

همه امتیازات این پایان نامه به دانشگاه لرستان تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب در مجلات، کنفرانس‌ها یا سخنرانی‌ها، باید نام دانشگاه لرستان (یا استاد یا اساتید راهنمای پایان نامه) و نام دانشجو با ذکر ماخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود. در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.

دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک

عنوان پایان نامه

بررسی ساختار نواری اکسیدهای کووالانسی در چارچوب نظریه تابعی چگالی

نگارش

سمیرا مولایی پور

استاد راهنما

دکتر مهرداد دادستانی

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته فیزیک

بهمن ماه ۱۳۹۲

به پاس تعبیر عظیم و انسانی‌شان از کلمه «ایشان» از خودگذشتگان

به پاس عاطفه، بر سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین روزگار ان به‌ترین پشتیبان است

به پاس قلب‌های بزرگشان که فریادرس امر مکتوب و انی و ترس در پناه‌شان به شجاعت می‌گراید

و به پاس جرأت‌های بی‌دریغشان که هرگز فروکش نمی‌کند

این مجید و عه را به پروماد عزیزم تقدیم می‌کنم.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: معرفی اکسیدهای کووالانسی

۲ اکسیدهای کووالانسی
۲ ۱-۱ ساختار SiO_2
۳ ۱-۱-۱ اشکال مختلف SiO_2
۷ ۲-۱-۱ ساختار آلفا کوارتز SiO_2
۷ ۳-۱-۱ ساختار استیشویت (روتایل) SiO_2
۸ ۴-۱-۱ ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی
۱۲ ۲-۱ ساختار GeO_2
۱۵ ۱-۲-۱ ساختار روتایل GeO_2
۱۵ ۲-۲-۱ ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی
۱۸ ۳-۱ ساختار SnO_2
۱۹ ۱-۳-۱ تبدیلات فاز SnO_2
۲۲ ۲-۳-۱ ساختار روتایل SnO_2
۲۳ ۳-۳-۱ ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی
۲۵ ۴-۱ ساختار PbO_2
۲۵ ۱-۴-۱ ساختار $\beta\text{-PbO}_2$
۲۶ ۲-۴-۱ ویژگی‌های ساختاری و الکترونی

فصل دوم: نظریه تابعی چگالی (DFT)

۳۰مقدمه
۳۱۱-۲ بررسی کوانتومی یک سیستم بس ذره
۳۱۲-۲ تقریب بورن-پنهایمر
۳۳۳-۲ روش های بررسی معادله شرودینگر بس الکترونی
۳۴۴-۲ نظریه هارتری
۳۵۵-۲ نظریه هارتری فک
۳۶۶-۲ نظریه تابعی چگالی
۳۷۷-۲ قضایای هوهنبرگ-کان
۳۹۸-۲ معادلات کان-شم
۴۲۹-۲ تابعی انرژی تبادل-همبستگی
۴۲۱-۹-۲ تقریب چگالی موضعی (LDA)
۴۳۲-۹-۲ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)
۴۵۳-۹-۲ تقریب اصلاح یافته بک-جانسن (MBJ)
۴۸۱۰-۲ روش های حل معادلات کان-شم
۴۸۱-۱۰-۲ روش موج تخت بهساخته (APW)
۵۰۲-۱۰-۲ روش امواج تخت بهساخته خطی (LAPW)
۵۱۳-۱۰-۲ روش امواج تخت بهساخته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW)

فصل سوم: خواص ساختاری و الکترونی ترکیب‌های SiO_2 ، GeO_2 ، SnO_2 و PbO_2

مقدمه.....	۵۴
۱-۳ روش انجام محاسبات.....	۵۴
۲-۳ روش و جزئیات محاسبات موقعیت‌های تعادلی اتم‌های تشکیل دهنده آلفاکوارتز SiO_2	۵۶
۳-۳ روش و جزئیات محاسبات ساختار نواری.....	۵۷
۱-۳-۳ بررسی ساختار نواری ترکیب‌های SiO_2 ، GeO_2 ، SnO_2 و PbO_2	۶۰
۴-۳ روش و جزئیات محاسبه چگالی حالت‌ها.....	۶۴
۱-۴-۳ محاسبه چگالی حالت‌های SiO_2	۶۵
۲-۴-۳ محاسبه چگالی حالت‌های GeO_2 و SnO_2	۶۸
۳-۴-۳ محاسبه چگالی حالت‌های PbO_2	۷۰

فصل چهارم: محاسبه خواص اپتیکی ترکیب‌های SiO_2 ، GeO_2 و SnO_2

مقدمه.....	۷۳
۱-۴ نظریه ماکروسکوپی ثابت‌های اپتیکی در مواد همگن.....	۷۳
۱-۱-۴ روابط بنیادی موضعی و غیرموضعی برای رسانندگی.....	۷۵
۲-۱-۴ رابطه موضعی برای رسانندگی و بیان ثابت‌های اپتیکی.....	۷۶
۲-۴ نظریه درود در مورد خواص اپتیکی حامل‌های آزاد.....	۷۹
۳-۴ عبارت کوانتومی تابع دی‌الکتریک عرضی در مواد.....	۸۲
۴-۴ گذارهای بین نواری مستقیم و نقاط بحرانی.....	۸۶
۵-۴ تقارن تانسور دی‌الکتریک.....	۹۰
۶-۴ روش و جزئیات محاسبات خواص اپتیکی.....	۹۱
۱-۶-۴ تابع دی‌الکتریک ترکیبات SiO_2 ، GeO_2 و SnO_2	۹۲

- ۹۸ ۲-۶-۴ طیف اتلاف انرژی الکترون و دیگر پارامترهای اپتیکی
- ۱۰۵ ۷-۴ مقایسه با نتایج تجربی
- ۱۰۷ نتیجه گیری
- ۱۰۸ منابع

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۴	شکل ۱-۱ نمودار فاز SiO_2
۶	شکل ۲-۱ انرژی بستگی به عنوان تابعی از حجم.....
۶	شکل ۳-۱ معادلات حالت (منحنی ها) برای آلفا کوارتز، آلفا کریستوبالیت و استیشوویت.....
۷	شکل ۴-۱ ساختار کریستالی آلفا کوارتز SiO_2
۸	شکل ۵-۱ ساختار کریستالی روتایل SiO_2
۱۴	شکل ۶-۱ فازهای GeO_2 در دماهای مختلف، ۱ bar.....
۱۵	شکل ۷-۱ ساختار کریستالی روتایل GeO_2
۱۷	شکل ۸-۱ انرژی کل بر حسب حجم برای سه فاز آلفا کوارتز، رتایل و آلفا کریستوبالایت.....
۱۸	شکل ۹-۱ پارامترهای شبکه نظری a, c و u بر حسب تابعی از حجم برای ساختار رتایل GeO_2
۲۰	شکل ۱۰-۱ نمودار انرژی کل بر حسب حجم برای فازهای مختلف SnO_2
۲۳	شکل ۱۱-۱ یاخته بسیط ساختار روتایل SnO_2
۲۶	شکل ۱۲-۱ ساختار کریستالی $\beta\text{-PbO}_2$
۴۹	شکل ۱-۲ تقسیم بندی فضای درون یاخته بسیط به ناحیه درون جایگاهی (II) و بین جایگاهی (I).....
۵۵	شکل ۱-۳ منحنی انرژی بر حسب حجم یاخته واحد برای (a) $\alpha\text{-SiO}_2$ ، (b) $\alpha\text{-GeO}_2$ ، (c) $\alpha\text{-SnO}_2$ و (d) PbO_2
۵۸	شکل ۲-۳ ساختار نواری مواد.....
۵۹	شکل ۳-۳ ساختار نواری مواد مختلف.....
۶۱	شکل ۴-۳ ساختار نواری فاز روتایل SiO_2 با استفاده از دو تقریب LDA و MBJ.....
۶۱	شکل ۵-۳ ساختار نواری فاز آلفا کوارتز SiO_2 با استفاده از دو تقریب LDA و MBJ.....

- شکل ۳-۶ ساختار نواری فاز روتایل GeO_2 با استفاده از دو تقریب LDA و MBJ ۶۲
- شکل ۳-۷ ساختار نواری فاز روتایل SnO_2 با استفاده از دو تقریب LDA و MBJ ۶۲
- شکل ۳-۸ ساختار نواری فاز روتایل PbO_2 با استفاده از دو تقریب LDA و MBJ ۶۳
- شکل ۳-۹ چگالی حالت‌های کلی و جزئی برای روتایل (سمت چپ) و آلفاکوارتز (سمت راست) SiO_2 ۶۷
- شکل ۳-۱۰ چگالی حالت‌های کلی و جزئی برای روتایل GeO_2 (سمت چپ) و روتایل SnO_2 (سمت راست) ۶۹
- شکل ۳-۱۱ چگالی حالت‌های کلی و جزئی محاسبه شده برای روتایل PbO_2 از دو تقریب LDA (سمت چپ) و MBJ (سمت راست) ۷۱
- شکل ۴-۱ هندسه انتخابی برای توصیف امواج الکترومغناطیسی عرضی در مواد همگن ۷۴
- شکل ۴-۲ طرح کلی فرود، بازتاب و عبور امواج الکترومغناطیسی عرضی در سطح یک ماده همگن ۷۸
- شکل ۴-۳ گذار الکترون از حالت اولیه به حالت نهایی همراه با جذب یا گسیل فوتون با انرژی $\hbar\omega = E_j - E_i$ ۸۳
- شکل ۴-۴ چگالی حالت‌های توأم در نقاط بحرانی برای بلورهای سه بعدی ۸۹
- شکل ۴-۵ ساختار نواری (سمت چپ) قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک برای اتم Ge ۹۰
- شکل ۴-۶ قسمت حقیقی (چپ) و موهومی (راست) تابع دی‌الکتریک برای ترکیبات SiO_2 ، GeO_2 و SnO_2 در راستای xx ۹۲
- شکل ۴-۷ قسمت حقیقی (چپ) و موهومی (راست) تابع دی‌الکتریک برای ترکیبات SiO_2 ، GeO_2 و SnO_2 در راستای zz ۹۳
- شکل ۴-۸ طیف اتلاف انرژی الکترون ترکیبات SiO_2 ، GeO_2 و SnO_2 در راستاهای xx (چپ) و zz (راست) ۹۸
- شکل ۴-۹ طیف ضریب جذب محاسبه شده از دو تقریب LDA و MBJ در راستاهای xx (چپ) و zz (راست) ۹۸
- (راست) برای SiO_2 ، GeO_2 و SnO_2 ۱۰۰

- شکل ۴-۱۰ طیف ضریب بازتاب محاسبه شده از دو تقریب LDA و MBJ در راستاهای xx (چپ) و zz (راست) برای SiO_2 ، GeO_2 و SnO_2 ۱۰۱
- شکل ۴-۱۱ طیف ضریب شکست محاسبه شده از دو تقریب LDA و MBJ در راستاهای xx (چپ) و zz (راست) برای SiO_2 ، GeO_2 و SnO_2 ۱۰۲
- شکل ۴-۱۲ طیف ضریب خاموشی محاسبه شده از دو تقریب LDA و MBJ در راستاهای xx (چپ) و zz (راست) برای SiO_2 ، GeO_2 و SnO_2 ۱۰۳
- شکل ۴-۱۳ قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک محاسباتی (منحنی قرمز) در مقایسه با تجربه (منحنی مشکی) برای ترکیبات SiO_2 ، GeO_2 و SnO_2 ۱۰۵
- شکل ۴-۱۴ قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک محاسبه شده (منحنی قرمز) در مقایسه با داده تجربی (منحنی مشکی) برای ترکیبات SiO_2 و SnO_2 ۱۰۶
- شکل ۴-۱۵ طیف اتلاف محاسبه شده (منحنی قرمز) در مقایسه با داده تجربی (منحنی مشکی) برای ترکیبات SiO_2 و SnO_2 ۱۰۶

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۵	جدول ۱-۱ اطلاعات ساختاری اشکال مختلف SiO_2
	جدول ۲-۱ ثابت شبکه و بالک مدول برای دوفاز آلفا کوارتز و استیشوویت SiO_2 به دو روش
۸ ^a KA و ^b FHI در مقایسه با دیگر داده‌های تجربی و نظری.....
۱۰	جدول ۳-۱ خصوصیات الکترونی محاسبه شده آلفا کوارتز و استیشوویت SiO_2
	جدول ۴-۱ پارامترهای ساختاری، طول پیوند (به Å) وزوایای پیوند (بر حسب درجه)، انرژی همدوسی و
۱۱ بالک مدول برای آلفا کوارتز.....
	جدول ۵-۱ پارامترهای ساختاری، طول پیوند (به Å) وزوایای پیوند (بر حسب درجه)، انرژی همدوسی
۱۲ و بالک مدول برای استیشوویت.....
۱۶	جدول ۶-۱ پارامترهای ساختاری بهینه شده برای روتایل GeO_2 در مقایسه با نتایج نظری و تجربی.....
۲۱	جدول ۷-۱ خواص ساختاری SnO_2
	جدول ۸-۱ مقادیر گاف نواری فازهای مختلف SnO_2 با استفاده از تقریب‌های مختلف و مقایسه با مقادیر
۲۲ تجربی و تئوری موجود.....
۲۴	جدول ۹-۱ خواص ساختاری رتایل SnO_2
۴۷	جدول ۱-۲ گاف‌های نواری تجربی و نظری (بر حسب eV).....
۵۶	جدول ۱-۳ ثابت شبکه تعادلی (Å)، مدول حجمی (GPA) و مشتق مدول حجمی به همراه نتایج تجربی... جدول ۲-۳ موقعیت‌های تعادلی، ثابت‌های شبکه، مدول حجمی و مشتق مدول حجمی برای آلفا کوارتز
۵۷ SiO_2 محاسباتی در مقایسه با مقادیر تجربی.....
	جدول ۳-۳ گاف انرژی محاسبه شده برای SiO_2 ، GeO_2 و SnO_2 توسط دو تقریب LDA و MBJ در
۶۴ مقایسه با مقادیر تجربی.....

- جدول ۱-۴ ساختارهای عمده مربوط به $\epsilon_1(\omega)$ در راستای xx برای ترکیبات SiO_2 ، GeO_2 و SnO_2 ۹۴
- جدول ۲-۴ ساختارهای عمده مربوط به $\epsilon_1(\omega)$ در راستای zz برای ترکیبات SiO_2 ، GeO_2 و SnO_2 ۹۴
- جدول ۳-۴ مقادیر ثابت دی‌الکتریک استاتیکی محاسبه شده همراه با نتایج نظری موجود
برای SiO_2 ، GeO_2 و SnO_2 ۹۵
- جدول ۴-۴ مکان پیک‌های قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک در راستای zz همراه با گذارهای عمده بین
نواری در ناحیه بریلوئن برای SiO_2 ، GeO_2 و SnO_2 ۹۶
- جدول ۵-۴ مکان پیک‌های قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک در راستای xx همراه با گذارهای عمده بین
نواری در ناحیه بریلوئن برای SiO_2 ، GeO_2 و SnO_2 ۹۷
- جدول ۶-۴ مکان شاخص‌ترین پیک در طیف اتلاف انرژی الکترون برای SiO_2 ، GeO_2 و SnO_2 ۹۹
- جدول ۷-۴ مقادیر شاخص شکست استاتیکی محاسبه شده از دو تقریب LDA و MBJ zz در مقایسه با
تجربه و سایر نتایج محاسباتی برای ترکیبات SiO_2 ، GeO_2 و SnO_2 ۱۰۴

چکیده:

دی اکسیدهای گروه IVA (SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , PbO_2) از گاف نواری پهن و ثابت دی الکتریک بالایی برخوردارند. این مواد به دلیل ویژگی‌های شیمیایی، مکانیکی و خواص دمای بالای برجسته‌ای که دارند همواره مورد توجه بوده‌اند. این ترکیبات همچنین از نقطه نظر ژئوفیزیکی مهم هستند و خواص الکترونی‌شان به طور وسیعی از عایق به فلز تغییر می‌کند. در این مطالعه نظر به اهمیت و کاربرد اکسیدهای کووالانسی در صنایع و بالا بودن شفافیت اپتیکی این مواد، ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی این ترکیبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی بررسی شده است. برای بررسی بهتر و اطمینان از صحت محاسبات، انرژی تبدیلی-همبستگی را از رهیافت پتانسیل اصلاح شده Becke-Johnson محاسبه کرده‌ایم. با محاسبه انرژی کل، ساختار آلفا کوارتز (شش گوشه فضای $p3_121$) ساختار پایه برای SiO_2 و برای سایر ترکیبات ساختار روتایل (چهار گوشه فضای $p42/mnm$) ساختار حالت پایه است. چگالی حالت‌های کلی و جزئی و همچنین ساختار نواری برای هر ترکیب محاسبه شده است. محاسبات ساختار نواری نشان می‌دهد که تمامی ترکیبات در فاز روتایل دارای گاف انرژی مستقیم در نقطه Γ هستند، اما در مورد فاز آلفا کوارتز SiO_2 کمینه نوار رسانش در نقطه Γ و بیشینه نوار ظرفیت در نقطه K قرار دارد. همچنین ویژگی‌های اپتیکی مانند تابع دی الکتریک، ضریب جذب، بازتابندگی، ضریب شکست، ضریب خاموشی و طیف اتلاف انرژی الکترون با استفاده از تقریب فاز کاتوره‌ای (RPA) محاسبه شده است. نتایج بدست آمده با داده‌های تجربی موجود مقایسه شده‌اند. این نتایج در توافق مطلوبی با داده‌های موجود هستند. ضمناً طیف قسمت موهومی تابع دی الکتریک بررسی و منشأ پیک‌ها در طیف، بر حسب ساختار الکترونی مورد تحلیل قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهند که اوربیتال‌های p اتم اکسیژن در زیر سطح فرمی، به عنوان حالت اولیه نقش اصلی را در گذارهای اپتیکی بر عهده دارند. برای حالت‌های نهایی، سهم عمده اوربیتال‌ها در گذارهای اپتیکی اغلب ناشی از اوربیتال‌های s و d اتم کاتیون است.

فصل اول

معرفی اکسیدهای کووالانسی

اکسیدهای کووالانسی

بیشتر مواد دی اکسید گروه IVA (SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , PbO_2) گاف نواری پهن و ثابت دی الکتریک بالایی دارند. این مواد به دلیل خواص شیمیایی، مکانیکی و دمای بالای برجسته‌ای که دارند همواره مورد توجه بوده‌اند. این مواد همچنین از نقطه نظر ژئوفیزیکی مهم هستند و خواص الکترونی‌شان به طور وسیعی از عایق به فلز تغییر می‌کند [۱]. در ادامه به معرفی این اکسیدها به طور جداگانه خواهیم پرداخت.

۱-۱ ساختار SiO_2

دی اکسید سیلیسیوم (SiO_2) یکی از معمولی‌ترین مواد در طبیعت است. بیش از ۹۵ درصد از تمامی سنگ‌های کره‌ی زمین از SiO_2 تشکیل یافته‌اند. شن دریا از کوارتز خالص، که یکی از اشکال خاص SiO_2 می‌باشد، تشکیل شده است. بیشتر سنگ‌های گران‌بها مثل یاقوت کبود، یاقوت ارغوانی، عین‌الشمس و سنگ پوکه نیز ناخالصی‌های شامل کوارتزی هستند که موجب بهره‌مند ساختن این سنگ‌ها از رنگ‌های متمایز شده است. در تکنولوژی نیز SiO_2 در بیشتر اسباب و وسایل شامل ترانزیستورهای نیمه‌رسانای اکسید فلزی وجود دارد. بخش وسیعی از فیبرهای اپتیکی برای ارتباطات از سیلیس ساخته شده است. همچنین سیلیس یک ماده خام اولیه برای بسیاری از سرامیک‌ها مثل سفال، چینی و سیمان پورتلند صنعتی است. غشاهای نازک سیلیس که بر روی قرص‌های سیلیسیم به روش‌های اکسیدزنی گرمایی رشد داده میشوند، در ریزالکترونیک‌ها که به عنوان عایق‌های الکتریکی با استحکام شیمیایی بالا عمل می‌کنند بسیار مفید بوده و در کاربردهای الکتریکی می‌توانند از سیلیسیم محافظت، بار را ذخیره، جریان را مسدود و حتی به عنوان یک گذرگاه کنترل‌کننده برای محدود کردن شارش جریان عمل کنند [۲].

۱-۲ اشکال مختلف SiO_2

بلور SiO_2 علاوه بر اشکال آمورف، نظیر آلفا کوارتز^۱، بتا کوارتز^۲، آلفا و بتا تریدیمیت^۳، آلفا و بتا کریستوبالایت^۴، کیتیت^۵، استیشوویت^۶ و ... اشکال متعدد بسیار دیگری نیز دارد. جز استیشوویت، تمامی این اشکال از واحد ساختاری بنیادی یکسانی از چهار ضلعی های SiO_4 ساخته شده اند. به عبارت دیگر تمام سیلیسیم ها توسط چهار اکسیژن در مسیرهای چهار ضلعی گونه ای احاطه می شوند و به طور همزمان هر اکسیژن فقط با دو سیلیسیم پیوند می دهد این نوع پیوند اغلب تحت عنوان مختصه ی ۲:۴ شناخته شده است اینکه چهار ضلعی ها به چه روشی به یکدیگر مرتبط شوند تقارن را مشخص می کند که می تواند هگزا گونال، تترا گونال، مونو کلینیک و ... باشد طول پیوند سیلیسیم-اکسیژن در میان اشکال مختلف کریستال با یکدیگر متفاوت است. برای مثال در آلفا کوارتز طول پیوند ۱۶۱ pm است در حالی که در آلفا تریدیمیت در محدوده ی ۱۷۱-۱۵۴ pm است و زاویه ی Si-O-Si نیز بین مقدار ۱۴۰° برای آلفا تریدیمیت تا ۱۸۰° در بتا تریدیمیت تغییر می کند و در مورد آلفا کوارتز این زاویه ۱۴۴° است. چگالی استیشوویت $4/287 \text{ g/cm}^3$ است که در مقایسه با آلفا کوارتز (پرچگال ترین فاز در میان اشکال در فشار پایین) با چگالی $2/648 \text{ g/cm}^3$ از چگالی بسیار بالاتری برخوردار است. این اختلاف در چگالی می تواند به افزایش در مختصات نسبت داده شود، به طوریکه شش طول پیوند کوتاهتر Si-O در استیشوویت (چهار طول پیوند با اندازه ی ۱۷۶ pm و دو تای دیگر ۱۸۱ pm) بزرگتر از طول پیوند ۱۶۱ pm در آلفا کوارتز است [۲].

¹ α -quartz

² β -quartz

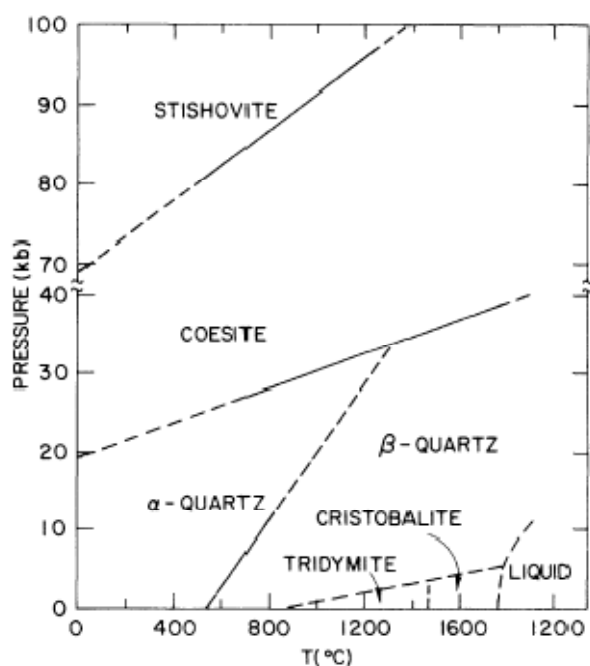
³ tridymite

⁴ cristobalite

⁵ keatite

⁶ stishovite

از میان اشکال مختلف فوق‌الذکر تنها شکل پایدار تحت شرایط معمولی آلفاکوارتز است و کریستال SiO_2 در این شکل متبلور می‌شود. شکل (۱-۱) نمودار فاز برای SiO_2 را که بیانگر اینکه در چه دما و فشاری شکل‌های خاص این ترکیب پایدار هستند، را نشان می‌دهد [۳].



شکل (۱-۱). نمودار فاز SiO_2 [۳].

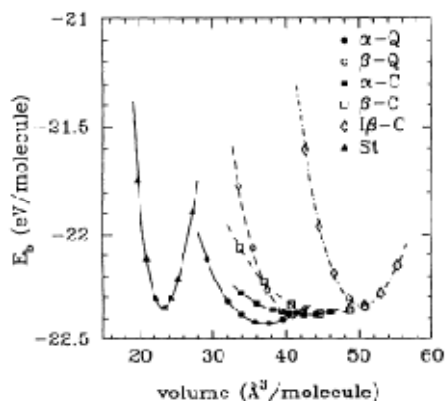
جدول (۱-۱) اطلاعات ساختاری مربوط به اشکال مختلف SiO_2 را نشان می‌دهد.

جدول (۱-۱). اطلاعات ساختاری اشکال مختلف $[\text{SiO}_2]$.

نام ساختار	ساختار شبکه	ثابت شبکه	گروه فضایی	مولکول/یاخته	چگالی
α -quartz	Hegzagonal	a=4.913 c=5.405		3	2.649
β -quartz	Hegzagonal	a=5.01 c=5.47		3	2.352
β -tridymite	Hegzagonal	a=5.03 c=8.22		4	2.216
α -cristobalite	Tetragonal	a=4.973 c=6.926		4	2.334
β -cristobalite	Cubic	a=7.16		8	2.174
keatite	Tetragonal	a=7.456 c=8.604		12	2.896
coesite	Monoclinic	a=7.17 b=12.38 c=7.17 $\beta=120^\circ$		16	2.503
stishovite	Tetragonal	a=4.179 c=2.665		2	4.287

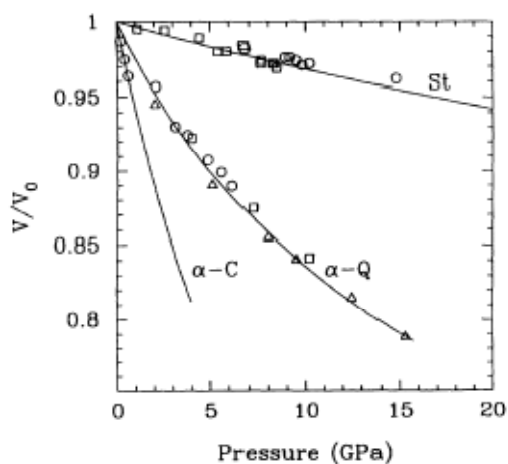
در سال ۱۹۹۳ لیو^۱ و گروفالینی^۲ [۵] به محاسبه خواص ساختاری پنج فاز مختلف آلفا و بتا کوارتز، آلفا و بتا کریستوبالایت و استیشوویت به روش شبه پتانسیلی و ندریبلت فرانرم پرداختند. همچنین مطالعه‌ی وسیعی برای محاسبه‌ی انرژی حالت پایه این پنج فاز توسط آن‌ها صورت گرفت و برای سه فاز آلفا کوارتز، آلفا کریستوبالایت و استیشوویت معادلات حالت و وابستگی پارامترهای ساختاری به فشار را محاسبه کرده‌اند. منحنی انرژی بستگی بر حسب حجم در شکل (۱-۲) آورده شده است که در آن نقاط با معادله حالت مورناگان برازش داده شده‌اند و همان‌طور که از شکل پیداست آلفا کوارتز پایدارترین فاز موجود است.

¹ Lio² Garofalini



شکل (۲-۱). انرژی بستگی به عنوان تابعی از حجم.

شکل (۳-۱) منحنی حجم بر حسب فشار را برای سه فاز آلفا کوارتز، آلفا کریستوبالایت و استیشوویت در مقایسه با داده‌های تجربی نشان می‌دهد. نتایج محاسبات حاکی از توافق خوب با تجربه است. از شیب نمودار متوجه می‌شویم که آلفا کریستوبالایت قابلیت تراکم پذیری بیشتری نسبت به دو فاز دیگر دارد.

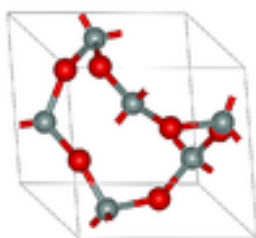


شکل (۳-۱). معادلات حالت (منحنی‌ها) برای آلفا کوارتز، آلفا کریستوبالایت و استیشوویت. نمادها داده‌های تجربی از رفرنس [۶] (دایره)، [۷] (مربع) و [۸] (مثلث) برای آلفا کوارتز، رفرنس [۹] برای آلفا کریستوبالایت و رفرنس [۱۰] (دایره) و [۱۱] (مربع) برای استیشوویت هستند [۵].

در این پایان نامه به بررسی خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی دو فاز آلفا کوارتز و استیشوویت پرداخته شده است لذا در بخش بعد بیشتر به معرفی این دو فاز و کارهای صورت گرفته توسط دیگران بر روی آنها پرداخته می‌شود.

۱-۱-۲ ساختار آلفا کوارتز SiO_2

این فاز دارای ساختار شش گوشه با گروه فضایی $P3_121$ می باشد [۱۲]. یاخته بسیط آن شامل سه مولکول SiO_2 می باشد. پنج پارامتر بایستی تعیین شوند تا ساختار معین شود: نسبت c/a و پارامترهای داخلی u, x, y, z . اتم های Si موقعیت های (۳a) با مختصات $(u, 0, 2/3)$ و اتم های O موقعیت های (۶c) وایکوف با مختصات (x, y, z) را اشغال می کنند [۱۳]. شکل (۴-۱) ساختار شبکه آلفا کوارتز را نشان می دهد.



شکل (۴-۱). ساختار کریستالی آلفا کوارتز SiO_2 . اتم های Si سبز و اتم های O قرمز می باشند.

۱-۱-۳ ساختار استیشوویت (روتایل^۱) SiO_2

این فاز دارای ساختار چار گوشه با گروه فضایی $P4_2/mnm$ می باشد. موقعیت های اتمی توسط نسبت c/a و پارامتر داخلی u تعیین می شوند. کاتیون ها در $(0, 0, 0)$ و $(1/2, 1/2, 1/2)$ هستند و توسط یک هشت وجهی اعوجاج یافته از آنیون های در $(u, u, 0)$ و $(1/2+u, 1/2-u, 1/2)$ احاطه شده اند. هر کاتیون دو آنیون در $d_1 = 2^{1/2}ua$ و چهار تا در $d_2 = [2(1/2-u)^2 + (c/2a)^2]^{1/2}a$ دارد. اگر u مقادیر خاص $u^* = 1/4[1 + 1/2(c/a)^2]$ را بگیرد این طول ها با یکدیگر مساوی خواهند شد. اگر نسبت $c/a = 2u = 2 - (2)^{1/2}$ باشد هشت وجهی مورد نظر ایده آل است. هر آنیون با کاتیون ها در یک ساختار سه گوشه صفحه ای پیوند دارد [۱۴]. شکل (۵-۱) ساختار کریستالی روتایل را نشان می دهد.

^۱ rutile