

Research Paper

Calculation of the Electronic and Optical Properties of ZnX (X=Se, S) Nano-layer Using Density Functional Theory¹

Arefeh Esfandiari Nejad², Najme Nematipoor³ and Maryam Noorafshan^{4*}

Received: 2023.06.10

Revised: 2023.09.12

Accepted: 2023.11.03

Abstract

In this study, the optical and electronic properties of bulk and nano-layer of zinc selenide (ZnSe) and zinc sulfide (ZnS) are investigated. The calculations for solving the many-body Schrodinger equations are performed in the framework of density functional theory using the WIEN2K computational package. The Engel-Vosko and gradient generalized approximation (GGA) treat the exchange-correlation potential. To investigate the electronic and optical properties of zinc selenide and zinc sulfide nano layers, the electronic band structure and the real and imaginary parts of complex dielectric function for the bulk and nano-layer with different thicknesses are calculated and compared. The results of electronic band structures show that the energy band gap of zinc selenide and zinc sulfide nano-layers with various thicknesses decreases to zero and are metal. In contrast, the bulk of zinc selenide and zinc sulfide compounds are semiconductors. The results also show that for each compounds the static dielectric function for the perpendicular and parallel direction to the nano-layer surface is different from the bulk static dielectric function. Comparison between the real parts of complex dielectric function for the bulk and nano-layer shows that absorption of electromagnetic radiation for the ZnSe and ZnS nano-layer in comparison to corresponding bulk results occur in lower energies.

Keywords: *Density Functional Theory, Electronic Properties, Optical Properties, ZnSe Nano-layer, ZnS Nano-layer.*

¹<https://doi.org/10.22051/ijap.2023.44056.1330>

² M. Sc. Graduated, Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Hormozgan, Bandar-abbas, Iran. Email: arefehesfandiari@yahoo.com

³ M. Sc. Graduated, Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Hormozgan, Bandar-abbas, Iran. Email: najmenemati66@gmail.com

⁴ Assistant Professor, Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Hormozgan, Bandar-abbas, Iran. (Corresponding Author). Email: noorafshan.maryam@yahoo.com



محاسبه ویژگی‌های اپتیکی و الکترونی نانولایه ZnX (X=S, Se) با استفاده از نظریه تابعی چگالی^۱

عارفه اسفندیاری نژاد^۲، نجمه نعمتی پور^۳ و مریم نورافشان^{۴*}

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران

دانشکده فیزیک، دانشگاه الزهرا

سال چهاردهم، پیاپی ۳۶، بهار ۱۴۰۳

صص ۱۳۵ - ۱۵۱

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۳/۲۰

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۰۶/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۱۲

چکیده:

در این پژوهش ویژگی‌های اپتیکی و الکترونی انبوهه و نانولایه سلنیدروی ($ZnSe$) و سولفید روی (ZnS) مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبات بر اساس حل معادله شرودینگر بس الکترونی در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از کد محاسباتی ($WIEN2K$) انجام شده است. انرژی تبادل-همستگی با استفاده از رهیافت‌های تقریب شیب تعمیم‌یافته و انگل-وسکو بدست آمده است. به منظور بررسی ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی نانولایه‌های سلنیدروی و سولفیدروی، ساختار نواری و تابع دی‌الکتریک حقیقی و موهومی انبوهه و نانولایه این ترکیبات با ضخامت‌های مختلف محاسبه و با یکدیگر مقایسه شده است. نتایج محاسبات ساختار الکترونی بدست آمده نشان می‌دهد که شکاف نواری نانولایه‌های سلنیدروی و سولفیدروی به صفر کاهش یافته است و این ترکیبات که در حالت انبوهه نیمه‌رسانا هستند در حالت نانولایه‌رسانا می‌باشند. همچنین، نتایج محاسبات قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک نشان می‌دهد که ضریب دی‌الکتریک استاتیک در راستای موازی سطح نانولایه و عمود بر سطح نانولایه برای هر دو ترکیب سولفیدروی و سلنیدروی با مقدار ثابت دی‌الکتریک انبوهه ترکیبات مورد مطالعه متفاوت است. مقایسه نمودارهای قسمت حقیقی نانولایه‌های سولفید روی و سلنید روی با نمودارهای متناظر حالت انبوهه نشان می‌دهد که فرآیند جذب موج الکترومغناطیس در نانولایه‌های سولفید روی و سلنید روی در مقایسه با حالت انبوهه متناظر در انرژی‌های پایین‌تر رخ می‌دهد.

واژگان کلیدی: نظریه تابعی چگالی، ویژگی‌های اپتیکی، ویژگی‌های الکترونی، نانولایه سلنیدروی، نانولایه سولفیدروی.

^۱ <https://doi.org/10.22051/ijap.2023.44056.1330>

^۲ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران. Email: arefeheshandari@yahoo.com

^۳ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران. Email: najmenemati66@gmail.com

^۴ استادیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران. (نویسنده مسئول) Email: noorafshan.maryam@yahoo.com



۱. مقدمه

نیمه‌رساناهای گروه II-VI به دلیل داشتن شکاف نواری پهن، گسیلنده‌های کارآمدی در ناحیه طیفی آبی تا فرابنفش هستند [۱]. سلنیدروی و سولفیدروی ترکیباتی نیمه‌رسانا با شکاف نواری مستقیم با اندازه به ترتیب $2/7$ و $3/54$ الکترون ولت از نیمه‌رساناهای این گروه می‌باشند [۲]. سلنیدروی با داشتن شکاف نواری پهن و مستقیم یک ماده مهم در طراحی وسایل اپتوالکترونی است که از مهم‌ترین آن‌ها لیزرهای طول موج کوتاه ساخته شده بر پایه این ترکیب می‌باشد [۳ و ۴]. همچنین سلنیدروی به دلیل دارا بودن شکاف نواری پهن تر و توانایی برقراری جفت‌شدگی بهتر در مقایسه با سولفیدکادمیم به‌عنوان لایه میانی در سلول‌های خورشیدی به کار برده می‌شود [۵]. سلنیدروی با برخورداری از طیف عبور گسترده و مقاومت بالایی که در برابر شوک حرارتی دارد یکی از مواد مناسب جهت ساخت پنجره‌های اپتیکی نیز می‌باشد [۶]. سولفیدروی نیز به دلیل داشتن ضریب شکست و انتقال بالا در ناحیه طیف مرئی یک ماده مهم در طراحی وسایل اپتوالکترونی است. افزون بر این سولفیدروی با دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فرد اپتیکی دیگر این ترکیب در ساخت وسایلی مانند حسگرها، لیزرها و صفحات نمایش نیز کاربرد دارد [۷، ۱۰].

همان‌طور که می‌دانیم مواد نانو به موادی گفته می‌شود که کمینه یکی از ابعاد آن‌ها در مقیاس نانو یعنی بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر قرار داشته باشد. به بعدی که در مقیاس نانو قرار نداشته باشد، به اصطلاح بعد آزاد گفته می‌شود. مواد نانو بر اساس ابعاد آزادشان به چهار دسته، نانو مواد صفر بعدی، نانو مواد یک بعدی، نانو مواد دو بعدی و نانو مواد سه بعدی تقسیم‌بندی می‌شوند [۱۱]. نانو مواد دو بعدی دارای یک بعد در مقیاس نانو و دو بعد آزاد هستند. به عبارتی نانو مواد دو بعدی در اشکالی صفحه‌مانند و تخت ظاهر می‌شوند. این نانو مواد اغلب شامل لایه‌های نازک یا پوشش‌های سطحی نازک هستند که به آن‌ها نانولایه گفته می‌شود. مواد در ابعاد نانو ویژگی‌های جدیدی از خود نشان می‌دهند که با ویژگی‌های متناظر آن‌ها در حالت انبوه متفاوت است. به دلیل ویژگی‌های جدیدی که این نانولایه‌ها در مقایسه با ویژگی‌های یاد شده در حالت انبوه از خود نشان می‌دهند، در زمینه‌های مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرند. با یافتن این ویژگی‌های جدید در ابعاد نانو می‌توان دامنه کاربرد ترکیبات را وسعت بخشید [۱۱]. نانولایه‌های سولفیدروی و سلنیدروی کاربردهای فراوانی در صنعت دارند که از آن جمله می‌توان به کاربرد نانولایه سولفیدروی در سلول‌های خورشیدی و باطری‌های لیتیوم-سولفور [۱۲، ۱۳] و کاربرد نانولایه سلنیدروی در سلول‌های خورشیدی، حسگرهای گازی و لیزرهای نوری فرابنفش [۱۴] اشاره نمود. با بررسی و مطالعه ویژگی‌های اپتیکی و الکترونی نانولایه سلنیدروی و سولفیدروی می‌توان به جنبه‌های جدیدی از ویژگی‌ها



های اپتیکی و الکترونی این نانولایه‌ها دست یافت که به کاربردهای بیشتر آن‌ها در صنعت کمک خواهد نمود. با توجه به این موضوع، در این پژوهش به بررسی ویژگی‌های اپتیکی و الکترونی نانولایه‌های ترکیب‌های سلنیدروی و سولفیدروی پرداخته می‌شود و تأثیر محدودسازی به ابعاد نانو بر شکاف نواری انرژی و قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک مورد بررسی قرار می‌گیرد. لازم یادآوری است که بر اساس مقالات منتشر شده، تأثیر محدودسازی به ابعاد نانو بر شکاف نواری انرژی و قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک تا کنون بررسی نشده است.

۲. روش انجام محاسبات

امروزه نظریه تابعی چگالی یکی از روش‌های دقیق جهت بررسی ویژگی‌های فیزیکی مواد جامد می‌باشد. محاسبات این پژوهش برای حل هامیلتونی جامد بلوری در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از بسته محاسباتی WIEN2k انجام گرفته است [۱۶، ۱۵]. این نرم افزار محاسباتی به صورت پتانسیل کامل با روش امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی سازی شده به حل معادلات تک ذره کوهن-شم به صورت خودسازگار می‌پردازد [۱۷]. برای حل خودسازگار معادلات تک ذره کوهن-شم در روش امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی سازی شده، تقریب مافین-تین همان‌گونه که توسط اسلیتر [۱۹، ۱۸] پیشنهاد شد، استفاده می‌شود. در تقریب مافین-تین، یاخته بسیط به دو ناحیه تقسیم می‌شود: به فضای مافین-تین شامل کره‌های بدون همپوشانی به مراکز اتم‌های موجود در یاخته بسیط معروف به کره‌های مافین-تین (MT) و فضای باقیمانده بین کره‌ها معروف به ناحیه بین جایگاهی (I). در این روش پتانسیل داخل کره‌های مافین-تین که الکترون‌ها نزدیک به هسته‌ها قرار دارند، تقارن کروی دارد و در ناحیه بین جایگاهی پتانسیل هموار می‌باشد. بنابراین در روش امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی سازی شده، توابع پایه خارج از کره‌های مافین-تین به صورت امواج تخت و درون کره‌های مافین-تین به صورت حاصل ضرب هماهنگ‌های کروی در جواب‌های معادله‌ی شرودینگر شعاعی در نظر گرفته می‌شوند. در این پژوهش، برای محاسبه ویژگی‌های ساختاری انرژی تبادلی همبستگی با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) محاسبه شده است [۲۰]. در تقریب شیب تعمیم یافته افزون بر چگالی از شیب چگالی در نقطه‌ی مورد نظر نیز استفاده می‌شود. اگرچه تقریب شیب تعمیم یافته تقریب مناسبی برای محاسبه ویژگی‌های فیزیکی بلورها از جمله ویژگی‌های ساختاری است و نتایج بدست آمده از این تقریب در هماهنگی خوبی با نتایج

¹ Generalized gradient approximation

تجربی قرار دارد، اما استفاده از این روش در محاسبه‌ی ساختار نواری نیمه‌رساناها با توجه به اینکه پتانسیل تبدیلی با تصحیح پایین‌ترین مرتبه شیب در نظر گرفته می‌شود و بنابراین به صورت تقریبی محاسبه می‌شود، منجر به مقدار شکاف نواری خیلی کوچک در مقایسه با مقدار شکاف نواری تجربی می‌گردد. برای رفع این مشکل در این پژوهش برای محاسبه ویژگی‌های الکترونی انبوه و نانولایه سلنیدروی و سولفیدروی انرژی تبدیلی همبستگی با استفاده از تقریب انگل-وسکو^۱ محاسبه شده است [۲۱]. تقریب انگل-وسکو که در آن پتانسیل تبدیلی بهینه‌سازی شده است، منجر به بهبود شکاف نواری انرژی جامدات شده و نتایج بدست آمده از آن هماهنگی خوبی با نتایج تجربی دارد. در این محاسبات بردار موج قطع در بسط توابع موج بر حسب امواج تخت خارج کره موفین-تین ۹ و بردار قطع بسط فوریه چگالی بار و پتانسیل خارج از کره موفین-تین $(bohr)^{-1}$ در نظر گرفته شده است. در فضای وارون، بهینه‌ی تعداد نقاط k را برای محاسبات الکترونی انبوه ۳۰۰۰ نقطه معادل با ۱۰۴ نقطه کاهش پذیر انتخاب شده است. با توجه به اینکه محاسبات اپتیکی به تعداد نقاط بیشتر k نیاز دارد [۲۲]، در محاسبات اپتیکی تعداد نقاط k ، ۱۰۰۰۰ نقطه معادل با ۲۸۶ نقطه‌ی کاهش پذیر انتخاب شده است. این پارامترها با استفاده از شرط همگرایی انرژی بدست آمده‌اند. محاسبات ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی در حضور برهم‌کنش اسپین-مدار انجام شده است.

۳. نتایج و بحث

۳.۱ ویژگی‌های ساختاری

دو ترکیب سلنیدروی و سولفیدروی دارای ساختار مکعبی بلند روی و گروه فضایی $F-43m$ می‌باشند [۲۳]. سلول واحد ترکیب-های سلنیدروی و سولفیدروی در فاز بلند روی در شکل (۱) نشان داده شده است.

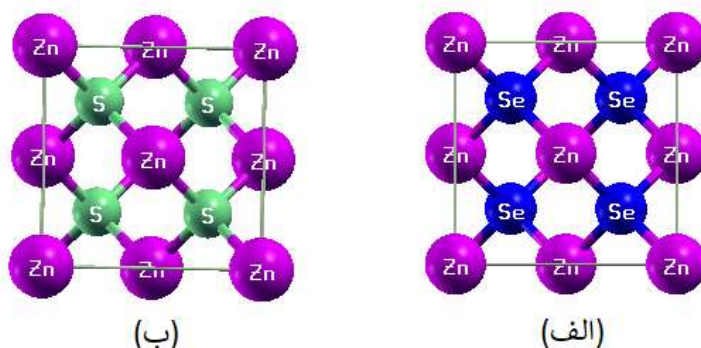
برای بدست آوردن ثابت شبکه‌ی تعادلی این دو ترکیب، انرژی کل این دو ترکیب در تقریب شیب تعمیم‌یافته به ازای حجم‌های مختلف محاسبه و نتایج بدست آمده با استفاده از معادله حالت مورناگان برازش داده شده است [۲۴]. ثابت شبکه تعادلی دو ترکیب را با استفاده از کمینه نمودار انرژی بر حسب حجم محاسبه کرده و نتایج بدست آمده از محاسبات در جدول (۱) با مقادیر تجربی مقایسه شده است. همان‌طور که داده‌های جدول نشان می‌دهد ثابت‌های شبکه محاسباتی در هماهنگی قابل قبولی با ثابت‌های شبکه تجربی قرار دارند. اختلاف در نتایج ارایه شده مطالعه حاضر و کارهای

¹ Engel-Vosko approximation



دیگران در مقایسه با مقادیر تجربی به دلیل استفاده از تقریب‌های متفاوت برای انرژی تبادل-همبستگی است.

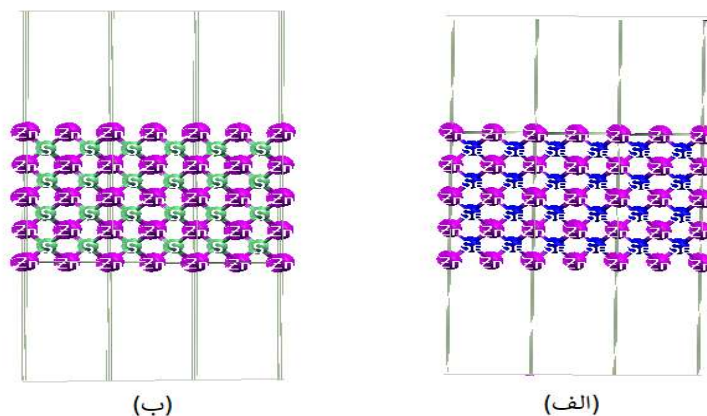
برای شبیه‌سازی ساختار نانولایه‌های سلنیدری و سولفیدری ابریاخته با خلأ مناسب ساخته شده است. ضخامت خلأ مناسب وابستگی زیادی به ضخامت نانولایه و موقعیت اتم‌های درون نانولایه ندارد. ضخامت خلأ مناسب به گونه‌ای انتخاب می‌شود که اتم‌های درون ابریاخته با اتم‌های درون ابریاخته همسایه برهم‌کنش نداشته باشند. به این منظور، مقدار خلأ مناسب برای نانولایه‌های سلنیدری و سولفیدری با استفاده از همگرایی انرژی و بار برابر با ۲۰ بوهر انتخاب شد. از این میزان خلأ به بعد لایه‌ها با یکدیگر هیچ برهم‌کنشی ندارند. افزایش ضخامت خلأ به مقادیر بیشتر، تأثیری بر ویژگی‌های فیزیکی نداشته و تنها حجم محاسبات به دلیل بزرگ‌تر شدن حجم ابریاخته افزایش می‌یابد. در این پژوهش، نانولایه‌های سلنیدری و سولفیدری با ضخامت‌های مختلف با برش در جهت (۰۰۱) ساخته شده‌اند. سپس اتم‌ها اطراف وضعیت تعادل جابه‌جا می‌شوند تا نیروی وارد بر اتم‌ها به میزان 1 mRy/bohr کمینه شود. در این مطالعه نانولایه سلنیدری با ضخامت‌های $1/1$ ، $1/7$ ، $2/2$ نانومتر و نانولایه سولفیدری با ضخامت $1/06$ ، $2/23$ و $2/61$ نانومتر ساخته شده‌اند. ساختار نمونه سلنیدری و سولفیدری با ضخامت‌های به ترتیب $1/1$ و $1/06$ بعد از واهلش اتم‌ها در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل ۱ سلول واحد بلور (الف) سلنیدری (ب) سولفیدری.

جدول ۱ ثابت شبکه تعادلی (A^0) ترکیب سلنیدری و سولفیدری.

	مطالعه حاضر	[۲۳] تجربی	[۲۵] محاسباتی دیگران	درصد خطا در مقایسه با مقدار تجربی
سلنیدری	۵/۷۷	۵/۶۷	۵/۷۳	٪ ۱/۷
سولفیدری	۵/۳۴	۵/۴۱	۵/۴۴	٪ ۱/۲



شکل ۲ سلول واحد نانولایه (الف) سلنیدروی (ب) سولفیدروی.

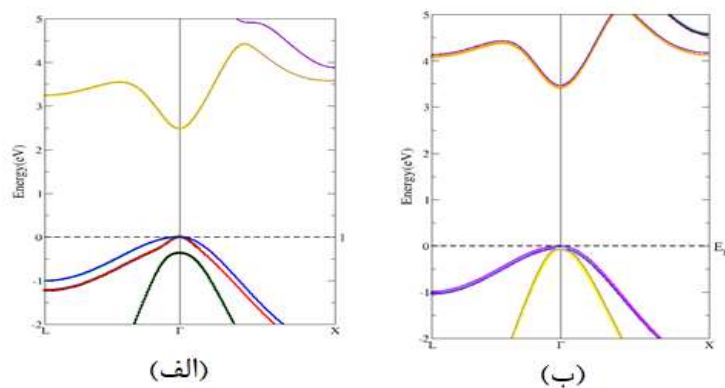
۲.۳ تأثیر محدودسازی ابعاد به ابعاد نانو بر ویژگی‌های اپتیکی و الکترونی سلنیدروی و سولفیدروی

۱.۲.۳ تأثیر محدودسازی ابعاد به ابعاد نانو بر ویژگی‌های الکترونی سلنیدروی و سولفیدروی

همان طور که در مقدمه بیان شد، سلنیدروی و سولفیدروی ترکیباتی نیمه‌رسانا با شکاف نواری مستقیم هستند. ویژگی‌های الکترونی مواد وضعیت و رفتار الکترون‌ها در ماده را به صورت کامل شرح می‌دهند. بررسی ویژگی‌های الکترونی مواد اغلب بر اساس ساختار نواری انرژی آن‌ها صورت می‌گیرد. ساختار نواری یک جسم جامد شرح دهنده گستره‌های انرژی نوارهای مجاز و شکاف‌های نواری می‌باشد و با رسم ویژه مقادیر انرژی بر حسب بردار موج بدست می‌آید. به بیانی دیگر، بر اساس موقعیت نوارهای انرژی در ساختار نواری، فلز، نیمه‌رسانا و یا عایق بودن ماده مشخص می‌شود. در این مقاله برای بررسی تأثیر محدودسازی ابعاد به ابعاد نانو بر ویژگی‌های الکترونی، ابتدا ساختار نواری انبوه ترکیبات سلنیدروی و سولفیدروی با استفاده از رهیافت انگل-وسکو محاسبه شده و سپس ساختار نواری نانولایه سلنیدروی و سولفیدروی با ضخامت‌های مختلف با استفاده از رهیافت انگل-وسکو محاسبه و نتایج بدست آمده از محاسبات با ساختار نواری انبوه ترکیبات مقایسه شده است. نتایج بدست آمده از محاسبات ساختار نواری انبوه سولفیدروی و سلنیدروی در شکل (۳) آمده است. در جدول (۲)، اندازه شکاف نواری محاسبه شده سلنیدروی و سولفیدروی که



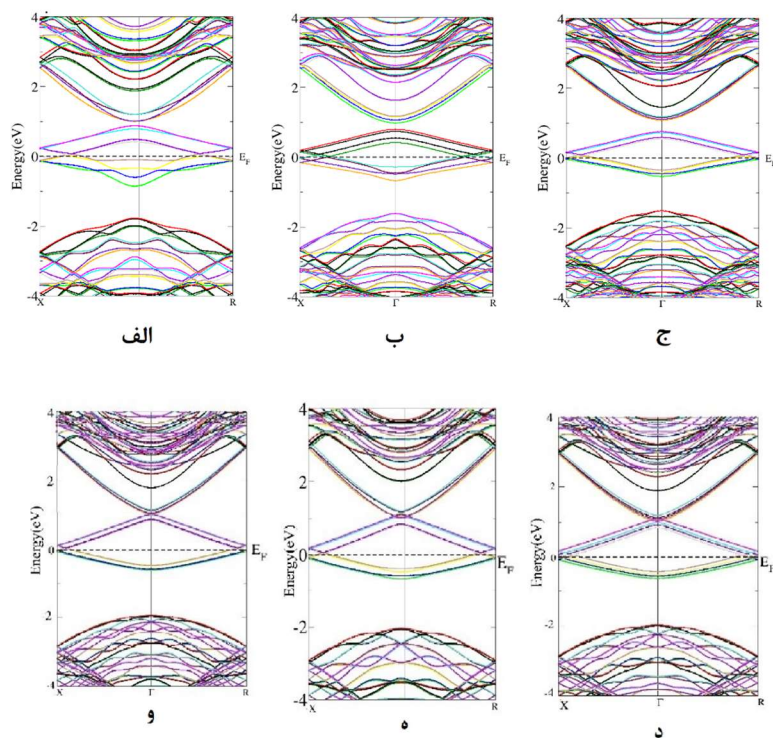
با استفاده از نتایج محاسبات ساختار نواری بدست آمده است، بیان شده است. ساختار نواری نانولایه سولفیدروی و سلنیدروی در ضخامت‌های مختلف در شکل (۴) آمده است.



شکل ۳ ساختار نواری محاسبه شده انبوهه (الف) سلنیدروی (ب) سولفیدروی با استفاده از رهیافت انگل-وسکو.

جدول ۲ اندازه شکاف نواری (الکترون ولت) انبوهه سلنیدروی و سولفیدروی.

	مطالعه حاضر	[۲] تجربی	[۲۵] محاسباتی دیگران	درصد خطا در مقایسه با مقدار تجربی
سلنیدروی	۲/۴۹	۲/۷	۲/۲۰	٪ ۷
سولفیدروی	۳/۴۸	۳/۵۴	۳/۲۷	٪ ۲



شکل ۴ ساختار نواری محاسبه شده نانولایه سلنیدروی با ضخامت به ترتیب (الف) ۱/۱، (ب) ۱/۷ و (ج) ۲/۲ نانومتر و سولفیدروی با ضخامت‌های به ترتیب (و) ۱/۰۶، (ه) ۲/۲۳، (د) ۲/۶۱ نانومتر با استفاده از رهیافت انگل-وسکو.

مقایسه ساختار نواری محاسبه شده نانولایه‌های سولفیدروی و سلنیدروی در ضخامت‌های مختلف با ساختار نواری انبوهه این ترکیبات نشان می‌دهد که نوارهای ظرفیت در همه نانولایه‌ها تراز انرژی فرمی را قطع کرده‌اند. از این رو، مقدار شکاف نواری در حالت نانولایه صفر است. صفر بودن شکاف نواری نانولایه‌های سلنیدروی و سولفیدروی نشان می‌دهد که این ترکیبات که در حالت انبوهه نیمه‌رسانا هستند، در حالت نانولایه در ضخامت‌های یاد شده، رسانا می‌باشند.

۳.۲.۲ تأثیر محدودسازی به ابعاد نانو بر ویژگی‌های اپتیکی سلنیدروی و سولفیدروی



ویژگی‌های اپتیکی یک ماده را با تابع دی‌الکتریک مختلط وابسته به فرکانس، $\epsilon(\omega)$ ، می‌توان بیان کرد. این تابع پاسخ بلور به یک میدان الکترومغناطیسی خارجی می‌باشد و از دو قسمت حقیقی و موهومی تشکیل شده است:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (1)$$

که در آن $\epsilon_1(\omega)$ و $\epsilon_2(\omega)$ به ترتیب قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک هستند. تابع دی‌الکتریک دارای دو سهم گذار بین نواری و درون نواری می‌باشد. گذار بین نواری ناشی گذار الکترون بین نوارهای ظرفیت و رسانش می‌باشد و برای نیمه‌رساناها دارای اهمیت است و گذار درون نواری مربوط به سهم الکترون‌های آزاد است و برای فلزات حائز اهمیت می‌باشد [۲۶، ۲۷]. گذار بین نواری شامل گذارهای مستقیم و غیرمستقیم می‌باشد. در این پژوهش با توجه به این که ترکیبات سلنیدروی و سولفیدروی نیمه‌رسانا می‌باشند، پس در این صورت باید تنها سهم گذارهای بین نواری در نظر گرفته شود. سهم گذارهای بین نواری مربوط به انتقال‌های مستقیم که شامل یک جمع‌بندی روی تمام گذارهای ممکن از حالت‌های پرشده نوار ظرفیت به حالت‌های پر نشده نوار رسانش می‌باشد با استفاده از تقریب فاز تصادفی^۱ محاسبه می‌شود. قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک با استفاده از تقریب فاز تصادفی به صورت زیر می‌باشد [۲۸]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{c,v} |c_k \langle p | v_k \rangle|^2 \delta(E_{ck} - E_{vk} - \hbar\omega) \quad (2)$$

که در آن، $\hbar\omega$ انرژی فوتون فرودی، p عملگر تکانه، $|c_k\rangle$ و $|v_k\rangle$ حالت‌های نوار رسانش و ظرفیت با بردار موج k و E_{ck} و E_{vk} به ترتیب ویژه مقادیر متناظر با این حالت‌ها هستند. قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک نیز با استفاده از رابطه کرامرز-کرونیک محاسبه می‌شود:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (3)$$

با بدست آوردن قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک، سایر کمیت‌های اپتیکی را می‌توان محاسبه کرد [۲۹]. تانسور دی‌الکتریک، تانسور تقارنی از نوع مرتبه دوم می‌باشد که در حالت کلی دارای شش مولفه جداگانه است. برخی از مولفه‌های این تانسور بسته به تقارن‌های بلوری می‌تواند صفر باشد. ماهیت مکعبی ترکیبات سلنیدروی و سولفیدروی منجر به یک تانسور دی‌الکتریک قطری و همگن می‌شود و از این رو، تنها لازم است یک مولفه تانسور محاسبه شود. برای بررسی ویژگی‌های اپتیکی ابتدا سهم‌های موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک برای انبوه سلنیدروی و

¹ Random Phase Approximation

سولفیدروی محاسبه شده و نتایج بدست آمده از آن در شکل‌های (۵) (الف و ب) و (۶) (الف و ب) نشان داده شده است.

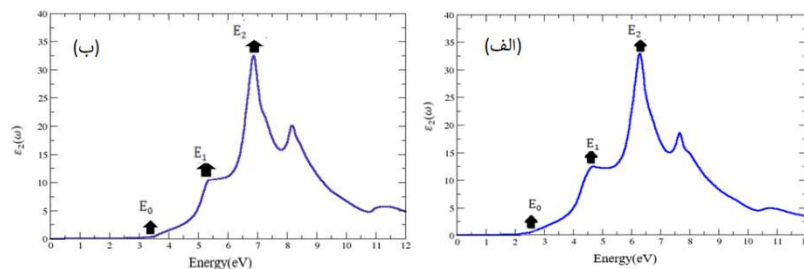
در نمودار قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک انبوهه این دو ترکیب بر روی سه نقطه انرژی که با E_0 ، E_1 ، E_2 نشان داده شده است تمرکز شود. E_0 متناظر با آستانه جذب اپتیکی است و مطابق با گذار مستقیم الکترون از بالاترین نوار ظرفیت به پایین‌ترین نقطه نوار رسانش در نقطه گاما در مرکز اولین منطقه بریلوئن است. مقدار E_0 با شکاف نواری انرژی بدست آمده از ساختار نواری الکترونی هماهنگی دارد. نقاط E_1 و E_2 نیز به ترتیب ناشی از گذار از بالاترین نوار ظرفیت به پایین‌ترین نوار رسانش در نزدیکی نقاط L و X منطقه بریلوئن می‌باشند، که این نقاط نیز با محاسبات ساختار الکترونی هماهنگی دارند.

بررسی نمودار قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک انبوهه سلنیدروی و سولفیدروی نشان می‌دهد که پس از مشاهده چندین قله قسمت‌های حقیقی تابع دی‌الکتریک به ترتیب در انرژی حدود $6/8$ و 8 الکترون ولت منفی شده‌اند، که نشان می‌دهد پس از این انرژی، امواج الکترومغناطیسی در این دو ترکیب انتشار پیدا نکرده و فرآیند جذب صورت می‌گیرد. مقدار حقیقی تابع دی‌الکتریک در فرکانس صفر، ثابت دی‌الکتریک استاتیک را مشخص می‌کند. مقدار تابع دی‌الکتریک استاتیک ترکیبات یادشده در جدول (۳) آورده شده است. همان‌طور که داده‌های جدول (۳) نشان می‌دهند نتایج کار پژوهشی حاضر در مقایسه با کار محاسباتی دیگران به مقدار تجربی نزدیک تر است. اختلاف بین نتایج ارایه شده در کار حاضر با نتایج تجربی به دلیل نادیده گرفتن اثرات دما می‌باشد. برای بررسی تأثیر محدودسازی ابعاد به ابعاد نانو بر ویژگی‌های اپتیکی، سهم موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک برای نانولایه سلنیدروی و سولفیدروی با ضخامت‌های مختلف محاسبه و نتایج بدست آمده با نتایج بدست آمده برای انبوهه ترکیبات سلنیدروی و سولفیدروی مقایسه شده است. با توجه به اینکه در حالت نانولایه تقارن نسبت به حالت انبوهه کاهش می‌یابد، پاسخ‌های اپتیکی نانولایه‌های سلنیدروی و سولفیدروی به موج الکترومغناطیسی در صفحه XY (موازی سطح نانولایه‌ها) و عمود بر صفحه XY (عمود بر سطح نانولایه) متفاوت است.

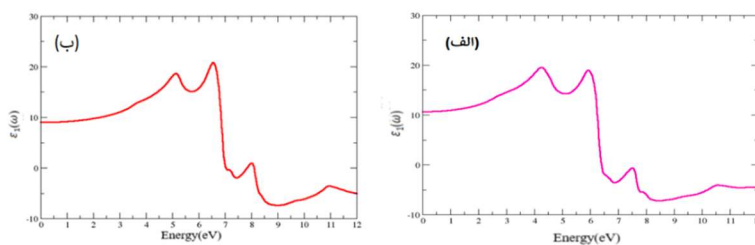
از این رو، تانسور تابع دی‌الکتریک نانولایه‌های این دو ترکیب دارای دو مولفه جداگانه =
 $\epsilon_1^{xx}(\omega) + i\epsilon_2^{xx}(\omega)$ ، $\epsilon^{xx}(\omega)$ ، $\epsilon_1^{zz}(\omega) + i\epsilon_2^{zz}(\omega)$ ، $\epsilon^{zz}(\omega)$ ، متناظر با میدان الکتریکی موازی و عمود بر سطح نانولایه است.



قسمت حقیقی $(\epsilon_1^{xx}(\omega), \epsilon_1^{zz}(\omega))$ و موهومی $(\epsilon_2^{xx}(\omega), \epsilon_2^{zz}(\omega))$ تابع دی‌الکتریک نانولایه‌های سلنیدروی و سولفیدروی با ضخامت‌های مختلف، با استفاده از رهیافت انگل-وسکو محاسبه شده و نتایج بدست آمده از این محاسبات در شکل‌های (۷) و (۸) نشان داده شده است.



شکل ۵ نمودار قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک (الف) سلنیدروی و (ب) سولفیدروی با استفاده از رهیافت انگل-وسکو.



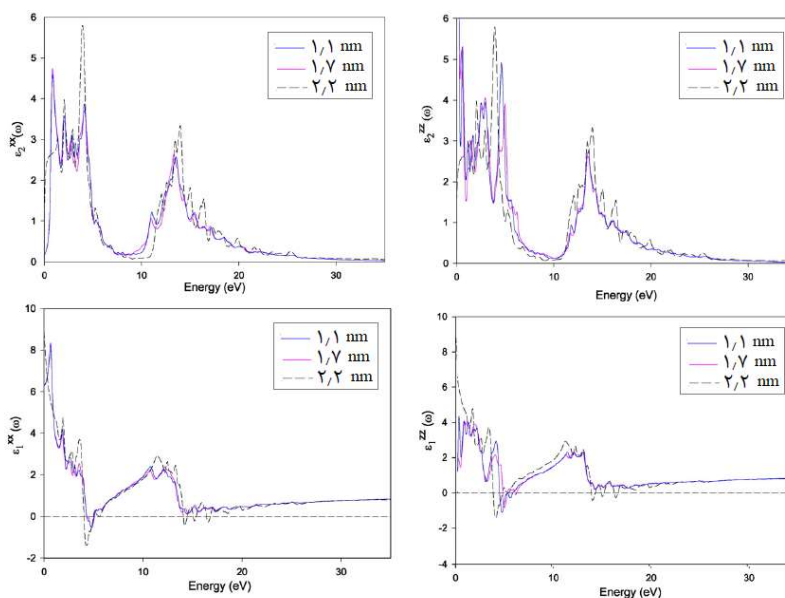
شکل ۶ نمودار قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک (الف) سلنیدروی و (ب) سولفیدروی با استفاده از رهیافت انگل-وسکو.

جدول ۳ مقدار تابع دی‌الکتریک استاتیک ترکیبات سولفیدروی و سلنیدروی.

	مطالعه حاضر	[۳۰] تجربی	[۲۵] محاسباتی دیگران
سلنیدروی	۱۰/۶۰	۸/۱۰	۶/۱۰
سولفیدروی	۹/۲۰	۸/۹۰	۵/۲۰

در شکل (۷) با مقایسه نمودار سهم موهومی تابع دی‌الکتریک نانولایه‌های سلنیدروی با ضخامت‌های مختلف مشاهده می‌کنیم که شکل کلی این نمودارها با تفاوت کمی در محل و ارتفاع قله‌ها مشابه

هستند و در شکل (۸) برای نانولایه سولفیدروی نیز همین گونه هست. همانطور که از نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک نانولایه‌های سولفیدروی و سلنیدروی با ضخامت‌های مختلف در هر دو راستای موازی و عمود بر سطح نانولایه مشاهده می‌شود انرژی آستانه برای گذار الکترون صفر است که نشان می‌دهد که نانولایه‌ها سلنیدروی و سولفیدروی با ضخامت‌های مختلف ویژگی فلزی از خود نشان می‌دهند که در تطابق با محاسبات ساختار نواری الکترونی است. همان طور که شکل‌های (۷) و (۸) نشان می‌دهند، قله‌های نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک نانولایه‌های سولفیدروی و سلنیدروی، با افزایش ضخامت به سمت انرژی‌های بیشتر جابه‌جا می‌شوند.

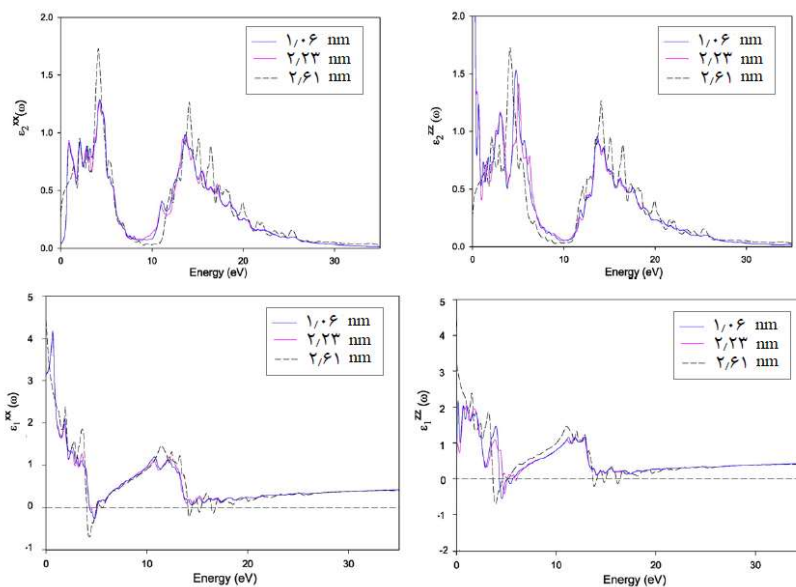


شکل ۷ بخش حقیقی $(\epsilon_1^{xx}(\omega), \epsilon_1^{zz}(\omega))$ و موهومی $(\epsilon_2^{xx}(\omega), \epsilon_2^{zz}(\omega))$ تابع دی الکتریک نانولایه سلنیدروی با ضخامت‌های مختلف با استفاده از رهیافت انگل - وسکو.

همان طور که در شکل (۷) می‌بینیم نمودار سهم حقیقی تابع دی الکتریک نانولایه‌های سولفیدروی با ضخامت‌های مختلف با اندکی تفاوت در محل و ارتفاع قله‌ها مشابه‌اند. همچنین، برای نانولایه سلنیدروی نیز همانگونه که شکل (۸) نشان می‌دهد شکل نمودارها برای ضخامت‌های مختلف کامیابش مشابه هست. در نمودار قسمت حقیقی تابع دی الکتریک سلنیدروی پس از چندین قله در انرژی حدود ۴/۵ الکترون ولت و در نانولایه سولفیدروی پس از انرژی حدود ۴ الکترون ولت قسمت حقیقی تابع دی الکتریک منفی شده است. این بدین معناست که انتشار موج الکترومغناطیسی



در نانولایه‌های سولفیدروی و سلنیدروی پس از این انرژی وجود ندارد و فرآیند جذب صورت می‌گیرد. این در حالی است که برای انبوهه سلنیدروی و سولفیدروی به ترتیب پس از انرژی‌های ۶/۸ و ۸ الکترون ولت تابع دی‌الکتریک منفی می‌شود. بنابراین فرآیند جذب موج الکترومغناطیس در نانولایه‌های سولفیدروی و سلنیدروی در مقایسه با انبوهه متناظر این ترکیبات در انرژی‌های پایین‌تری رخ می‌دهد. نتایج محاسبات قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک نشان می‌دهد که ضریب دی‌الکتریک استاتیک در راستای موازی سطح نانولایه و عمود بر سطح نانولایه برای هر دو ترکیب سولفیدروی و سلنیدروی با مقدار ثابت دی‌الکتریک انبوهه ترکیبات مورد مطالعه متفاوت است. مقدار ضریب دی‌الکتریک استاتیک نانولایه سولفیدروی و سلنیدروی در راستاهای موازی بر سطح نانولایه و عمود بر سطح نانولایه در جدول (۴) آمده است.



شکل ۸ بخش حقیقی $(\epsilon_1^{xx}(\omega), \epsilon_1^{zz}(\omega))$ و موهومی $(\epsilon_2^{xx}(\omega), \epsilon_2^{zz}(\omega))$ تابع دی‌الکتریک نانولایه سولفیدروی با ضخامت‌های مختلف با استفاده از رهیافت انگل-وسکو.

جدول ۴ مقدار تابع دی الکتریک استاتیک نانولایه سولفیدروی و سلنیدروی.

	در راستای عمود بر سطح نانولایه (راستای Z)	در راستای موازی با سطح نانولایه (راستای X)
نانولایه سلنیدروی با ضخامت ۱/۱	۰/۸۳	۶/۳۳
نانولایه سلنیدروی با ضخامت ۱/۷	۰/۷۲	۶/۲۵
نانولایه سلنیدروی با ضخامت ۲/۱	۶/۴۴	۹/۱۷
نانولایه سولفیدروی با ضخامت ۱/۰۶	۱/۰۱	۳/۲۸
نانولایه سولفیدروی با ضخامت ۲/۲۳	۰/۹۸	۳/۲۶
نانولایه سولفیدروی با ضخامت ۲/۶۱	۳/۲۱	۴/۳۴

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش ویژگی های اپتیکی و الکترونی نانولایه سلنیدروی و سولفیدروی با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته خطی سازی شده و در چارچوب نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفت. برای محاسبه ویژگی های الکترونی برای هر ترکیب ساختار نواری انبوهه و نانولایه با ضخامت های مختلف در امتداد مسیرهای پرتقارن در منطقه اول بریلوئن محاسبه و با یکدیگر مقایسه شد. شکاف نواری محاسبه شده حالت انبوهه با داده های تجربی مقایسه و همخوانی رضایت بخشی مشاهده شد. مقایسه نتایج محاسبات ساختار الکترونی انبوهه و نانولایه هر ترکیب نشان داد که شکاف نواری ترکیبات در ابعاد نانو کاهش یافته است و این ترکیبات که در حالت انبوهه نیمه رسانا هستند، در ابعاد نانو ویژگی رسانایی از خود نشان می دهند. برای بررسی ویژگی های اپتیکی سهم موهومی و حقیقی تابع دی الکتریک انبوهه و نانولایه با ضخامت های مختلف برای هر ترکیب محاسبه و با یکدیگر مقایسه شد. نتایج محاسبات نشان می دهد که برای هر ترکیب شکل کلی نمودار تابع دی الکتریک نانولایه ها با ضخامت های مختلف با اندکی تفاوت در محل و ارتفاع قله ها مشابه اند، اگرچه با نمودار تابع دی الکتریک انبوهه متناظر تفاوت دارد. نمودار قسمت موهومی تابع دی الکتریک نانولایه های سولفیدروی و سلنیدروی با ضخامت های مختلف در هر دو راستای موازی و عمود بر سطح نانولایه نشان داد که انرژی آستانه برای گذار الکترون صفر است. این نتیجه نشان می دهد که نانولایه ها سلنیدروی و سولفیدروی با ضخامت های مختلف ویژگی فلزی از خود نشان می دهند که هماهنگ با محاسبات ساختار نواری الکترونی محاسبه شده قرار داشت. نتایج محاسبات



قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک نشان می‌دهد که ضریب دی‌الکتریک استاتیک در راستای موازی سطح نانولایه و عمود بر سطح نانولایه برای هر دو ترکیب سولفیدروی و سلنیدروی با مقدار ثابت دی‌الکتریک استاتیک انبوهه ترکیبات مورد مطالعه متفاوت است. مقایسه نمودارهای قسمت حقیقی نانولایه‌های مورد مطالعه با نمودارهای متناظر انبوهه نشان داد که فرآیند جذب موج الکترومغناطیس در نانولایه‌ها در مقایسه با انبوهه متناظر این ترکیبات در انرژی‌های پایین تر رخ می‌دهد.

منابع

- [1] Gutowski, J., P. Michler, H. I. Rückmann, H. G. Breunig, M. Röwe, K. Sebal, and T. Voss. "Excitons in Wide-Gap Semiconductors: Coherence, Dynamics, and Lasing", *physica status solidi (b)*, **234(1)**, 70-83, 2002. [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(200211\)234:1<70::AID-PSSB70>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1521-3951(200211)234:1<70::AID-PSSB70>3.0.CO;2-N).
- [2] Huang M.Z., Ching W.Y., "Calculation of optical excitations in cubic semiconductors", *Physical Review*, **47(15)**, 9449, 1993. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.9449>.
- [3] Ando K., Ishikura H., Fukunaga Y., Kubota T., Maeta H., Abe T. and Kasada H., "Highly Efficient Blue-Ultraviolet Photodetectors Based on II-VI Wide-Bandgap Compound Semiconductors", *Phys. Stat. Sol., B* **229**, 1065-1071, 2002. [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(200201\)229:2<1065::AID-PSSB1065>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3951(200201)229:2<1065::AID-PSSB1065>3.0.CO;2-U).
- [4] Ma C., Moore D., Ding Y., Li J. and Wang Z.L., "Nanobelt and nanosaw structures of II-VI semiconductors", *Int. J. Nanotechnology* **1**, 431-451, 2004. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2004.005978>.
- [5] Gordillo G., "New material used as optical window in thin film solar cells", *Surface Review and Letters* **9 (05n06)**, 1675-1680, 2002. <https://doi.org/10.1142/S0218625X02004207>.
- [6] Willistein D.A., "An Introduction to Optical Window Design", *Introductory Opto-Mechanical Engineering* **1**, 1-8, 2006.
- [7] Prevenslik TV., "Acoustoluminescence and sonoluminescence", *Journal of Luminescence*, **87**, 1210-1212, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00513-X](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00513-X).
- [8] Xu CN., Watanabe T., Akiyama M., Zheng XG., "Preparation and characteristics of highly triboluminescent ZnS film", *Materials research bulletin*, **34(10-11)**, 1491-1500, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(99\)00175-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(99)00175-0).
- [9] Tang W., Cameron DC., "Electroluminescent zinc sulphide devices produced by sol-gel processing", *Thin Solid Films*, **280(1-2)**, 221-6, 1996. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)08198-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)08198-4).
- [10] Chen W., Wang Z., Lin Z., Lin L., "Thermoluminescence of ZnS nanoparticles", *Applied physics letters*, **70(11)**, 1465-7, 1997. <https://doi.org/10.1063/1.118563>.
- [11] Poole Ch.P., Owens F.J., "Introduction to Nanotechnology", John Wiley, 145-150, 2003.
- [12] Goudarzi, A., Namghi, A. D., & Ha, C. S., "Fabrication and characterization of nano-structured ZnS thin films as the buffer layers in solar cells", *RSC advances*, **4(104)**, 59764-59771, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4RA12148A>.
- [13] Meng, F., Xu, B., Long, T., Cheng, S., Li, Y., Zhang, Y., & Liu, J., "ZnS nanolayer coated hollow carbon spheres with enhanced rate and cycling performance for Li-S



- batteries", *Science China Technological Sciences*, **65(2)**, 272-281, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11431-021-1925-2>.
- [14] Zhang, Q., Li, H., Ma, Y., & Zhai, T., "ZnSe nanostructures: synthesis, properties and applications", *Progress in Materials Science*, **83**, 472-535, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.07.005>.
- [15] Hohenberg P., Kohn W., "Density functional theory (DFT) ", *Physical Review*, 136, B865-B871, 1964.
- [16] Blaha P., Schwarz K., Sorantin P., Trikey S.B., "full potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems", *Computer Physics communications*, **59**, 399-415, 1990. [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(90\)90187-6](https://doi.org/10.1016/0010-4655(90)90187-6).
- [17] Kohn W., Sham L., "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Physical Review*, **140**, A1133-A1138, 1965.
- [18] Slater J.C., "Wave functions in a periodic potential", *Physical Review*, **51**, 846-851, 1937. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.846>.
- [19] Slater J.C., "Suggestions from Solid-State Theory Regarding Molecular Calculations", *The Journal of Chemical Physics*, **43(10)**, S228, 1965. <https://doi.org/10.1063/1.1701494>.
- [20] Perdew J. P., Burke K., and Ernzerhof M., "Generalized gradient approximation made simple", *Physical review letters*, 77(18), 3865-3868, 1996. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [21] E. Engel, S. H. Vosko., "Fourth-order gradient corrections to the exchange-only energy functional: Importance of $\nabla^2 n$ contributions", *Physical Review B*, **50**, 10498, 1994. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.10498>.
- [22] Tran F., Blaha P., "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential", *Physical Review Letter* 102, 226401, 2009. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>.
- [23] Trindade, T., O'Brien, P., & Pickett, N. L. "Nanocrystalline semiconductors: synthesis, properties, and perspectives", *Chemistry of Materials*, **13(11)**, 3843-3858, 2001. <https://doi.org/10.1021/cm000843p>.
- [24] Murnaghan F., "The Compressibility of Media under Extreme Pressures", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **30(9)**, 244-247, 1994. <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>.
- [25] Nourbakhsh Z., "Structural, electronic and optical properties of ZnX and CdX compounds (X= Se, Te and S) under hydrostatic pressure", *Journal of Alloys and Compounds*, **505(2)**, 698-711, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.120>.
- [26] Smith N.V., "Photoelectron Energy Spectra and the Band Structures of the Noble Metals", *Physical Review B*, **3**, 1862-1878, 1971. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.3.1862>.
- [27] Ambrosch-Draxl C., Sofo J., "Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method", *Computer Physics Communications*, **175**, 1-14, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.005>.
- [28] Ravindran P., Delin A., Ahuja R., Johansson B., Auluck S., Wills J. et al., "Optical properties of monoclinic Sn from relativistic first-principles theory", *Physical Review B*, **56**, 6851-6861, 1997. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.6851>.
- [29] Wooten F., "Optical Properties of Solids, Academic Press", New York and London, **28(9)**, 803-804, 1973. <https://doi.org/10.11316/butsuri1946.28.9.803>.
- [30] Aven M., Marple D. T. F. and B. Segall., "Some electrical and optical properties of ZnSe", *Journal of Applied Physics* **32(10)**, 2261-2265, 1961. <https://doi.org/10.1063/1.1777056>.





This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license) (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).