

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



پایان نامه کارشناسی ارشد رشته فیزیک گرایش حالت جامد

مطالعه‌ی خواص فیزیکی ترکیب **BeS** و مدل‌سازی نانوسیم آن با استفاده از  
نظریه تابعی چگالی

استاد راهنما:  
دکتر علی مختاری

استاد مشاور:  
دکتر محمد مردانی

پژوهشگر:  
سمیه فرجی نافچی

دی ماه ۱۳۸۸

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات  
و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه  
متعلق به دانشگاه شهرکرد است.

به نام او که زیباست و نام زیبایش زیور حرکلام و یادش فروغ دل‌هاست. مبعودی بی‌مانند و مهربان، هم او که در هر لحظه‌ای فراخواندش پاسخم داد و هرگز در رخ‌ها  
تنه‌ایم نگذاشت. از او پاسگزارم که مسیر زندگی مرا در تپایی رسیدن به سرچشمه‌ی جوشان علم لایزالش قرار داد و یاریم کرد تا یکی از بی‌نهایت سرمنزل مقصود را

برپایان برسایم و توفیق کسب علم و دانش در محضر اساتید مجرب و فریخته‌ترابه من عنایت فرمود. پس تحت آن یگانه راسپاس می‌گویم و از اوستی خواهم که  
حلاوت علم آموزی را در وجودم جاودانه سازد، و ابا به مصداق «لم یسکر الخلق» بر خود لازم می‌دانم اینک که در پرتویاری خداوند توانستم یکی دیگر  
از مراحل زندگی خود را پشت سر بگذارم، مراتب پاس خود را به کلیه کسانی که در طول این راه یاریم نمودند و مرا مورد لطف خود قرار دادند ابراز نمایم.  
در آغاز فرصت را غنیمت شمرده و از پدر و مادر مهربانم که در طول دوران زندگی و تحصیل همیشه تکیه‌گاه و مشوق من بودند، سپاسگزاری کنم.  
از اساتید راهبانه‌های فرزانه و بزرگوارم جناب آقای دکتر علی محمدی، که در کمال تواضع و فروتنی با ارزشی نظریات ارزشمند خود مرا یاری نمودند و از راهبانه‌های ما  
حمایت‌های ایشان همواره بهره‌مند بوده‌ام، و اوقات گرانبهای خود را بی دریغ در اختیارم گذاشتند، نهایت تشکر و قدردانی را دارم.  
از جناب آقای دکتر محمد مردافعی، که با بزرگواری مشاورت این پایان نامه را تقبل نمودند، صمیمانه سپاسگزارم و آرزوی موفقیت روزافزون برای ایشان را  
آرزو مندم.

از اساتید ارجمند، جناب آقای دکتر سید جواد هاشمی فروجناب آقای دکتر حسن ربانی، که زحمت بازنوایی و داوری این پایان نامه را پذیرفتند و مرا برین منت خود  
ساختند، صمیمانه تشکر می‌نمایم.

از کلیه اساتید کرامت‌دور و کاکل‌نات محترم دانشکده علوم پایه که در این دوره، همواره درس علم و اخلاق از محضرشان فراگرفتم، تشکر و قدردانی می‌نمایم.  
سپاسگزارم تک اعضای خانواده‌ی مهربانم، ستم، خواهران و برادران شفقتم که با حمایت‌های صمیمانه‌شان، همواره مرا در رسیدن به اهدافم یاری کرده‌اند.  
از دوستانی که افتخار آشنایی با آن‌ها نصیبم گردید و تمام دستاوی‌های در تمام این دوره تحصیلی مرا یاری نموده‌اند، و از مساعدت‌های آن‌ها بهره‌مند شده‌ام، بی‌نیابت  
سپاسگزارم.

در پاس از همه‌ی این بزرگواران تنه‌ای توانم بگویم، اگر راهبانه‌های ما، هدایت‌ها و حمایت‌های آن‌ها نبود، این رساله هرگز به سرمنزل مقصود نمی‌رسید.  
بارها! این اندک را از بنده‌ای که به او توان اندیشیدن داده‌ای بپذیر و او را یاور باش، تائیس از پیش در رابست کام بردارد.

آمین یارب العالمین

سید فرجی

تقدیم به بهترین های زندگی:

پدر و مادر عزیزم،

که در تمام مراحل زندگی، همچون چراغی فروزان و مثل هدایت زندگی بوده اند.

برادران و خواهران دوست داشتنی ام،

که در تمام مراحل زندگی، پشتیبان و یاور من بوده اند.

چکیده:

در کار حاضر، ابتدا با استفاده از بسته محاسباتی WIEN2k و بمنظور بدست آوردن فاز پایدارتر این ترکیب، به بررسی ابتدا به ساکن خواص ساختاری و الکترونی ترکیب BeS در چهار فاز ساختاری نیکل آرسناید، سنگ نمک، وورتسایت (WZ) و بلند روی (ZB) پرداخته ایم. سپس بر روی دو فاز پایدارتر WZ و ZB، و با استفاده از بسته

محاسباتی PWSCF محاسبات حالت انبوهه را تکرار نموده‌ایم. در نهایت با مدل‌سازی رایانه‌ای، خواص ساختاری و الکترونی نانوسیم‌های [111]ZB و [0001]WZ این ترکیب، با سطح مقطع‌های مثلثی و شش گوشه را به صورت ابتدا به ساکن و با استفاده از امواج تخت و شبه پتانسیل، بررسی کرده‌ایم. برای بیان نقش پیوندهای آویزان در پایداری نانوسیم‌ها نیز، از مدلی پدیده شناختی استفاده نموده‌ایم. مطالعات ساختاری انجام شده بیانگر این است که بر خلاف حالت انبوهه، در قطرهای کوچکتر از  $133/3$  آنگستروم، نانوسیم‌های WZ پایدارتر می‌باشند. بررسی خواص الکترونی این دسته از نانوسیم‌ها نشان می‌دهد که همانند حالت انبوهه، هر دو نوع نانوسیم نیم‌رسانا بوده و مقدار گاف نواری کمتر از مقدار حالت انبوهه می‌باشد و شدیداً تحت تاثیر پیوندهای آویزان سطحی و اندازه نانوسیم است.

کلمات کلیدی: مدل‌سازی، نظریه‌ی تابعی چگالی، امواج تخت بهبود یافته، پتانسیل کامل، شبه پتانسیل، خواص ساختاری، خواص الکترونی، پارامتر شبکه، انرژی هم‌دوسی، طول پیوند، چگالی حالت‌ها، پیوندهای آویزان، نانوسیم، مدول یانگ.

## فهرست مطالب

شماره صفحه	عنوان
۷	<b>فصل اول - مقدمه</b>
۷	۱-۱ فن آوری نانو و مفاهیم وابسته به آن
۷	۱-۱-۱ مقدمه
۸	۲-۱-۱ فن آوری نانو و تاریخچه آن
۹	۳-۱-۱ شاخه‌های فن آوری نانو
۱۱	۴-۱-۱ نقش نانوساختارها در فن آوری نانو و تکنیک‌های رشد
۱۳	۲-۱ انگیزه و طرح کلی پایان‌نامه
۱۳	۱-۲-۱ مقدمه‌ای بر قسمت نظری
۱۵	۲-۲-۱ نیمرساناها و ترکیب BeS
۱۶	۳-۲-۱ نانوسیم‌ها
۱۸	<b>فصل دوم - حل معادله شرودینگر دستگاه‌های بس ذره‌ای</b>
۱۸	۱-۲ دستگاه‌های بس ذره‌ای
۱۹	۱-۱-۲ تقریب بورن - اوپنهایمر
۲۰	۲-۱-۲ تقریب الکترون مستقل
۲۲	۲-۲ نظریه تابعی چگالی
۲۲	۱-۲-۲ روش توماس - فرمی و تعمیم‌های آن
۲۳	۲-۲-۲ قضایای هوهنبرگ و کوهن
۲۵	۳-۲-۲ معادلات خودسازگار کوهن - شم
۲۸	۳-۲ نکاتی در حل معادلات کوهن - شم
۲۹	۱-۳-۲ انتخاب پایه
۳۰	۱-۱-۳-۲ موج تخت
۳۰	۲-۱-۳-۲ امواج تخت متعامد (OPWs)
۳۲	۳-۱-۳-۲ روش بستگی قوی
۳۲	۴-۱-۳-۲ پایه‌های دوگانه
۳۳	۲-۳-۲ شبه‌پتانسیل
۳۳	۱-۲-۳-۲ مقدمه و تاریخچه تقریب شبه‌پتانسیل
۳۴	۲-۲-۳-۲ تبدیل شبه‌پتانسیل
۳۶	۳-۲-۳-۲ پتانسیل‌های یونی مدل
۳۷	۴-۲-۳-۲ شبه‌پتانسیل‌های تجربی و ابتدا به ساکن
۳۸	۵-۲-۳-۲ خواص شبه‌پتانسیل‌های ابتدا به ساکن
۳۹	۶-۲-۳-۲ تولید شبه‌پتانسیل ابتدا به ساکن
۴۱	۷-۲-۳-۲ واپوشانی شبه‌پتانسیل
۴۲	۸-۲-۳-۲ شبه‌پتانسیل‌های بار - پایسته و فوق نرم

۴۴	۳-۳-۲ تقریب نمونه‌گیری نقاط $k$
۴۴	۴-۳-۲ تقریب انرژی قطع
۴۶	<b>فصل سوم - محاسبه خواص ساختاری و الکترونی ترکیب BeS</b>
۴۶	۱-۳ مقدمه
۴۷	۲-۳ روش FP-LAPW
۴۹	۳-۳ روش LAPW+LO
۵۰	۴-۳ روش APW+lo
۵۱	۵-۳ تعیین پارامترهای اولیه در نرم‌افزار WIEN2k
۵۱	۱-۵-۳ تعیین شعاع کره موافین - تین ( $R_{MT}$ )
۵۲	۲-۵-۳ تعیین انرژی جداسازی
۵۲	۳-۵-۳ تعیین تقریب انرژی پتانسیل تبادلی - همبستگی
۵۲	۴-۵-۳ تعیین نقاط $k$ بهینه و $K_{max}$
۵۳	۵-۵-۳ تعیین ثابت شبکه
۵۳	۶-۳ خواص الکترونی
۵۴	۷-۳ نتایج محاسبات با پتانسیل کامل
۵۴	۱-۷-۳ ساختار سنگ نمک
۵۸	۲-۷-۳ ساختار نیکل آرسناید
۶۲	۳-۷-۳ ساختار بلند روی
۶۶	۴-۷-۳ ساختار وورتسایت
۶۹	۵-۷-۳ نتیجه‌گیری
۷۰	۸-۳ نتایج محاسبات با استفاده از روش شبه‌پتانسیل
۷۰	۱-۸-۳ چگونگی بهینه‌سازی کمیت‌های مورد نیاز در نرم‌افزار PWSCF
۷۱	۲-۸-۳ ساختار بلند روی
۷۴	۳-۸-۳ ساختار وورتسایت
۷۷	۴-۸-۳ محاسبه انرژی همدوسی
۷۸	<b>فصل چهارم - نانوسیم‌های BeS</b>
۷۸	۱-۴ مقدمه
۷۹	۲-۴ شبیه‌سازی نانوسیم‌ها و آماده‌سازی فایل ورودی
۷۹	۱-۲-۴ تعیین مکان اتم‌ها
۸۴	۲-۲-۴ فرایندهای واهلش
۸۵	۳-۲-۴ تکنیک هموارسازی (smearing)
۸۷	۳-۴ ویژگی‌های عمومی نانوسیم‌های $ZB[111]$ و $WZ[0001]$
۸۸	۴-۴ خواص ساختاری نانوسیم‌های BeS
۸۸	۱-۴-۴ تغییر طول نانوسیم‌ها
۹۵	۲-۴-۴ اثر واهلش بر روی مکان، زوایا و طول پیوندها
۹۹	۳-۴-۴ پایداری نانوسیم‌های BeS
۱۰۱	۴-۴-۴ محاسبه انرژی پیوندهای آویزان



۱۰۳	۵-۴-۴ محاسبه مدول یانگ (Y)
۱۱۰	۵-۴ خواص الکترونی نانوسیم‌های BeS
۱۱۰	۱-۵-۴ نانوسیم‌های فاز WZ ترکیب BeS
۱۱۶	۲-۵-۴ نانوسیم‌های فاز ZB ترکیب BeS
۱۲۰	۳-۵-۴ تاثیر واهلش ساختار بر روی گاف نواری
۱۲۲	۶-۴ بررسی کلی و نتیجه‌گیری
۱۲۳	پیشنهادات
۱۲۴	مراجع

### فهرست شکل‌ها و نمودارها

شماره صفحه	عنوان
۱۱	شکل ۱-۱ از چپ به راست: انبوهه چهار گوشه (سه بعدی)، چاه کوانتومی چهار گوشه (دو بعدی)، سیم کوانتومی چهار گوشه (یک بعدی)، نقطه کوانتومی چهار گوشه (صفر بعدی).
۳۹	شکل ۱-۲ انطباق پتانسیل واقعی و شبه پتانسیل و همچنین تابع موج و شبه تابع موج در نواحی خارج از شعاع مغزه.
۴۷	شکل ۱-۳ تقسیم سلول واحد به دو ناحیه مغزه (I) و بین جایگاهی (II).
۴۸	شکل ۲-۳ نمایش طرح‌وار پتانسیل موفین - تین.
۵۵	شکل ۳-۳ ساختار سنگ نمک در دو سمت‌گیری مختلف.
۵۸	شکل ۴-۳ نمایی از ترکیب BeS در فاز ساختاری نیکل آرسناید: الف) از طرف پهلو، ب) از بالا.
۶۲	شکل ۵-۳ ساختار سه بعدی ترکیب BeS در فاز ساختاری بلند روی.
۶۶	شکل ۶-۳ ترکیب BeS در فاز ساختاری وورتسایت: الف) از بالا، ب) از پهلو.
۸۰	شکل ۱-۴ تصویر سه بعدی ساختارهای WZ و ZB به ترتیب در جهت‌های [۰۰۰۱] و [۱۱۱]. حروف A و B و C نشان دهنده توالی چینش زوج لایه‌ها در این دو ساختار است.
۸۱	شکل ۲-۴ سطح مقطع گسترده ساختار ZB در جهت [۱۱۱].
۸۲	شکل ۳-۴ چگونگی اندازه‌گیری طول خلاء در نانوسیم.
۸۷	شکل ۴-۴ هموارسازی گوسی.
۹۳	شکل ۵-۴ سطح مقطع نانوسیم‌های WZ در حالت‌های قبل (a) و بعد (b) از واهلش.
۹۴	شکل ۶-۴ سطح مقطع نانوسیم‌های ZB قبل (a) و بعد (b) از واهلش.
۹۶	شکل ۷-۴ نمایی از دیواره نانوسیم‌های WZ (a) قبل و (b) بعد از واهلش.
۹۷	شکل ۸-۴ نمایی از دیواره نانوسیم‌های ZB (a) قبل و (b) بعد از واهلش.
۹۸	شکل ۹-۴ نمادگذاری پیوندها و زوایای تغییر کرده در اثر واهلش.
۵۶	نمودار ۱-۳ منحنی تغییرات انرژی کل بر حسب حجم سلول بسیط فاز ساختاری سنگ نمک.

- ۵۷ نمودار ۲-۳ نوارهای انرژی فاز ساختاری سنگ نمک.
- ۵۷ نمودار ۳-۳ چگالی حالت‌های کل و جزئی سهم اوربیتال‌های s و p و d اتم‌های Be و S در فاز ساختاری سنگ نمک.
- ۵۹ نمودار ۴-۳ منحنی تغییرات انرژی کل برحسب حجم، برای فاز ساختاری نیکل آرسناید در ترکیب BeS.
- ۵۹ نمودار ۵-۳ نوارهای انرژی فاز ساختاری نیکل آرسناید، در ترکیب BeS.
- ۶۰ نمودار ۶-۳ چگالی حالت‌های کل و جزئی ناشی از اوربیتال‌های s و p و d اتم‌های Be و S در ساختار نیکل آرسناید.
- ۶۳ نمودار ۷-۳ منحنی تغییرات انرژی کل برحسب حجم در فاز ساختاری بلند روی.
- ۶۳ نمودار ۸-۳ ساختار نواری ترکیب سولفید بریلیوم در فاز ساختاری بلند روی.
- ۶۵ نمودار ۹-۳ چگالی حالت‌های کل و جزئی سهم اوربیتال‌های s و p و d اتم‌های Be و S در ساختار بلند روی.
- ۶۷ نمودار ۱۰-۳ منحنی تغییرات انرژی کل برحسب حجم سلول بسیط ترکیب BeS در فاز ساختاری وورتسایت.
- ۶۷ نمودار ۱۱-۳ ساختار نواری ترکیب BeS در فاز ساختاری وورتسایت.
- ۶۸ نمودار ۱۲-۳ چگالی حالت‌های کل و جزئی سهم اوربیتال‌های s و p و d اتم‌های Be و S در ساختار وورتسایت.
- ۶۹ نمودار ۱۳-۳ نمودار انرژی برحسب حجم واحد مولکول چهار فاز ساختاری ترکیب BeS.
- ۶۹ نمودار ۱۴-۳ نمودار انرژی برحسب حجم واحد مولکول دو فاز ساختاری وورتسایت و بلند روی ترکیب BeS.
- ۷۱ نمودار ۱۵-۳ تغییرات انرژی نسبت به  $ecutwfc$  در ساختار بلند روی.
- ۷۲ نمودار ۱۶-۳ تغییرات انرژی کل نسبت به  $ecutrho$  در ساختار بلند روی.
- ۷۲ نمودار ۱۷-۳ تغییرات انرژی نسبت به تعداد  $k$ -point در ساختار بلند روی.
- ۷۲ نمودار ۱۸-۳ تغییرات انرژی نسبت به حجم در ساختار بلند روی.
- ۷۳ نمودار ۱۹-۳ ساختار نواری فاز بلند روی ترکیب BeS.
- ۷۳ نمودار ۲۰-۳ چگالی حالت‌های کل و چگالی حالت به ازاء هر اوربیتال اتمی موجود در ساختار بلند روی.
- ۷۴ نمودار ۲۱-۳ تغییرات انرژی کل نسبت به تغییرات  $ecutwfc$  در ساختار وورتسایت.
- ۷۴ نمودار ۲۲-۳ تغییرات انرژی کل نسبت به تغییرات  $ecutrho$  در ساختار وورتسایت.
- ۷۵ نمودار ۲۳-۳ تغییرات انرژی کل نسبت به  $k$ -point در ساختار وورتسایت.
- ۷۵ نمودار ۲۴-۳ تغییرات انرژی نسبت به حجم در ساختار وورتسایت.
- ۷۶ نمودار ۲۵-۳ ساختار نواری ترکیب BeS در فاز ساختاری وورتسایت.
- ۷۶ نمودار ۲۶-۳ چگالی حالت‌های کل و جزئی ترکیب BeS در فاز ساختاری وورتسایت.
- ۸۲ نمودار ۱-۴ تعیین مقدار بهینه خلاء برای نانوسیم.
- ۹۰ نمودار ۲-۴ تغییرات انرژی کل نسبت به تغییر پارامتر c در نانوسیم ZB-H(6,6,2).
- ۹۰ نمودار ۳-۴ تغییرات انرژی کل نسبت به تغییر پارامتر c در نانوسیم ZB-H(14,12,12).
- ۹۰ نمودار ۴-۴ تغییرات انرژی کل نسبت به تغییر پارامتر c در نانوسیم WZ-H(6,6).

- نمودار ۴-۵ تغییرات انرژی کل نسبت به تغییر پارامتر c در نانوسیم WZ-H(24,24). ۹۱
- نمودار ۴-۶ تغییرات انرژی کل نسبت به تغییر پارامتر c در نانوسیم WZ-T(14,12). ۹۱
- نمودار ۴-۷ تغییرات انرژی کل نسبت به تغییر پارامتر c در نانوسیم WZ-T(38,36) ۹۱
- نمودار ۴-۸ مقادیر انرژی همدوسی به دست آمده از حل خودسازگار معادلات کوهن-شم. ۱۰۰
- نمودار ۴-۹ تغییرات انرژی همدوسی نسبت به تغییر قطر نانوسیم. علامت‌های مثلث و مربع، مربوط به مقادیری است که از محاسبات به دست آمده، و علامت‌های ستاره و دایره، مربوط به مقادیری است که با در نظر گرفتن DB ها در سطوح جانبی و با استفاده از وابست (۴-۸) و (۴-۹) برونمایی شده‌اند. برای مقایسه بهتر، مقادیر مربوط به حالت انبوهه نیز نشان داده شده است. ۱۰۳
- نمودار ۴-۱۰ تغییرات انرژی نسبت به تغییر طول نسبی در نانوسیم ZB-H(6,6,2) ۱۰۵
- نمودار ۴-۱۱ تغییرات انرژی نسبت به تغییر طول نسبی در نانوسیم ZB-H(14,12,12) ۱۰۶
- نمودار ۴-۱۲ تغییرات انرژی نسبت به تغییر طول نسبی در نانوسیم WZ-H(6,6). ۱۰۶
- نمودار ۴-۱۳ تغییرات انرژی نسبت به تغییر طول نسبی در نانوسیم WZ-T(14,12). ۱۰۷
- نمودار ۴-۱۴ تغییرات انرژی نسبت به تغییر طول نسبی در نانوسیم WZ-H(24,24). ۱۰۷
- نمودار ۴-۱۵ تغییرات انرژی نسبت به تغییر طول در نانوسیم WZ-T(38,36). ۱۰۸
- نمودار ۴-۱۶ تغییرات انرژی نسبت به تغییر طول نسبی حالت انبوهه BeS در فاز ساختاری ZB در جهت [۱۱۱]. ۱۰۸
- نمودار ۴-۱۷ تغییرات انرژی نسبت به تغییر طول نسبی حالت انبوهه BeS در فاز ساختاری WZ در جهت [۰۰۱]. ۱۰۹
- نمودار ۴-۱۸ چگالی حالت‌های کلی و جزئی نانوسیم WZ-H(6,6). ۱۱۱
- نمودار ۴-۱۹ چگالی حالت‌های کلی و جزئی نانوسیم WZ-T(14,12). ۱۱۱
- نمودار ۴-۲۰ چگالی حالت‌های کلی و جزئی نانوسیم WZ-H(24,24). ۱۱۲
- نمودار ۴-۲۱ چگالی حالت‌های کلی و جزئی نانوسیم WZ-T(38,36). ۱۱۲
- نمودار ۴-۲۲ چگالی حالت‌های کلی و جزئی نانوسیم WZ-H(54,54). ۱۱۳
- نمودار ۴-۲۳ تغییرات چگالی حالت‌های کلی نانوسیم‌های WZ. ۱۱۴
- نمودار ۴-۲۴ چگالی حالت‌های کلی و جزئی نانوسیم ZB-H(6,6,2). ۱۱۶
- نمودار ۴-۲۵ چگالی حالت‌های کلی و جزئی نانوسیم ZB-H(14,12,12). ۱۱۷
- نمودار ۴-۲۶ چگالی حالت‌های کلی و جزئی نانوسیم ZB-H(26,24,24). ۱۱۷
- نمودار ۴-۲۷ چگالی حالت‌های کلی و جزئی نانوسیم ZB-H(42,40,40). ۱۱۸
- نمودار ۴-۲۸ تغییرات چگالی کل در نانوسیم‌های ZB. ۱۲۰
- نمودار ۴-۲۹ تغییرات چگالی کل در حالت (a) مکان و پارامتر c و اهلیده نشده‌اند، (b) مکان اتم‌ها و اهلیده شده اما پارامتر c برابر با مقدار انبوهه است، (c) مکان اتم‌ها و پارامتر c و اهلیده شده‌اند. ۱۲۱

## فهرست جدول‌ها

شماره صفحه	عنوان
۵۶	جدول ۱-۳ مقایسه خواص ساختاری و الکترونی به دست آمده برای ساختار سنگ نمک با نتایج دیگران.
۶۰	جدول ۲-۳ مقایسه گاف نواری (eV) محاسبه شده برای ساختار نیکل آرسناید با نتایج دیگران.
۶۱	جدول ۳-۳ مقایسه خواص ساختاری محاسبه شده برای ساختار نیکل آرسناید با نتایج دیگران.
۶۴	جدول ۴-۳ مقایسه گاف نواری (eV) محاسبه شده برای فاز ساختاری بلند روی با نتایج دیگران.
۶۴	جدول ۵-۳ مقایسه خواص ساختاری ترکیب BeS در فاز ساختاری بلند روی محاسبه شده، با نتایج دیگران.
۶۸	جدول ۶-۳ مقایسه خواص ساختاری وورتسایت محاسبه شده با نتایج دیگران.
۷۰	جدول ۷-۳ انرژی هر مولکول BeS در فازهای ساختاری مختلف بررسی شده.
۸۹	جدول ۱-۴ خواص ساختاری نانوسیم‌های ZB و WZ.
۹۹	جدول ۲-۴ مقادیر طول (Å) و زوایای پیوندی (درجه).
۱۰۰	جدول ۳-۴ مقادیر انرژی کل و همدوسی محاسبه شده برای نانوسیم‌ها.
۱۰۲	جدول ۴-۴ مقادیر انرژی پیوندهای آویزان محاسبه شده برای نانوسیم‌های BeS.
۱۱۰	جدول ۵-۴ مقادیر به دست آمده برای مدول یانگ ساختارهای انبوهه و نانوسیم.
۱۱۵	جدول ۶-۴ تغییرات پهنای نوارهای ظرفیت، انرژی فرمی و گاف نواری نانوسیم‌های WZ (واحدها بر حسب eV).
۱۱۹	جدول ۷-۴ تغییرات پهنای نوارهای ظرفیت، انرژی فرمی و گاف نواری نانوسیم‌های ZB (واحدها بر حسب eV).
۱۲۲	جدول ۸-۴ تاثیر واهلش‌ها بر روی ساختار نواری WZ-H(6,6).

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱ فن آوری نانو و مفاهیم وابسته به آن

##### ۱-۱-۱ مقدمه

خواص فیزیکی جامدها، به ویژه خواص الکترونی و اپتیکی آنها به رفتار الکترونی و حالت‌های الکترونی آنها بستگی مستقیم دارد. از این رو محاسبه حالت‌های الکترونی جامدها و تعیین رفتار نوارهای انرژی در آنها، از مهمترین مباحث پژوهشی نظری، تجربی و محاسباتی در فیزیک ماده چگال است.

راه حل اساسی برای مطالعه‌ی حالت‌های الکترونی به حل مسئله‌ی بس‌ذره‌ای منتهی می‌شود. توصیف دستگاه‌های بس‌ذره‌ای در مقیاس‌های مختلف یکی از اهداف اساسی فیزیک‌دانان در قرن حاضر است. یک دستگاه بس‌ذره‌ای همانند اتم‌ها، مولکول‌ها، بلورها و... از تعداد زیادی ذره که با هم برهم‌کنش‌های کلاسیکی و کوانتومی دارند تشکیل شده است. برای بررسی رایانه‌ای خواص چنین دستگاه‌هایی از یکی از دو روش شبیه‌سازی کلاسیکی یا کوانتومی استفاده می‌شود. به‌عنوان مثال مطالعه‌ی یک دستگاه بس‌ذره‌ای تا صدها هزار ذره فقط با روش‌های کلاسیکی امکان‌پذیر است و با روش‌های کوانتومی می‌توان دستگاه‌هایی را که تعداد ذرات آنها به مراتب کمتر است را بررسی کرد [۱]. هر کدام از این دو رهیافت دارای معایب و مزایایی هستند. مزیت رهیافت کلاسیکی در این است که به محاسبات بسیار زیادی نیاز دارد اما دقت محاسبات به اندازه کافی بالا نیست. در روش کلاسیکی برای محاسبه‌ی انرژی دستگاه، پتانسیل بین ذرات از نوع لnard-جونز و یا انواع پیشرفته‌تر دیگر، در نظر گرفته می‌شود و سپس با استفاده از آن نیروی وارد بر ذرات و در نهایت انرژی دستگاه محاسبه می‌شود. رهیافت دوم دارای این مزیت است که در آن نتیجه‌ی محاسبات به اندازه کافی دقیق می‌باشد ولی محاسبات بسیار زیادی نیاز است، لذا واضح است که حل و بررسی کامل و دقیق مسئله بس‌ذره‌ای بصورت کوانتومی دقیق، عملاً امکان‌پذیر نیست و از این رو از آغاز پایه‌گذاری علم فیزیک حالت جامد، تلاش پژوهش‌گران بر این بوده است تا به عنوان یک تقریب مسئله بس‌الکترونی در حالت جامد را به یک مسئله‌ی تک‌ذره‌ای قابل حل تبدیل کنند، بنابراین تقریب‌های زیادی برای امکان‌پذیر

شدن این مطالعات ایجاد شده است. به عنوان مثال الکترون‌ها در فلزات توسط گاز الکترون آزاد تقریب زده می‌شوند که بطور شگفت‌آوری در توصیف رفتار الکترونی در فلزات قلیایی موفق بوده است. مثال دیگر نظریه‌ی مایع فرمی است که رفتار شبه‌ذرات را در نزدیک سطح فرمی بخوبی توصیف می‌کند ولی با همه‌ی این‌ها، این تقریب‌ها برای عایق‌ها و نیمه‌هادی‌ها کافی نیست و نیاز به روشی دیگر داریم که با دقت بیشتری برهم‌کنش میان الکترون با یون و با دیگر الکترون‌ها را پیش‌بینی کند و این نیاز در نظریه تابعی چگالی برآورده شده است. این نظریه علاوه بر این که پاسخگوی محاسبات در زمینه انبوهه است، در نانو ساختارها نیز کاربرد دارد و نیاز ما را برآورده می‌کند. پیشرفت‌های اخیر در تکنیک رشد بلور، امکان درک ساختارهای با بعد نانو را فراهم ساخته است. این دستگاه‌ها چنان کوچک هستند که خواص الکترونی و اپتیکی آن‌ها به مقدار قابل ملاحظه‌ای از خواص این مواد در حالت انبوهه متفاوت است. در این ساختارهای فوق العاده کوچک، تابع موج حامل‌ها در داخل مواد جایگزیده بوده و منجر به اثراتی می‌شوند که آن‌ها را اثر تحدید کوانتومی<sup>۱</sup> می‌گویند.

## ۱-۲ فن‌آوری نانو و تاریخچه آن

فن‌آوری نانو واژه‌ای است کلی، که به تمام فن‌آوری‌های پیشرفته در عرصه کار با مقیاس نانو گفته می‌شود. معمولاً منظور از مقیاس نانو ابعادی در حدود ۱۰۰-۱ نانومتر است. در حال حاضر فن‌آوری نانو در علوم پایه و مهندسی گسترش چشم‌گیری یافته است. صنایع الکترونیک در کوتاه‌مدت و صنایع بهداشت و درمان در درازمدت بیشترین اثربخشی را از فن‌آوری نانو داشته‌اند. این فن‌آوری، محدوده‌ای از فن‌آوری است که در آن مطالعات و ساخت مواد در مقیاس‌های اتمی و مولکولی و یا بصورت کلی‌تر در ابعاد نانومتر صورت می‌پذیرد. کار کردن در مقیاس نانو، در مقایسه با انبوهه‌ها، منجر به تولید موادی می‌شود که سبک‌تر، پایدارتر و دارای آلودگی کمتر برای محیط زیست هستند. این فن‌آوری در حقیقت خلق و استفاده از ساختارها، ابزارها و دستگاه‌هایی است که به خاطر اندازه کوچک یا حد میانه آن‌ها، خواص و عملکرد نوینی دارند و توانایی کنترل یا دست‌کاری در سطوح اتمی را شامل می‌شود.

اغلب تصور می‌شود که این فن‌آوری از قرن ۱۹ آغاز شده است، در حالی که اگر به گذشته دور نگاهی بیفکنیم، دیده می‌شود که ۴۰۰ سال قبل از میلاد، یونانیان از واژه‌های اتم و عنصر که کوچکتر از ابعاد نانو هستند، برای شرح کوچک‌ترین جزء هر ماده استفاده می‌کردند. تحقیقات باستان‌شناسان نشان می‌دهد که در سال ۵۸۴ میلادی ایرانیان قدیم از نانوذرات نقره و مس به قطر ۲۰ نانومتر برای تزئین سفال استفاده می‌نمودند. سال ۱۸۴۰ میلادی، برای اولین بار در کلیسای شهر میلان *Nicola da varallo* رنگ قرمزی را که حاوی نانوذرات کلوئیدی طلا بود، در شیشه‌های آنجا بکار برد. فن‌آوری عکاسی در قرن‌های ۱۸ و ۱۹ وابسته به تهیه نانوذرات حساس به نور، پیشرفت‌های زیادی کرد. در سال ۱۸۷۵ میلادی، محلول کلوئیدی طلا توسط مایکل فارادی کشف شد. در سال ۱۸۹۷ میلادی، الکترون توسط تامسون کشف شد و در سال ۱۹۰۵ میلادی، رفتار محلول‌های کلوئیدی توسط آلبرت انیشتین تشریح شد. در سال ۱۹۳۲ میلادی،

لایه‌های اتمی‌ای به ضخامت یک مولکول توسط لانگمیر<sup>۲</sup> ایجاد شد. با این وجود تا سال ۱۹۵۹ بیشتر دانشمندان و مهندسان تصویری از وجود وسایلی در ابعاد نانومتر نداشتند تا اینکه ریچارد فاینمن<sup>۳</sup>، نابغه بزرگ فیزیک، در نشست سالانه انجمن فیزیک آمریکا، در دانشگاه صنعتی کالیفرنیا به معرفی دانش جدیدی پرداخت که نهایتاً فن‌آوری نانو<sup>۴</sup> نام‌گذاری شد. مقاله‌ی وی تحت عنوان «جاهای زیادی در ته وجود دارد»<sup>۵</sup> تنها اشاره‌ای بود بر این‌که، می‌توان از تمامی اتم‌های موجود در ماده برای ساخت یک ریز ابزار استفاده کرد و پیشگویی او برای احتمال ساخت ابزارهایی با دقت بالا و قابلیت ذخیره‌سازی زیاد اکنون به حقیقت پیوسته است. به همین دلیل، او را پدر علم نانو نامیده‌اند. وی پیش‌بینی نمود که ضخامت سیم‌های ارتباطی تا حدود ۱۰ تا ۱۰۰ اتم می‌تواند کوچک‌تر شوند. پس از آن در سال ۱۹۸۱، شرکت IBM به توانمندی جابجا کردن اتم‌ها بصورت تک‌تک، دست پیدا کرد.

در سال ۱۹۸۵ میلادی، ساختار جدیدی از کربن به نام C<sub>60</sub> کشف، و یک سال بعد از آن میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۶</sup> اختراع شد. در سال ۱۹۹۱ میلادی، نانو لوله‌های کربنی کشف و دو سال بعد از آن اولین نقاط کوانتومی<sup>۷</sup> با کیفیت بسیار بالا تولید شد.

در سال ۱۹۹۷ اولین نانو ترانزیستور و سه سال بعد از آن، اولین موتور DNA ساخته شد. در سال ۲۰۰۱، کوچک‌ترین دیود نوری ساخته و به بازار عرضه گردید و از سال ۲۰۰۳ میلادی به بعد، تولیدات تجاری ناشی از علم نانو، در عرصه‌های مختلف رونق گرفت.

زیر شاخه‌های فن‌آوری نانو شامل: الکترونیک مولکولی، نقاط کوانتومی، نانوفوتونیک، نانوپتیک، نانومغناطیس، نانولیتوگرافی، نانوداروها و... هستند. همچنین روش‌های مختلفی نیز برای تولید نانو ساختارها وجود دارد که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از:

روش شیمیایی (تولید نانو ساختار با استفاده از واکنش شیمیایی)، روش حرارتی (تولید نانو ساختار با استفاده از تحولات حرارتی)، روش مکانیکی (تولید نانو ساختار با اعمال تنش‌های مکانیکی) و روش بیولوژیک (تولید نانو ساختار با استفاده از میکرو ارگانیسم‌ها).

### ۱-۱-۳ شاخه‌های فن‌آوری نانو

بطور کلی مطالعات در زمینه فن‌آوری نانو به سه دسته تقسیم می‌شوند که هر کدام دارای روش تحقیقاتی خاص خود هستند، ولی با این وجود این سه شاخه کاملاً به یکدیگر مرتبط هستند و پیشرفت در یکی از شاخه‌ها می‌تواند در شاخه‌های دیگر کاملاً موثر باشد. این سه شاخه عبارتند از:

- 
- 2- Langmuir
  - 3- Richard Feynman
  - 4- Nano Technology
  - 5- There is plenty of room at bottom
  - 6- Atomic Force Microscopic
  - 7- Quantum Dots

### الف) نانوفن آوری مرطوب:

در این شاخه از فن آوری، به مطالعه دستگاه‌های زنده‌ای که اساساً در محیط‌های آبی وجود دارند، پرداخته می‌شود. در این شاخه، ساختمان مواد ژنتیکی، غشاء و سایر ترکیبات سلولی، در مقیاس نانومتر مورد مطالعه قرار می‌گیرد. این شاخه در برگیرنده علوم پزشکی، دارویی و روش‌های مرتبط با زیست فن آوری است.

### ب) نانوفن آوری خشک:

این شاخه از فن آوری نانو شامل علوم پایه، شیمی و فیزیک می‌شود و به مطالعه‌ی تشکیل ساختارهای کربنی، سیلیکونی و مواد غیرآلی و فلزی می‌پردازد. نکته قابل توجه در اینجا این است که، الکترون‌های آزاد که در فن آوری مرطوب، موجب انتقال مواد و انجام واکنش‌ها می‌شوند، در فن آوری خشک، خصوصیات فیزیکی ماده را پدید می‌آورند. در این شاخه از فن آوری نانو، کاربرد مواد نانویی در الکترونیک، مغناطیس و ابزارهای نوری مورد مطالعه قرار می‌گیرد [۲].

### ج) نانوفن آوری محاسبه‌ای:

در این شاخه از فن آوری به دلایلی از قبیل: بالا بودن فن آوری دستگاه‌ها در این قسمت از علم، پرهزینه بودن انجام آزمایش‌ها و همچنین نو و جدید بودن برخی شاخه‌های آن، و در برخی موارد هم ممکن نبودن انجام آزمایش و . . . به شبیه‌سازی رایانه‌ای نانو ساختارها پرداخته می‌شود. در بسیاری از مواقع ابزار آزمایشگاهی موجود برای انجام برخی از آزمایش‌ها در مقیاس نانومتر مناسب نیستند. محدودیت‌های آزمایش‌کننده‌ها در مقیاس نانو، زمانی آشکار می‌شود که قصد قرار دادن هر یک از اتم‌ها را در محل مورد نظر دارند، در این حال قوانین مکانیک کوانتومی وارد صحنه می‌شوند. خواص مواد بطور چشم‌گیری با تغییر اندازه آن‌ها در مقیاس‌های خیلی کوچک (ناحیه تحدید کوانتومی) قابل تغییر است. اثرات تحدید کوانتومی هنگامی ظاهر می‌شوند که حامل‌های بار در محدوده‌ی نانومتر و یا کوچک‌تر از آن در یک، دو و یا هر سه بعد در فضا محدود می‌شوند [۶-۳]. چاه‌های کوانتومی<sup>۱</sup> (دو بعدی)، سیم‌های کوانتومی<sup>۲</sup> (یک بعدی) و نقاط کوانتومی<sup>۳</sup> (صفر بعدی) از جمله دستگاه‌هایی هستند که این اثرات بوضوح در آن‌ها مشاهده می‌شود (شکل ۱-۱).

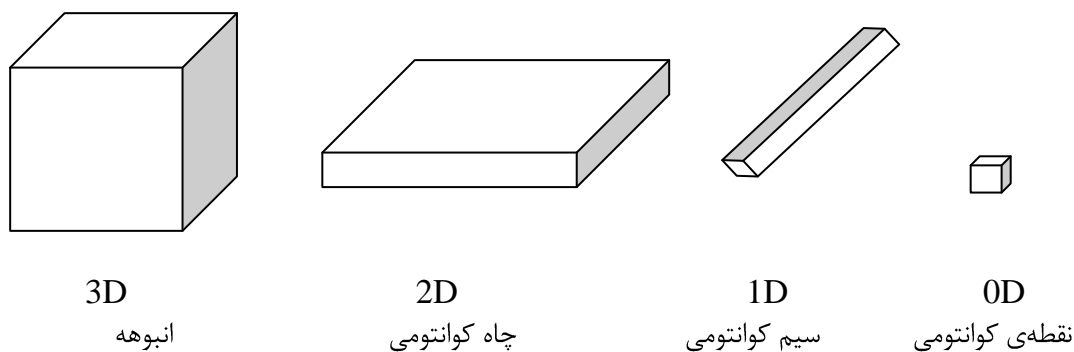
در اثر محدودیت حامل‌ها در فضا، سطوح انرژی از هم گسسته شده و در نتیجه آن طیف انرژی نسبت به حالت انبوهه (سه بعدی) تغییر می‌کند که موجب پیدایش خواص جدیدی در ماده می‌شود. به عنوان مثال پهنای گاف انرژی در نیمرساناها، در اثر محدود شدگی کوانتومی تغییر می‌کند [۵۳]. بنابراین پیش‌بینی رفتار و خواص نانو ساختارها برای سایر علوم تجربی در محدوده نانو حیاتی است.

مدل‌سازی رایانه‌ای، با بکارگیری قوانین اولیه مکانیک کوانتومی، باعث می‌شود که زمان پیشرفت نانوفن آوری خشک به چند دهه کاهش یابد و البته تأثیر مهمی در نانوفن آوری مرطوب نیز خواهد داشت.

---

8-Quantum Well  
9-Quantum Wire  
10-Quantum Dot





شکل ۱-۱ از چپ به راست: انبوهه چهار گوشه (سه بعدی)، چاه کوانتومی چهار گوشه (دو بعدی)، سیم کوانتومی چهار گوشه (یک بعدی)، نقطه کوانتومی چهار گوشه (صفر بعدی) [۷].

#### ۱-۱-۴ نقش نانوساختارها در فن‌آوری نانو و تکنیک‌های رشد

علم نانو، ایجاد دانش‌های بنیادی برای اعمال کنترل کامل بر ساختار و عملکرد ماده در مقیاس‌های اتمی و مولکولی را، هدف خود قرار داده است. از طریق فن‌آوری نانو خواهیم توانست با جایگذاری تک اتم‌ها و تک مولکول‌ها در کنار یکدیگر، از پایین به بالا، ساختارهای نوینی را که به نانوساختارها موسوم‌اند و دارای خواص و عملکرد کاملاً جدید می‌باشند، به وجود آوریم. با استفاده از این ساختارها می‌توانیم، دستگاه‌ها، ادوات و قطعات فوق ریزی که در مقیاس‌های طولی و زمانی بسیار تقلیل یافته فعالیت می‌کنند، تولید نماییم. نانوساختارها سنگ بنای فن‌آوری نانو هستند. این ساختارها، از تعداد قابل شماری از اتم‌ها تشکیل می‌شوند و نسبت سطح به حجم در آن‌ها بسیار بالا است. همچنین برای درک خواص آن‌ها، به‌ویژه خواص الکترونی و خواصی که به مقیاس آن‌ها بستگی دارد، مفاهیم پیشرفته‌ی مکانیک کوانتومی دستگاه‌های بس‌ذره‌ای مورد نیاز است. نانوساختارها در همه زمینه‌ها چه در دستگاه‌های زنده و چه غیر زنده به چشم می‌خورند. وجود نانو ساختارهای زیستی از قبیل آنزیم‌ها، بر این واقعیت دلالت دارد که طبیعت، خود بهترین شکل فن‌آوری در مقیاس نانو را به وجود آورده است.

علوم فیزیک، شیمی، ریاضیات، ژنتیک، علم مواد، مهندسی پزشکی و ... در مقیاس نانو بسمت اصول، ساختارها و ابزارهای واحدی گرایش می‌یابند. همان‌طور که قبلاً نیز ذکر کردیم، خواص ماده در مقیاس نانو از جمله: رسانندگی، چگالی، ظرفیت گرمایی، ضریب انبساط گرمایی، خواص الکترونی و اپتیکی، مدول یانگ، سطوح انرژی آزاد، فعالیت شیمیایی و ... تغییر می‌کند.

پیشرفت‌های اخیر در تکنیک رشد بلور، امکان مطالعه و ساخت ساختارهای در مقیاس نانو برای نیم‌رساناها را فراهم کرده است و گروه‌های مختلفی در رشته‌های فیزیک، شیمی و علم مواد را بر آن داشته است تا به دنبال مواد جدید با خواص و عملکرد نوین باشند. در آزمایشگاه روش‌های مختلفی برای رشد مواد

در مقیاس نانو وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به رشد پرتو مولکولی<sup>۱۱</sup> (MBE)، رونشست گازهای فلزات آلی<sup>۱۲</sup> (MOCVD)، جامد-مایع-بخار<sup>۱۳</sup> (VLS)، لیتوگرافی<sup>۱۴</sup>، مزو حفره‌ها<sup>۱۵</sup> و... اشاره کرد.

روش MBE در اواخر سال ۱۹۶۰ توسط آرتور و چاو<sup>۱۶</sup> در آزمایشگاه تلفن بل، ابداع شد. رشد مواد در این روش، در محیط خلأ بسیار بالا صورت می‌گیرد. در مخزن جامد، عناصر خالص در سلول‌های نشتی جداگانه، تا جایی که به آرامی متصاعد شوند، گرم می‌شوند. سپس ضمن واکنش با یکدیگر، بر روی قرصی (Wafer)، چگالیده می‌شوند و به این ترتیب بلور مورد نظر شکل می‌گیرد. اصطلاح پرتو، بیانگر آن است که رسوب‌گذاری به کندی انجام می‌شود (نوعاً کمتر از هزار نانومتر در هر ساعت)، که باعث می‌شود لایه‌ها به صورت رونشستی رشد کنند.

نانوسیم‌هایی که به روش رشد پرتو مولکولی MBE، تولید می‌شوند، غیر فعال نشده<sup>۱۷</sup> هستند زیرا در محیط خلأ عنصر دیگری وجود ندارد تا بتواند با آن‌ها برهم‌کنش داشته باشد [۸].

روش MOCVD روش دیگری برای رونشانی لایه‌های نازکی از اتم‌ها، روی قرص نیم‌رسانا است. با استفاده از این روش می‌توان لایه‌های زیادی، هر کدام با ضخامت کنترل شده و خواص الکتریکی و اپتیکی ویژه ساخت. در این روش که اساس آن بسیار ساده است، مولکول‌های آلی حین عبور از روی زیرلایه داغ تجزیه شده و زیرلایه از اتم‌های تشکیل دهنده آن لایه به لایه رونشانی می‌شود. با تغییر ترکیب گازها، می‌توان خواص بلور را در مقیاس اتمی تغییر داد. با استفاده از این روش می‌توان لایه‌های نیم‌رسانا را که ساختار بلوریشان بطور کامل با زیر لایه مطابقت دارد، رشد داد.

روش VLS نیز برای تولید بلورهایی با خواص بالا در امتداد یک محور، نظیر نانونوارها<sup>۱۸</sup> و نانوسیم‌ها<sup>۱۹</sup> به کار می‌رود. در این روش یک فلز به عنوان کاتالیزور رشد بکار برده می‌شود. نانوسیم‌هایی که به این روش تولید می‌شوند، عموماً دارای ذرات کوچک جامد در انتها می‌باشند که اندازه‌ی آن‌ها با قطر نانوسیم قابل مقایسه است [۹].

روش دیگر ساخت نانوساختارها استفاده از تکنیک لیتوگرافی است. لیتوگرافی در اصل به معنای ساخت اشیاء از سنگ است. لیتوگرافی یک تصویر است که از حکاکی یک طرح روی سنگ بدست می‌آید. در این روش، ابتدا طرح با مرکب روی سنگ کشیده می‌شود و سپس با قرار دادن سنگ روی کاغذ و فشار دادن آن، طرح روی کاغذ چاپ می‌شود. این تکنیک می‌تواند در مقیاس‌های کوچک نیز بکار برده شود، به عنوان مثال برای تولید تراشه‌های کامپیوتری، با توجه به شکل تراشه<sup>۲۰</sup> مورد نظر با استفاده از روش‌های شیمیایی، یک ماسک از طرح تراشه تولید شده، و سپس پرتو لیزر از روی ماسک عبور کرده و ساختارهای دقیق تراشه را

- 
- 11- Molecular Beam Epitaxy
  - 12- Metal-Organic-Chemical-Vapour-Deposition
  - 13- Vapour- Liquid- Solid
  - 14- Lithography
  - 15- Mesoporous
  - 16- Arthur and Chao
  - 17- Unpassivated
  - 18- Nanoribbon
  - 19- Nanowire
  - 20- Chip

روی سطح مشخص می‌سازد. لیتوگرافی به روش‌های مختلفی همچون لیتوگرافی با پرتو الکترونی<sup>۲۱</sup>، لیتوگرافی نوری و لیتوگرافی با پروب روبشی انجام می‌شود.

## ۱-۲-۲ انگیزه و طرح کلی پایان‌نامه

### ۱-۲-۱ مقدمه‌ای بر قسمت نظری

به دستگاه‌هایی که متشکل از مجموعه‌ای از یون‌ها و الکترون‌ها هستند و بصورت‌های مختلف همانند بلور، انبوهه و غیره گرد هم جمع شده‌اند، دستگاه بس‌ذره‌ای گفته می‌شود. بررسی خواص ساختاری و الکترونی بلورها، به عنوان دستگاه‌های بس‌ذره‌ای خاص، در سطحی بسیار گسترده مورد توجه قرار گرفته است. بلورها دارای این خاصیت هستند که رهیافت‌هایی برای مطالعه‌ی کوانتومی آن‌ها با اعمال تقریب‌های کمتر و کارآتر در مقابل مواد بی‌نظم وجود دارد. کلیه مراجع و منابع مربوط به حالت جامد و روش‌های مختلف و گوناگون محاسبات ساختار نواری الکترون‌ها در جامدها، حکایت از انواع تقریب‌هایی دارد که برای حل معادله شرودینگر تک ذره‌ای به کار گرفته می‌شود و با وجود تقریبی بودنشان، این روش‌ها در عمل بسیار موفق بوده‌اند. با این وجود هر روش تقریبی محدودیت‌های گسترده اعتباری خود را دارا است. بنابراین در مواردی که پیچیدگی‌های ناشی از آثار برهم‌کنش الکترون‌ها، در رفتار نهایی دستگاه مؤثر هستند، باید در حد امکان و با استفاده از روش‌های گوناگون، حداکثر آثار کوانتومی بس‌ذره‌ای را تا دقت لازم، در محاسبات دخالت داد. در این بین تعیین دقیق پتانسیل بلور و حل معادله شرودینگر مربوط به آن‌ها، جهت بررسی خواص فیزیکی بلور، دشواری‌های خاص خود را دارد و از اهمیت قابل ملاحظه‌ای برخوردار است.

تقریب‌های الکترون آزاد و الکترون‌های تقریباً آزاد از جمله اولین تقریب‌های بکار گرفته شده برای دستگاه‌های بس‌ذره‌ای است [۱۰]. بعد از این نظریه‌های ابتدایی، رهیافت‌های پیشرفته‌تری از جمله نظریه هارتری و هارتری-فوک مطرح گردید. در چارچوب تقریب هارتری-فوک، پتانسیل با محاسبات خودسازگار تعیین می‌شود و برهمکنش تبدالی نیز منجر به یک پتانسیل غیرموضعی می‌شود که محاسبات را مشکل می‌کند. برای فائق آمدن بر این مشکل، اسلیتر در سال ۱۹۳۴ پیشنهاد استفاده از یک بسط ساده را داد. وی همچنین پیشنهاد کرد که می‌توان همین بسط را برای پتانسیل موضعی و در حالتی که چگالی غیریکنواخت هم باشد، مورد استفاده قرار داد. از سویی دیگر، توصیف مناسب برای پتانسیل همبستگی بین الکترون‌ها در نظریه تابعی چگالی<sup>۲۲</sup>، DFT، ارائه شده است. این نظریه در سال‌های ۱۹۲۸-۱۹۲۷ توسط توماس [۱۱] و فرمی [۱۲] پایه‌گذاری شد. این نظریه در سال ۱۹۳۰ توسط دیراک [۱۳] و در سال ۱۹۳۵ توسط وایتس-زکر [۱۴] کامل‌تر شد. در این نظریه، متغیر اساسی چگالی است. بطور کلی کار کردن با چگالی در مقایسه با تابع موج دارای مزیت‌هایی است که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از:

۱- چگالی تنها تابعی از سه متغیر مکانی است در حالی که تابع موج کل دارای  $3N$  متغیر ( $N$  تعداد الکترون‌های دستگاه بس‌الکترونی) است. پس کار کردن با چگالی در مقایسه با تابع موج باعث کاهش چشم‌گیر حجم محاسبات می‌شود.

21- Electron-Beam-Lithography  
22- Density-Functional-Theory

۲- چگالی در مقایسه با تابع موج، کمیتی مشاهده‌پذیر است. همان‌طور که می‌دانیم چگالی الکترونی کمیتی است که از روش‌های گوناگون، به عنوان مثال پراش پرتو الکترونی و پراکندگی اشعه‌ی  $X$ ، قابل اندازه‌گیری است و می‌توان اطلاعاتی در مورد نحوه توزیع ابر الکترونی بدست آورد در صورتی که تابع موج کمیتی قابل اندازه‌گیری نیست.

نظریه‌ی تابعی چگالی به علت نقائصی که داشت سال‌ها به دست فراموشی سپرده شد، اما در سال ۱۹۶۴ هوهنبرگ و کوهن با اثبات دو قضیه اساسی نظریه‌ی تابعی چگالی را احیا کردند [۱۵]. آن‌ها چگالی الکترونی دستگاه بس الکترونی را، بجای تابع موج کل، به عنوان متغیر اساسی وارد کردند. سپس در سال ۱۹۶۵ کوهن و شم با بکار بردن دو قضیه اساسی توانستند معادله شرودینگر دستگاه  $N$  الکترونی را با  $N$  معادله شرودینگر تک‌ذره‌ای که معروف به معادلات کوهن-شم هستند، جایگزین کنند [۱۶]. این نظریه برای بررسی کوانتومی جامدها بکار برده شد و نسبت به روشهای قدیمی‌تر، همچون هارتری-فوک کامل‌تر و بهتر بود. برای محاسبه انرژی حالت زمینه دستگاه، باید این دسته معادلات به صورت خودسازگار حل شوند. در این روابط کمیتی تحت عنوان انرژی تبدالی-همبستگی که شامل تمامی برهم‌کنش‌های کوانتومی میان الکترون‌ها است، وجود دارد که دارای شکل معینی نیست. عدم وجود شکلی صریح و یکتا برای تابعی تبدالی-همبستگی، یکی از مشکلات اساسی این نظریه است که مجبور به استفاده از تقریب برای این جمله خواهیم شد. ساده‌ترین تقریب، استفاده از تقریب چگالی موضعی LDA است. در این تقریب، برای محاسبه‌ی انرژی تبدالی-همبستگی از فرمول‌های گاز همگن بصورت موضعی استفاده می‌شود. یعنی انرژی تبدالی-همبستگی هر عنصر حجم را، بصورت تابع تبدالی-همبستگی یک گاز همگن با چگالی گاز همگن در آن نقطه در نظر می‌گیریم و در تمام زیر فضا انتگرال‌گیری می‌کنیم. از لحاظ تاریخی می‌توان روند پیشرفت نظریه نواری را به چهار مرحله تقسیم‌بندی کرد. این مراحل عبارتند از:

۱- ۱۹۳۰ تا ۱۹۵۵ میلادی: روش‌های اساسی نظریه نواری که گسترش یافته بودند عبارتند از: روش سلولی (ویگنر و سائیتس ۱۹۳۴)، روش امواج تخت بهبود یافته (اسلیتر ۱۹۳۷)، روش امواج تخت متعامد OPW (روش هرینگ ۱۹۴۰) [۱۷] که نقش اساسی را در مفاهیم شبه پتانسیل بازی می‌کند و روش KKR (کوهن، کورنیگا، روستگر ۱۹۵۴). در این مدت هیچ محاسبه‌ی عددی روی ساختار نواری بلورهای واقعی انجام نگرفت.

۲- ۱۹۵۵ تا ۱۹۷۰ میلادی: در این مدت بسته‌های محاسباتی دقیقی نوشته شد و برای تعداد زیادی از ترکیب‌ها، محاسبات ساختار نواری انجام گرفت.

۳- در مرحله سوم که از سال ۱۹۷۵ میلادی توسط اندرسن شروع شد، روش‌های قبلی تعمیم داده شد و روش‌های جدیدی نیز ابداع شد. مزیت روش‌های این مرحله، خطی بودن آن‌ها و افزایش سرعت محاسبات است. مهم‌ترین این روش‌ها عبارتند از: روش اوربیتال‌های مافین تین خطی (LMTO)، روش امواج تخت بهبود یافته خطی (LAPW)، روش اوربیتال‌های اسلیتر بهبود یافته خطی (LASO).

۴- این دوره که به سمت دقیق‌تر شدن محاسبات و سرعت بالای آن منجر شده، از اواخر مرحله سوم شروع شد و شامل روش FP-LAPW+LO (روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل به همراه اوربیتال‌های موضعی)، APW+lo و روش FP-LMTO است.