دانشکده علوم

گروه فیزیک

پایان‌نامه کارشناسی ارشد

عنوان:

محاسبه ساختار الکترونی و ساختار نوارهای انرژی ZnS با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل

نگارش:

پوریا ارزانی بیرگانی

استاد راهنما:

دکتر حمدالله صالحی

استاد مشاور:

دکتر مجتبی جعفرپور

شهریور۸۸

((چکیده‌ی پایان نامه))

نام خانوادگی: پوریا ارزانی بیرگانی **نام:** پوریا

عنوان پایان‌نامه: محاسبه ی ساختار الکترونی وساختار نوارهای انرژی ZnS با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل

استاد راهنما: دکتر حمدا...صالحی **استاد مشاور:** دکتر مجتبی جعفرپور

درجه‌ی تحصیلی: کارشناسی ارشد **رشته:** فیزیک **گرایش:** حالت جامد نظری

محل تحصیل: دانشگاه شهید چمران اهواز **دانشکده:** علوم

تاریخ فارغ التحصیلی: شهریورماه ۸۸ **تعداد صفحه:**

واژه‌های کلیدی: ترکیب ZnS، فاز ZB، فازWZ، فازRS، نظریه‌ی تابعی چگالی، ثابت شبکه، مدول حجمی، نوارهای انرژی، هم‌پوشانی، چگالی حالت، چگالی ابر الکترونی

چکیده:

در این پایان‌نامه، خصوصیات ساختاری و الکترونی ترکیب ZnS در سه فاز بلندروی (ZB)، ورتسایت (WZ) و نمک طعام(RS) مورد بررسی و محاسبه قرار گرفته است. محاسبات با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل(FP-LAPW)، در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی و با تقریب های مختلف و نرم‌افزار Wien2k انجام گرفته است. ثابت‌های شبکه که در محاسبات به کار رفته‌اند برای ساختار ZB برابر با a=۵/۴۰۹ Å، ساختار ورتسایت برابر با a=b=۳/۸۱ Å ، c=۶/۲۳ Å و برای نمک طعام a= ۵/۰۶ Å می‌باشند.

در این پایان‌نامه خصوصیات ساختاری ترکیبZnS از جمله ثابت‌های شبکه، مدول حجمی، تراکم پذیری و مشتق تراکم‌پذیری نسبت به فشار در سه تقریب GGA96، GGA91 و LDA محاسبه شده است . نتایج به دست آمده بیانگر این است که محاسبات با استفاده از تقریب GGA96 نسبت به سایر تقریب‌ها سازگاری بیشتری با نتایج تجربی دارد. هم‌چنین محاسبات با در نظر گرفتن قطبش اسپیری نیز انجام شد که تفاوت محسوسی با حالت بدون قطبش اسپیری نداشت .

نتایج به‌دست آمده نشان می دهد که تراکم‌پذیری فاز نمک طعام کمتر از فاز بلندروی و فاز ورتسایت بوده و تراکم پذیری بلندروی و ورتسایت تقریباً یکسان هستند همچنین اعمال فشار باعث فشردگی بلور می‌شود.

از طرف دیگر ساختار نوارهای انرژی نشان می‌دهد که این بلور یک نیمرسانا با گاف نواری پهن است که در فازهای ZB و WZ این گاف نواری مستقیم و در فاز RS غیر مستقیم است و چگالی حالت‌های انرژی نیز تأییدی بر این مورد است. همچنین محاسبات چگالی ابر الکترونی نشان می‌دهد که ترکیب دارای یک پیوند کووالانسی قطبی است که خاصیت کووالانسی در فاز نمک طعام از دیگر فازها کمتر است. نتایج به دست آمده سازگاری خوبی با نتایج تجربی و نظری به‌دست آمده توسط دیگران دارد.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: ویژگی‌های ساختاری و فیزیکی ترکیب ZnS

۱-۱ مقدمه ۱

۱-۲ ساختارهای بلوری ۴

۱-۲-۱ ساختار و ویژگی‌های فاز بلندروی ۵

۱-۲-۲ ساختار ورتسایت ۶

۱-۲-۳ ساختار نمک طعام ۷

۱-۲-۴ ساختار مکعبی ساده ۸

۱-۲-۵ ساختار ناپایدار cinnabar ۹

۱-۳ رشد بلور و ساخت ترکیب ۱۰

۱-۳-۱ رشد از ماده ی مذاب ۱۰

۱-۳-۲ رشد از محلول ۱۱

۱-۳-۳ روش رشد فاز بخار ۱۲

الف: روش سنتز مستقیم ۱۲

ب: ترابرد فیزیکی گاز ۱۲

ج: ترابرد شیمیایی بخار ۱۳

۱-۳-۴ روش تهیه ترکیب سولفیدروی ۱۳

۱- ۴ ویژگی‌های ترکیب ZnS ۱۴

۱-۴-۱ ویژگی‌های ساختاری و کشسانی ۱۴

۱-۴-۲ گذار فاز ۱۷

۱-۴-۳ هدایت گرمایی ۱۸

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۱ ۴ ۴ ویژگی‌های نوری..... ۲۰

۱-۵ کاربردها..... ۲۲

فصل دوم: نظریه‌ی تک الکترونی

۲-۱ مقدمه ۲۴

۲-۲ سیستم‌های بس‌ذره‌ای ۲۶

۲-۲-۱ نظریه‌ی تک الکترونی ۲۷

۲-۲-۲ تقریب بورن- اپن‌هایمر ۲۸

۲-۳ رهیافت تابع موج ۲۸

الف: تقریب هارتری ۲۹

ب: تقریب هارتری - فوک - اسلیتر ۳۰

۲-۴ رهیافت تابعی چگالی ۳۰

۲-۴-۱ نظریه‌ی توماس- فرمی - دیراک ۳۲

۲-۴-۲ قضایای هوهنبرگ - کوهن ۳۲

۲-۴-۳ معادلات کوهن- شم.. ..... ۳۵

۲-۵ تقریب‌های مهم جهت محاسبه‌ی پتانسیل تبادلی - همبستگی ۳۹

۲-۵-۱ تقریب چگالی موضعی (LDA) ۳۹

۲-۵-۲ تقریب چگالی موضعی اسپینی(LSDA)..... ۴۰

۲-۵-۳ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) ۴۲

۲-۶ شمای کلی DFT ۴۴

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل سوم: روش‌های محاسبه‌ی ساختار نواری

۳-۱ مقدمه ۴۶

۳-۲ روش‌های حل معادلات کوهن – شم ۴۶

۳-۲-۱ امواج تخت(PW) ۴۷

۳-۲-۲ روش امواج تخت متعامد(OPW)..... ۴۸

۳-۲-۳ روش امواج تخت تقویت شده(APW)..... ۴۹

۳ ۲ ۴ روش امواج تخت تقویت شده خطی(LAPW)..... ۵۳

۳ ۲ ۵ روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW)..... ۵۵

۳ ۲ ۶ روش امواج تخت تقویت شده خطی همراه با اربیتال‌های موضعی(LAPW+LO)..... ۵۶

۳-۳ برنامه‌ی محاسباتی ۵۸

۳-۳-۱ فایل ورودی برنامه..... ۵۹

۳-۳-۲ آماده‌سازی و تکمیل اطلاعات جهت اجرای برنامه..... ۶۰

۳-۳-۳ حل معادلات به صورت خود- سازگار(SCF)..... ۶۱

۳-۳-۴ بررسی خواص ترکیب..... ۶۴

الف: بررسی خواص ساختاری ترکیب..... ۶۴

ب: بررسی خواص الکترونی ترکیب..... ۶۴

فصل چهارم: محاسبه‌ی پارامترهای ساختاری و خواص الکترونی ترکیب ZnS

۴-۱ مقدمه..... ۶۶

۴-۲ روش محاسبات ۶۷

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۴-۳ بررسی خواص ترکیبZnS در فاز RS ۶۹

۴-۳-۱ بررسی خواص ساختاری ترکیب ZnS در فاز RS ۶۹

الف: بار مؤثر ۷۲

ب: بررسی تأثیر فشار بر روی ساختارZnS -RS ۷۳

ج: تراکم پذیری بلور RS-ZnS ۷۵

۴-۳-۲ بررسی خواص الکترونی ساختارRS-ZnS ۷۷

الف: ساختار نوارهای انرژیRS-ZnS ۷۷

ب: چگالی حالت‌های RS-ZnS ۸۰

ج: چگالی ابر الکترونی ۸۲

۴-۴ بررسی خواص ترکیب در فاز ZB ۸۳

۴-۴-۱ بررسی خواص ساختاری ترکیب ZnS در فاز ZB ۸۳

الف: بار مؤثر ۸۶

ب: بررسی تأثیر فشار بر روی ساختارZnS -ZB ۸۷

ج: تراکم پذیری بلور ZB-ZnS ۸۸

۴-۴-۲ بررسی خواص الکترونی ساختارZB-ZnS ۹۰

الف: ساختار نوارهای انرژیZB-ZnS ۹۰

ب: چگالی حالت‌های ZB-ZnS ۹۳

ج: چگالی ابر الکترونی ۹۶

۴-۵ بررسی خواص ترکیب ZnS در فاز WZ ۹۷

۴-۵-۱ بررسی خواص ساختاری ترکیب ZnS در فازWZ ۹۷

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

الف: بار مؤثر..... ۱۰۰

ب: بررسی تأثیر فشار بر روی ساختارWZ- ZnS ۱۰۱

۴-۵-۲ بررسی خواص الکترونی ساختارWZ-ZnS..... ۱۰۲

الف: ساختار نوارهای انرژیWZ-ZnS..... ۱۰۲

ب: چگالی حالت‌های WZ-ZnS ۱۰۳

ج: چگالی ابر الکترونی ۱۰۵

۴-۶ بحث و نتیجه‌گیری ۱۰۶

۴-۷ چشم‌اندازی به آینده..... ۱۰۸

انتشارات..... ۱۰۹

مراجع ۱۱۰

واژه‌نامه..... ۱۱۳

فهرست جداول **صفحه**

جدول۱-۱: مشخصات فیزیکی ترکیب ZnS ۴

جدول۱-۲: ویژگی‌های ساختاری پنج فاز ترکیب ZnS ۱۴

جدول۱-۳: ثابت های کشسانی مربوط به دو فاز ZB و RS ۱۶

جدول۴-۱:پارامترهای ثابت شبکه، گروه فضایی و شعاع کره‌ی مافین- تین برای ساختارهای مختلف ۶۷

جدول۴-۲: تقسیم الکترون‌های مغزه، شبه مغزه و ظرفیت در ZnS ۶۸

جدول۴-۳: مقادیر داده‌های ورودی و خروجی در مرحله خود- سازگار(SCF) ۶۸

جدول۴-۴: پارامترهای ساختاری محاسبه شده در کار حاضر و مقایسه‌ی آن با نتایج دیگران برای RS-ZnS ۷۰

جدول ۴-۵: تجزیه‌ی بار اتمZn در تقریب‌های مختلف برای ترکیب RS-ZnS ۷۱

جدول۴-۶: تجزیه‌ی بار اتم S در تقریب‌های مختلف برای ترکیب RS-ZnS ۷۱

جدول۴-۷: مقایسه‌ی نزدیک‌ترین فاصله‌ی بین اتم‌ها بر حسب Å برای بلور RS-ZnS ۷۲

جدول ۴-۸: بار مؤثر اتم‌های تشکیل‌دهنده‌ی ترکیب برای بلور RS-ZnS ۷۳

جدول۴-۹: مقادیر تراکم‌پذیری RS-ZnS در تقریب های مختلف ۷۶

جدول۴-۱۰: تفکیک الکترون‌های اتم Zn و S در فاز بلندروی ۷۷

جدول۴-۱۱: محاسبه‌ی گاف نوارهای انرژی در این‌کار و مقایسه با کارهای دیگران ۸۰

جدول۴-۱۲: پارامترهای ساختاری محاسبه شده در کار حاضر و مقایسه‌ی آن با نتایج دیگران برایZB-ZnS ۸۴

جدول۴-۱۳: تجزیه‌ی بار اتم Zn در تقریب‌های مختلف برای ترکیب ZnS در فازZB ۸۵

جدول۴-۱۴: تجزیه‌ی بار اتم S در تقریب‌های مختلف برای ترکیب ZnS در فاز ZB ۸۵

جدول۴-۱۵: مقایسه‌ی نزدیک‌ترین فاصله‌ی بین اتم‌ها بر حسب Å برای بلور ZB-ZnS ۸۶

جدول۴-۱۶: بار مؤثر محاسبه شده برای اتم‌های تشکیل دهنده‌ی ZB-ZnS ۸۶

جدول۴-۱۳: مقادیر تراکم‌پذیری ZB-ZnS در تقریب‌های مختلف ۸۹

جدول۴-۱۴: تقسیم الکترون‌های مغزه، شبه مغزه و ظرفیت ۹۱

جدول۴-۱۵: محاسبه‌ی گاف نوارهای انرژی در این‌کار و مقایسه با کارهای دیگران ۹۲

جدول۴-۱۶: پارامترهای ساختاری محاسبه شده در کار حاضر و مقایسه‌ی آن با نتایج دیگران برایWZ-ZnS ۹۸

جدول۴-۱۷: تجزیه‌ی بار اتمZn در تقریب‌های مختلف برای ترکیب WZ-ZnS ۹۹

جدول۴-۱۸: تجزیه‌ی بار اتمS در تقریب‌های مختلف برای ترکیب WZ-ZnS ۹۹

جدول۴-۱۹: بار مؤثر محاسبه شده برای اتم‌های تشکیل دهنده‌ی WZ-ZnS..... ۱۰۰

جدول۴-۲۰: محاسبه‌ی گاف نوارهای انرژی دراین‌کار و مقایسه با کارهای دیگران..... ۱۰۴

فهرست شکل ها **صفحه**

شکل۱-۱: سلول واحد برای ساختار بلندروی ۵

شکل۱-۲: ساختار ورتسایت سولفیدروی ۶

شکل۱-۳: ساختار آلوتروپ‌های مختلف ZnS در فاز ورتسایت ۷

شکل۱-۴: ساختار نمک طعام سولفیدروی ۷

شکل۱-۵: ساختار مکعبی ساده ZnS ۸

شکل۱-۶: ساختار cinnabar ترکیب ZnS ۹

شکل۱-۷: رشد بلور ازماده مذاب در بوته ریخته‌گری ۱۰

شکل۱-۸: وابستگی C_{ij} و C_s به فشار ۱۶

شکل۱-۹: تغییرات انرژی کل با حجم برای چهار فاز ساختار ZnS ۱۸

شکل۱-۱۰: وابستگی ضریب هدایت گرمایی به دما در بس‌بلورها ی ترکیب ZnS ۱۹

شکل۱-۱۱: طیف نوری ZnS-w ۲۱

شکل۲-۱: شمای کلی نظریه‌ی تابعی چگالی ۴۵

شکل۳-۱: تقسیم‌بندی فضای درون یاخته‌ی بسیط ۵۰

شکل۳-۲: نمودار دترمینان $\left|H_{ij}-\lambda S_{ij}\right|=0$ بر حسب مقادیر انرژیE ۵۲

شکل۳-۳: اربیتال‌های موضعی و توابع پایه‌ی معمولی در روش LAPW+LO ۵۸

شکل۳-۴: فایل ورودی برنامه برای فاز بلندروی ترکیب ZnS ۶۰

شکل۳-۵: مراحل حل معادلات کوهن- شم به‌صورت خود- سازگار ۶۳

شکل۴-۱: یاخته‌ی قراردادی برای ترکیب ZnS(الف) فازRS (ب) فازZb (ج) فاز ورتسایت ۶۸

شکل۴-۲: منحنی انرژی بر حسب حجم ساختار RS-ZnS در تقریبGGA96 ۶۹

شکل۴-۳: نمودار تغییرات حجم RS-ZnS بر حسب فشار ۷۴

شکل۴-۴: نمودار تغییرات پارامتر شبکه ی ترکیب RS-ZnS بر حسب فشار ۷۴

شکل۴-۵: نمودار تغییرات lna در فاز RS بر حسب حجم ۷۶

شکل۴-۶: ساختار نوارهای انرژی ترکیب ZnS ۷۸

شکل۴-۷: ساختار نوارهای انرژی اربیتالهای sاتم های S(الف)Zn(ب) وp اتم‌های Zn(ج)S(د) ۷۹

شکل۴-۸: نمودار چگالی حالت‌های کلی برای ساختار RS-ZnS ۸۰

فهرست شکل ها **صفحه**

شکل۴-۹: چگالی حالت‌های جزئی مربوط به اربیتال‌های(الف)s و(ب)p اتم Zn (ج)s و (د)p اتمS ۸۱

شکل۴-۱۰: نمودار چگالی ابر الکترونی برای ترکیبRS-ZnS در صفحه‌ی (۱۱۰)(الف)در سه بعد (ب)در دو بعد..... ۸۲

شکل۴-۱۱: منحنی انرژی بر حسب حجم ساختار ZB-ZnS با استفاده از تقریبGGA96..... ۸۳

شکل۴-۱۲: نمودار تغییرات حجم سلول واحد ترکیب ZnS در فاز ZB بر حسب فشار..... ۸۸

شکل۴-۱۳: نمودار تغییرات پارامتر شبکه‌ی ترکیب ZnS در فاز ZB بر حسب فشار..... ۸۸

شکل۴-۱۴: نمودار تغییرات lna بر حسب حجم برای ساختار ZB-ZnS..... ۸۹

شکل۴-۱۵: ساختار نوارهای انرژی ترکیب ZB-ZnS..... ۹۰

شکل۴-۱۶: ساختار نواری اربیتال s اتم(الف)S (ب)Zn و اربیتال p اتم(ج)Zn(د)S و اربیتالd (ه) Zn..... ۹۱

شکل۴-۱۷: نمودار چگالی حالت کل ZnS در فاز بلندروی..... ۹۳

شکل۴-۱۸: چگالی‌های جزئی برای کل اتم(الف)Zn و کل اتم(ب)S..... ۹۴

شکل۴-۱۹: چگالی‌های جزئی مربوط به اربیتال های (الف)p (ب)s اتمZn واربیتال‌های (ج)p (د)s اتم S..... ۹۵

شکل۴-۲۰: چگالی ابر الکترونی(الف)سه بعدی و(ب)دوبعدی همراه با نحوه‌ی مشارکت در صفحه (۱۱۰)..... ۹۶

شکل۴-۲۱: منحنی انرژی بر حسب حجم ساختار WZ-ZnS با استفاده از تقریب GGA96..... ۹۷

شکل۴-۲۲: نمودار تغییرات حجم سلول واحد ترکیب ZnS در فاز WZ بر حسب فشار..... ۱۰۱

شکل۴-۲۳: ساختار نوارهای انرژی ZnS برای فاز WZدر تقریب GGA96..... ۱۰۲

شکل۴-۲۴: نمودار چگالی حالت‌های کل ZnS در فازWZ ۱۰۳

شکل۴-۲۵: چگالی حالت‌های جزئی مربوط به اربیتال s اتم های(الف) Zn(ب) S و اربیتالp اتم های(ج) Zn(د)s ۱۰۴

شکل۴-۲۶: چگالی ابر الکترونی سه بعدی(الف) ودوبعدی(ب) همراه با نحوه مشارکت در صفحه (۱۱۰)..... ۱۰۵

پیش گفتار

در پایان نامه حاضر به بررسی خواص ساختاری و الکترونی ترکیب سولفید روی(ZnS) در فازهای نمک طعام، بلندروی و ورتسایت پرداخته شده است. سولفیدروی ترکیبی با ساختارهای متفاوت است که فازهای پایدار آن بلندروی و ورتسایت می باشند و فاز نمک طعام آن تحت فشار ایجاد می شود. سولفیدروی در دمای اتاق و فشار جو دارای ساختار بلندروی است که با افزایش دما در دمای $۱۰۶۰^{\circ}C$ به فاز ورتسایت گذار پیدا می‌کند. همچنین ترکیب سولفیدروی با افزایش فشار در حدود ۱۶GPa ساختار نمک طعام را پیدا می‌کند.

ترکیب سولفیدروی یک نیمرسانای با گاف نواری پهن از خانواده‌ی نیمرساناهای II-IV می‌باشد و به دلیل وجود این گاف نواری در وسایل نوری کاربرد زیادی دارد که از جمله کاربردهای آن می توان LEDها و وسایل شب تاب و LCDها را نام برد.

نتایج به‌دست آمده از محاسبات انجام شده برای فازهای مختلف در این پایان نامه با نتایج به دست آمده توسط دیگران مقایسه شده که سازگاری خوبی با نتایج دیگران دارد.

ترتیب مطالب در این پایان‌نامه به صورت زیر می‌باشند:

فصل اول به بررسی خواص ترکیب سولفیدروی و مطالعات انجام شده بر روی این ترکیب پردا خته شده است. ساختارهای متفاوت این ترکیب، خواص ساختاری و الاستیکی ، هدایت گرمایی و گذار فاز آن مورد بررسی قرار گرفته شده است همچنین روش های رشد بلور این ترکیب و روش تهیه آن در آزمایشگاه بیان شده است.

در فصل دوم سیستم‌های بس‌ذره‌ای را بررسی می کنیم و سپس به بررسی تقریب‌های مهم جهت تبدیل معادله‌ی بس‌ذره‌ای به تک‌ذره‌ای، نظریه‌ی تابعی چگالی و بیان قضایای هوهنبرگ وکوهن می‌پردازیم.

فصل سوم معادله کوهن- شم را مورد بررسی قرار داده و سپس به بررسی نظریه های مختلف نواری برای حل معادله ی کوهن شم می پردازیم و در نهایت ساختار کلی کد محاسباتی مورد استفاده را بررسی می‌کنیم.

در فصل چهارم محاسبات انجام شده بر روی فازهای بلندروی، نمک طع ام و ورتسایت ترکیب سولفیدروی مورد بررسی قرار می گیرد. در این فصل خواص ساختاری و الکترونی ترکیب از جمله بهینه سازی حجم، تأثیر فشار بر روی ترکیب، تراکم پذیری، ساختار نوارهای انرژی، چگالی حالت ها و چگالی ابر الکترونی مورد بررسی قرار می گیرد. در انتها نتایج حاصل در فازهای مختلف با هم و سپس با نتایج تجربی و نظری دیگران بررسی و نتیجه‌گیری نهایی ارائه شده است.

۱-۱مقدمه

سولفیدروی یک ترکیب شیمیایی با فرمول ZnS به شکل پودر سفید رنگ مایل به زرد است . ZnS از خانوادهیmonochalcogenides بوده که همه ی آن ها نیمرساناهای نوع دو با فرمول شیمیایی $A_{II}B_{IV}$ هستند. حالت‌های پایدار آن در فازهای مکعبی(اسفالریت) و هگزاگونال (ورتسایت) می‌باشند[۱].

حالت‌های پایدار سولفیدروی از زوج لایه‌های شامل یک صفحه‌ی Zn و یک صفحه‌ی S ساخته شده‌اند در هر دو ساختار زوج لایه‌ها یکی بالای دیگری قرار گرفته و زوج لایه‌های متوالی به صورت افقی جابجا شده‌اند[۲]. ساختار بلندروی(ZnS-z) از نظر اپتیکی همسانگرد است درحالی که فاز ورتسایت(ZnS-w) ناهمسانگرد با محور قطبی (c) می‌باشد[۱]. بلورهای بلندروی دارای ساختار fcc با دو اتم در هر یاخته ی بسیط بوده ولی بلورهای ورتسایت دارای ساختار هگزاگونال با چهار اتم در هر یاخته می باشند. در این دو فاز اگر چه تفاوت هایی مانند تعداد اتم ها در یاخته‌ی بسیط وجود دارد ، اما مشابهت هایی نیز مانند یکسان بودن شکل ساختاری آنها تا همسایه دوم وجود دارد. ولی بعد از همسایه ی سوم تفاوت های شبکه‌ای آنها نمایان می‌شود[۳].

در سال‌های اخیر به مواد نیمرسانای با گاف انرژی بزرگ به دلیل اهمیت کاربرد آنها در توان‌های بالا و دماهای بالا توجه فراوانی شده است. ZnS یک ترکیب نیمرسانای مهم است که در دمای بالا دارای ساختار هگزاگونال(WZ) است[۳]. نیمرساناهای با گاف نواری بزرگ مانند ZnS به دلیل وجود گاف نواری بزرگ کاربردهای زیادی در طول موج های نور آبی دارند. به همین علت ویژگی های اپتیکی و الکترونی آنها مهم هستند[۵-٤]. از جمله کاربردهای آن می توان به استفاده در صفحات نمایش، حافظه‌های نوری با تراکم بالا، رساناهای شفاف، قطعات لیزر حالت جامد، آشکارسازهای نوری، سلول‌های نوری و.... اشاره کرد. به همین علت دانش ما درباره‌ی ویژگی‌های آنها، در طراحی و آنالیز وسایل بسیار مهم است[۵-۱].

اکنون به بررسی عناصر تشکیل دهنده این ترکیب می‌پردازیم:

گوگرد یا سولفور یکی از عناصر شیمیایی اصلی گروه ششم(VI) در جدول تناوبی و از خانواده‌ی اکسیژن است. نماد آن S و عدد اتمی آن ١٦ می‌باشد. اکتشاف این عنصر به پیش از تاریخ باز می‌گردد. گوگرد یک غیرفلز بی‌بو، بی‌مزه و چند ظرفیتی است که بیشتر به شکل بلورهای زرد رنگ که در کانی‌های سولفید و سولفات به‌دست می‌آید شناخته شده می‌باشد. گوگرد یک عنصر حیاتی و لازم برای تمامی موجودات زنده بوده و مورد نیاز ساخت اسید آمینوها و پروتئین‌ها است. این عنصر به صورت اولیه در کودها استفاده می‌شود، ولی به صورت گسترده‌تر در باروت، ملیّن‌ها، کبریت‌ها و حشره‌کش‌ها به کار گرفته می‌شود.

چون گوگرد یک غیرفلز است انواع ترکیبات یونی بوجود می‌آورد که ازجمله این ترکیبات می‌توان به سولفیدروی(ZnS)، سولفیدمس(CuS) و سولفیدجیوه(HgS) اشاره کرد. گوگرد به صورت آزاد و ترکیبی موارد مصرف بسیاری دارد ولی بیشترین کاربرد آن برای تهیه‌ی ترکیبات شیمیایی و فرآورده های میانی در چرخه صنعت است. بیشترین مصرف گوگرد در سال‌های اخیر در صنایع کشاورزی و تهیه کودهای فسفات بوده است.

روی یکی از عناصر جد ول تناوبی است که نماد آن Zn و عدد اتمی آن ٣٠ می‌باشد. روی فلزی است به رنگ سفید متمایل به آبی که بر اثر رطوبت هوا تیره رنگ می شود و در حین احتراق رنگ سبز براقی تولید می‌کند. روی بعد از آهن، آلومینیوم و مس چهارمین فلز مورد استفاده در دنیا می‌باشد. از موارد استفاده روی می‌توان آلیاژهای مختلف و فولاد گالوانیزه را نام برد.

این فلز دارای وزن اتمی٦٥/٣٨، چگالی $٧/١٣٣\ \frac{gr}{cm^{٣}}$ و نقطه‌ی ذوب $٤١٩/٨٣^{\circ}C$ می‌باشد، همچنین درجه سختی آن بر حسب واحد موهس ٢/٥ بوده و دارای ظرفیت٢ درگروهIIB جدول تناوبی می‌باشد. این فلز دارای ایزوتوپ‌های طبیعی٧٠ ،٦٨، ٦٦، ٦٤ وایزوتوپ‌های رادیواکتیو٧١،٧٢ ، ٦٩، ٦٥، ٦٣،٦٠ است.

روی فلزی نرم و سفید با قابلیت چکش‌خواری با جلای خاکستری متمایل به آبی قابل حل در اسیدها و بازها و غیرقابل حل در آب می‌باشد.

روی برای آب‌کاری فلزات استفاده می‌شود تا از زنگ‌زدگی آنها جلوگیری کند. همچنین روی درآلیاژهایی نظیر برنج، فلز ماشین تحریر ، فرمول‌های مختلف لحیم نقره آلمانی و... نیز به کار می رود. برنج به‌دلیل استقامت و مقاومت در برابر زنگ زدگی و خوردگی کاربردهای وسیعی دارد . روی به طور گسترده در صنعت خودرو سازی استفاده می شود، همچنین روی لوله ای به عنوان قسمتی از محتوی باطری ها مورد استفاده قرار می‌گیرد.

ZnS ترکیبی از این دو عنصر است که خاصیت نیم‌رسانای با گاف نواری پهن و مستقیم دارد. به‌دلیل وجود گاف نواری پهن، این ترکیب برای LED ها و LD های نور آبی مناسب است. به همین علت در سال‌های اخیر مطالعات زیادی بر روی این مواد به دلیل کاربرد آنها متمرکز شده است. در زمینه رشد بلور به خلوص بالایی از ترکیب نمی‌توان دست یافت به این دلیل که دمای ذوب($1830\ ^{\circ}C$) و همچنین فشار تفکیکی بسیار بالایی($3\times10^{4}\ Pa$) دارد.

همچنین این ترکیب با کاهش دما گذار انتقالی از فاز ورتسایت در دمای $1060\ ^{\circ}C$ به فاز بلندروی دارد. برخی از مشخصات فیزیکی این ترکیب در جدول(۱-۱) آورده شده است. کارهای تجربی فراوانی روی آن انجام شده است که اولین کار تجربی در سال ۱۹۶۹[۵] انجام گردید. جهت اطلاعات بیشتر می توان به مراجع [۷-۶] مراجعه نمود.

جدول۱-۱: مشخصات فیزیکی ترکیب ZnS [۸].

	α - ZnS	β - ZnS
ساختار بلوری	ورتسایت	بلندروی
ثابت شبکه	$a = ۳/۸۲۰ \mathring{A}$ و $c = ٦/۲٦۰ \mathring{A}$	$a = ٥/٤۰۹ \mathring{A}$
چگالی	$٤/۰۸۷ gr/cm^۳$	$٤/۱۰۲ gr/cm^۳$
نقطه ذوب	۱۸۳۰° C	۱۸۳۰° C
ضریب انبساط خطی	$٦/٤۸ \times ۱۰^{-٦} ۱/deg$	$٦/٤۸ \times ۱۰^{-٦} ۱/deg$
رسانایی گرمایی	۰/۲۷ W/cm.K	۰/۲۷ W/cm.K
ثابت دی الکتریک	۸/۳	۹/٦
ضریب شکست	۲/۷۰٥	۲/۷۰٥
گاف نواری در دمای اتاق	۳/٦٦eV	۳/٥٤eV
نوع گاف نواری در راستای Γ	مستقیم	مستقیم
تحرک الکترون	$۱٤۰ cm^۲/V.sec$	$۱٤۰ cm^۲/V.sec$

۱-۲ ساختارهای بلوری

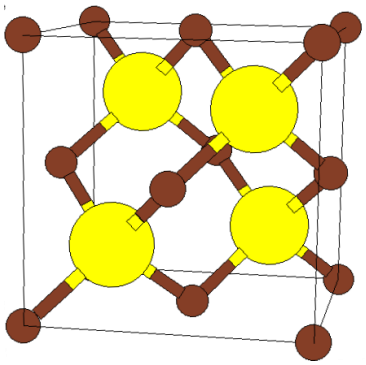
برای این ماده ساختارهای متفاوتی گزارش شده است که ساختارهای پایدار آن بلندروی و ورتسایت می‌باشند ولی تحت تأثیر فشار ، شکل بلوری آن تغییر خوا هد کرد و به شکل های دیگری در می آید. نتایج آزمایشگاهی نشان می دهد که ترکیب سولفیدروی با افزایش فشار (درحدود ۱٦GPa) از فاز بلندروی و ورتسایت گذار فازی به ساختار RS انجام می‌دهد. همچنین محاسبات نظری نشان می‌دهد که ZnS در فشار

متوسط(۱۲-۱۶ GPa) دو فاز دیگر نیز دارد، یک فاز آن مکعبی ساده(SC16) و دیگری Cinnabar است که فاز مکعبی آن تحت فشار از نظر ترمودینامیکی پایدارتراست[۹].

در ادامه به بررسی ساختارهای سولفیدروی می پردازیم:

۱-۲-۱ ساختار و ویژگی‌های فاز بلندروی B_3 (Zincblende)

ساختار سولفیدروی در دمای اتاق و فشار جو به شکل بلندروی است که اکثر مشخصات مربوط به این نیمرسانا در این فاز است . ثابت شبکه تجربی آن برابر a=۵/۴۰۹Å و دارای گروه فضایی F43m می‌باشد. شکل(۱-۱) ساختار فاز بلندروی را نشان می‌دهد[۱۰].



شکل۱-۱: سلول واحد برای ساختار بلندروی.

در هر یاخته‌ی قراردادی آن ۸ اتم وجود دارد. جایگاه این اتم‌ها به ترتیب برای گوگرد (S) در(۰،۰،۰) و برای روی(Zn) در(۰/۲۵ ، ۰/۲۵ ، ۰/۲۵) می‌باشد. بردارهای بسیط این ساختار عبارتند از:

$$A_1=\frac{1}{2}a\hat{y}+\frac{1}{2}a\hat{z} \quad و \quad A_2=\frac{1}{2}a\hat{x}+\frac{1}{2}a\hat{z} \quad و \quad A_3=\frac{1}{2}a\hat{y}+\frac{1}{2}a\hat{y}$$

همچنین بردارهای پایه‌ی این ساختار عبارتند از:

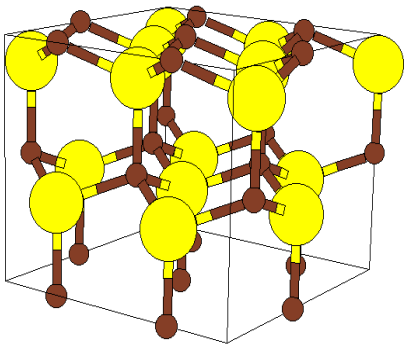
$$B_1=0 \quad و \quad B_2=\frac{1}{4}a\hat{x}+\frac{1}{4}a\hat{y}+\frac{1}{4}a\hat{z}$$

ZnS وزن مولکولی برابر ۹۷/۴۴ و وزن اتمی میانگین برابر ۴۲/۷۲ دارد. آنتالپی ساختار بلندروی برابر $-۲۶۰ Kj/mol$ می‌باشد. چگالی آن در دمای اتاق متغیر است که بازه‌ی گزارش شده آن از $۴/۰۷۵ gr/cm^3$ تا

gr/cm^3 ٤/١٠٢ می‌باشد. همچنین ضریب انبساط حرارتی آن در دمای اتاق برابر $1/K$ ٦/٣٦×١٠$^{-٦}$ است[٨].

١-٢-٢ ساختار ورتسایت B_4 (Wurtzite)

فاز پایدار بعدی فاز ورتسایت می‌باشد این فاز در بالای دمای ١١٠٠ K پایدار است. یعنی ساختار بلندروی تحت تأثیر دما از فاز پایدار بلندروی وارد فاز ورتسایت خواهد شد که ثابت های شبکه آن برابر با a=٣/٨١١Å و c= ٦/٢٣٤ Å بوده و گروه فضایی آن نیز $P6_3mc$ می‌باشد. شکل(١-٢) ساختار ورتسایت را نشان می‌دهد[١١].



شکل١-٢: ساختار ورتسایت سولفید روی.

مکان گوگرد در اتم‌های پایه در دو جایگاه (٠،٠،٠) و ($\frac{١}{٣}$،$\frac{١}{٣}$،$\frac{٢}{٣}$) و مکان روی در اتم‌های پایه به ترتیب در دو جایگاه ($\frac{١}{٨}$،$\frac{١}{٣}$،$\frac{٢}{٣}$)و($\frac{٥}{٨}$،٠،٠) می‌باشند. در هر یاخته قراردادی ساختار ورتسایت ١٢ اتم وجود دارد. عدد هم‌آرایی این ساختار نیز همانند فاز بلند روی ٢ می‌باشد. این ساختار آلوتروپ‌های هگزاگونال دیگری نیز دارد که تفاوت ساختاری آنها در نسبت(c/a) است. مانند: 4H-ZnS با (a=٣/٨١٤Å وc= ١٢/٢٤٦ Å)، 6H-ZnS با (a=٣/٨٢١Å و c= ١٨/٧٣ Å)، همچنین 8H-ZnS و 10H-ZnS. شکل(١-٣) آلوتروپ‌های ساختار ورتسایت را نشان می دهد[٨].

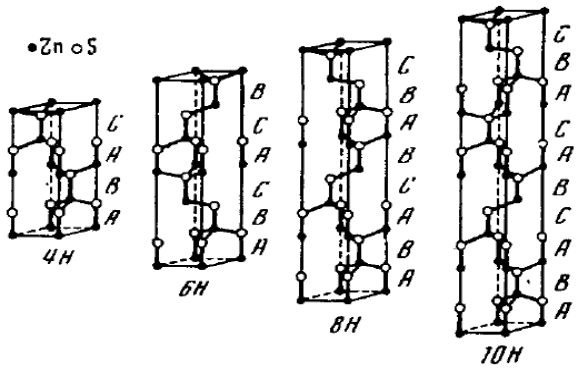
بردارهای بسیط این ساختار عبارتند از:

$$A_1 = \frac{1}{2}aX - \frac{\sqrt{3}}{2}aY \quad و \quad A_2 = \frac{1}{2}aX + \frac{\sqrt{3}}{2}aY \quad و \quad A_3 = cZ$$

همچنین بردارهای پایه‌ی این ساختار عبارتند از:

$$B_1 = \frac{1}{2}aX + \frac{1}{2\sqrt{3}}aY \qquad B_2 = \frac{1}{2}aX - \frac{1}{2\sqrt{3}}aY + \frac{1}{2}cZ$$

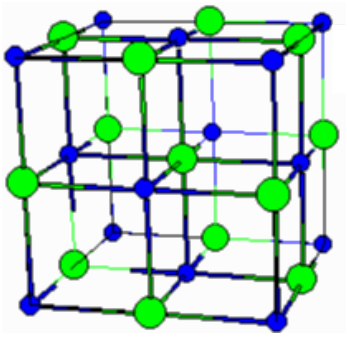
$$B_3 = \frac{1}{2}aX + \frac{1}{2\sqrt{3}}aY + ucZ \qquad B_4 = \frac{1}{2}aX - \frac{1}{2\sqrt{3}}aY + (\frac{1}{2}+u)cZ$$



شکل۱-۳: ساختار آلوتروپ‌های مختلف ZnS در فاز ورتسایت[۸].

۱-۲-۳ ساختار نمک طعام B_1 (RockSalt)

این ساختار در حالت ناپایدار وجود دارد که دارای فاز مکعبی مرکز سطحی (fcc) با ثابت شبکه a=۵/۰۶Å وگروه فضایی Fm3m است این فاز تحت فشار حدود ۱۶ GPa ایجاد می‌شود. گذار فاز از هر دو ساختار بلندروی و ورتسایت امکان پذیر است. شکل(۱-٤) ساختار سولفیدروی را در این ساختار نشان می‌دهد.



شکل۱-٤: ساختار نمک طعام سولفید روی[۱۲].

بردارهای بسیط این ساختار عبارتند از:

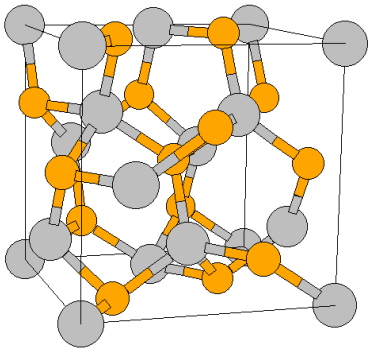
$$A_۳ = \frac{۱}{۲}a\hat{y} + \frac{۱}{۲}a\hat{y} \quad و \quad A_۲ = \frac{۱}{۲}a\hat{x} + \frac{۱}{۲}a\hat{z} \quad و \quad A_۱ = \frac{۱}{۲}a\hat{y} + \frac{۱}{۲}a\hat{z}$$

همچنین بردارهای پایه‌ی این ساختار عبارتند از:

$$B_۲ = \frac{۱}{٤}a\hat{x} + \frac{۱}{٤}a\hat{y} + \frac{۱}{٤}a\hat{z} \quad و \quad B_۱ = ۰$$

۱-۲-٤ ساختار مکعبی ساده(SC16)

این ساختار تحت فشار متوسط ۱۲/۸-۱٦/۲ GPa بوجود می‌آید که از نظر ترمودینامیکی در محدوده‌ی این فشار پایدار است. ثابت شبکه این ساختار برابر a=٦/٥٨٦Å است وگروه فضایی آنPa3 می‌باشد. این فاز دارای ساختار تتراگونال با فشردگی بیشتر از ساختار الماس است . شکل(۱-۵) ساختار این فاز را نشان می‌دهد[۱۳].



شکل۱-۵: ساختار مکعبی ساده ZnS.

که بردارهای بسیط آن عبارتند از:

$$A_۳ = a\hat{z} \quad و \quad A_۲ = a\hat{y} \quad و \quad A_۱ = a\hat{x}$$

وهمچنین بردارهای پایه‌ی این ساختار عبارتند از:

$$B_۲ = (۱/۲ + X_۱)a\hat{x} + (۱/۲ - X_۱)a\hat{y} - X_۱a\hat{z} \quad و \quad B_۱ = X_۱a\hat{x} + X_۱a\hat{y} + X_۱a\hat{z}$$

$$B_٤ = (۱/۲ - X_۱)a\hat{x} - X_۱a\hat{y} + (۱/۲ + X_۱)a\hat{z} \quad و \quad B_۳ = -X_۱a\hat{x} + (۱/۲ + X_۱)a\hat{y} + (۱/۲ - X_۱)a\hat{z}$$

$$B_٦ = (۱/۲ - X_۱)a\hat{x} + (۱/۲ + X_۱)a\hat{y} + X_۱a\hat{z} \quad و \quad B_۵ = -X_۱a\hat{x} - X_۱a\hat{y} - X_۱a\hat{z}$$

$$B_۸ = (۱/۲ + X_۱)a\hat{x} + X_۱a\hat{y} + (۱/۲ - X_۱)a\hat{z} \quad و \quad B_۷ = +X_۱a\hat{x} + (۱/۲ - X_۱)a\hat{y} + (۱/۲ + X_۱)a\hat{z}$$