafiorita Monteleone, and P. Becker, "Direct calculations of charge densities of solids: Applications to the alkali-earth sulfide", Int. J. Quantum. Chem. 56 (1995).
9. R. Khenata, H. Baltache, M M. Rerat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs, B. Abbar, "First-principle study of structural, electronic and elastic properties of SrS, SrSe and SrTe under pressure", Physica B 339 (2003).
10. D. Rached, M. Rabah, N. Benkhettou, B. Soudini, H. Abid, "Electronic and structural properties of strontium chalcogenides SrS, SrSe and SrTe", Phys. Stat. Sol. (b) 241 (2004).
11. R. Pandey, J.E. Jaffe, and A. Barry Kunz, "Ab initio band-structure calculations for alkaline-earth oxides and sulfides", Phys. Rev. B 43 (1991).

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]

12. V. S. Stepanyuk, A. Szasz, O. V. Farberovich, A. A. Gri gorenko, A. V. Kozlov and V. V. Mikhailin, "Band Structure Calculation and Optical Properties", Phys. Stat. Sol. (b) 155 (1989).

13. W.Y. Ching, F. Gan, and M Z. Huang, "Band Theory of Linear and Nonlinear Susceptibilities in Some Binary Ionic Insulators", Phys. Rev. B 52 (1995).

14. S. Goedecker, M. Teter, J. Huetter, "Separable dual-space Gaussian pseudopotentials", Phys.Rev.B 54 (1996).

15. R. M. Martin, "Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods", Cambridge university Press, New York (2004).

16. C. F. Klingshirn, "Semiconductor Optics", Springer (2006).

17. Y. Kaneko, K. Morimoto, and T. Koda, "Optical Properties of Alkaline-Earth Chalcogenides, II. Vacuum Ultraviolet Reflection Spectra in the Synchrotron Radiation Region of 4-40 eV", Journal of Physical Society of Japan 52 (1983).

18. M. E. Lines, "Bond-orbital theory of linear and nonlinear electronic response in ionic crystals. I. Linear response", Physical Review B 41 (1990).

19. M. Dadestani, A. Pourghazi, "Optical properties of strontium monochalcogenides from first principles", Physical Review B 73 (2006).

20. I. Egri, "Plasmon in Semiconductors and Insulators: a simple Formula", Solid State Communications 44 (1982).

21. E. Kaxiras, "Atomic and Electronic Structure of Solids, Cambridge", New York (2003).

22. F. P. Beer, E. Russell Johnston, J. T. Dewolf, "Mechanics of Materials", Mc Graw-Hill Higher Education (2006).

23. G. Grimvall, "Thermophysical Properties of Materials", ELSEVIER, Amsterdam-Lausanne -New York - Oxford - Shannon - Singapore -Tokyo (1999).

24. C. Yan, L. Lai-Yu, J. Ou-He, and G. Qing-Quan, "First-Principle Calculation for Transition Phase and Elastic Properties of SrS", Communications in Theoretical Physics 49, 1611 (2008).

25. R. Khenata, H. Baltache, M. Rerat, M. Driz, M. Sahnoun, B. Bouhafs, B. Abbar, "First-principle study of structural, electronic and elastic properties of SrS, SrSe and SrTe under pressure", Physica B 339, 208 (2003).

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-10-12]