

ساختار الکترونی و خواص اپتیکی نانو لوله‌های اکسید روی

مأنده فیروزی؛ ابراهیم قنبری عدیوی

گروه فیزیک، دانشگاه اصفهان

چکیده- در این مقاله ترازهای انرژی نانولوله‌های اکسید روی و ویژگی‌های اپتیکی آن مورد بررسی نظری قرار گرفته است. با استفاده از روش تنگ بست و با در نظر گرفتن برهم‌کنش بین نزدیک‌ترین همسایه‌ها، روابط کلی برای عناصر ماتریس هامیلتونی توصیف‌کننده ساختار نانو لوله‌های اکسید روی به دست آمده است. با به دست آوردن پذیرفتاری خطی این نانوساختارها، می‌توان خواص اپتیکی آن‌ها را مورد بررسی قرار داد. تحلیل نمودارهای پذیرفتاری خطی، درک خوبی از خاصیت الکتریکی و نیم‌رسانایی این مواد ارائه و جذب بالایی را برای نانو لوله‌های اکسید روی نشان می‌دهد.

کلید واژه- پذیرفتاری خطی مرتبه اول، تراز انرژی، مدل بستگی قوی، نانو لوله‌های اکسید روی

Electronic Structure and Optical Properties of ZnO Nanotubes

Maedeh Firouzi, Ebrahim Ghanbari Adivi

Department of Physics, University of Isfahan, Isfahan, Iran

Abstract- In this paper, the energy bands of the zinc oxide nanotubes and their optical properties are analyzed theoretically. Using a tight-binding model with nearest-neighbor interaction, some general expressions are obtained for the elements of the Hamiltonian matrix describing the zinc oxide nanotubes structure. Obtaining the linear susceptibility of these nanostructures make it possible to investigate their optical properties. An analysis of the obtained linear susceptibility graphs provides a good understanding of the electrical semiconducting properties of these nano-scale materials and shows a high absorption for the zinc oxide nanotubes.

Keywords: Energy bands, First order linear susceptibility, Tight-binding model, Zinc oxide nanotubes.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر اکسید روی در مجامع علمی به عنوان ماده‌ای برای آینده، توجه بسیار زیادی را به خود جلب نموده است. این ماده دارای کاربردهای زیادی در صنایع الکتریکی، اپتیکی، الکترواپتیکی و پزشکی است. خصوصیات نوری و الکتریکی خاص و قابلیت کاربردی خوب اکسید روی به استفاده از آن در حسگرهای گازی، وریستورها، توربین‌های گازی، لیزرهای مرئی و فرابنفش و پوشش‌های رسانای اکسیدی با قابلیت عبوردهی بالا برای اجزای سلول‌های خورشیدی منجر شده است. خاصیت فتولینانی اکسید روی امکان استفاده این ماده را در تجهیزات اپتیکی فراهم آورده که بیشترین کاربرد آن در دستگاه‌های ساطع کننده‌ی اشعه‌ی ماوراء بنفش است. به طور کلی این ماده سه مزیت عمده نسبت به دیگر اکسیدها دارد. اول این که نیم‌رسانایی با شکاف باند و انرژی تحریک زیاد بوده و همچنین نشر نزدیک به ماوراء بنفش دارد. مزیت دوم، پیژوالکتریک بودن آن است که در حسگرها و کاهنده‌ها بسیار کاربرد دارد، و مزیت سوم، زیست‌سازگاری و ایمن بودن آن است که سبب کاربرد فراوان آن در زمینه‌ی پزشکی شده است [1].

پژوهش حاضر به بررسی ترازهای انرژی نانو لوله‌های اکسید روی و خواص اپتیکی آن پرداخته است. برای بررسی خواص اپتیکی ابتدا باید نوارهای انرژی را محاسبه کرد. برای به‌دست آوردن ساختار نواری نانو لوله‌های اکسید روی لازم است معادله‌ی شرودینگر در حضور پتانسیل دوره‌ای ناشی از اتم‌ها حل شود. از آنجا که الکترون‌ها با یکدیگر برهم‌کنش دارند، این معادله جدپذیر نیست و برای حل آن باید از تقریب‌های مختلفی استفاده شود. مدل تنگ‌بست^۱ که بر پایه‌ی تقریب اوربیتال‌های جایگزیده^۲ بنا شده است، روش خوبی برای توصیف ساختار الکترونی ترازهای انرژی در جامدات است.

۲- ترازهای انرژی

اکسید روی یکی از اعضای مهم خانواده‌ی نیم‌رسانای IV-II است که از لحاظ یونی‌شدن در مرز بین نیم‌رسانای کووالانسی و یونی قرار گرفته است. اکسید روی در دما و

فشار محیط در ساختار ورتسایت^۳ (از نوع B4) متبلور می‌شود، در حالی که ساختار زینک بلند^۴ در فاز شبه پایدار از طریق رشد برآراستی^۵ در ساختارهای مکعبی شکل می‌گیرد. علاوه بر این دو ساختار، اکسید روی می‌تواند در فشارهای بالا در ساختار سنگ نمک^۶ شبه پایدار باشد. ساختار ورتسایت دارای سلول واحد شش گوشه با دو پارامتر a و c می‌باشد که برای یک ساختار ورتسایت ایده-

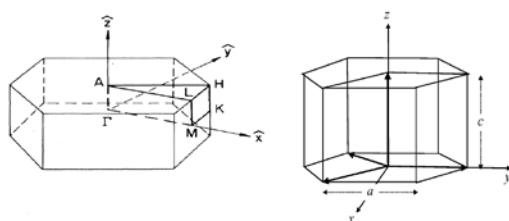
آل، $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$ است. همانگونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، این ساختار از دو ساختار شش گوشه‌ای تنگ پکیده (hcp) متداخل تشکیل شده است. هر سلول واحد اکسید روی ۴ اتم دارد که شامل دو اتم روی و دو اتم اکسیژن است. بردارهای بسیط شبکه مستقیم اکسید روی عبارتند از: $\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a(\sqrt{3}, -1, 0)$

و $\vec{a}_2 = a(0, 1, 0)$ که متناظر با

بردارهای بسیط $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\frac{2\sqrt{3}}{3}, 0, 0)$

و $\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\frac{\sqrt{3}}{3}, 1, 0)$ در

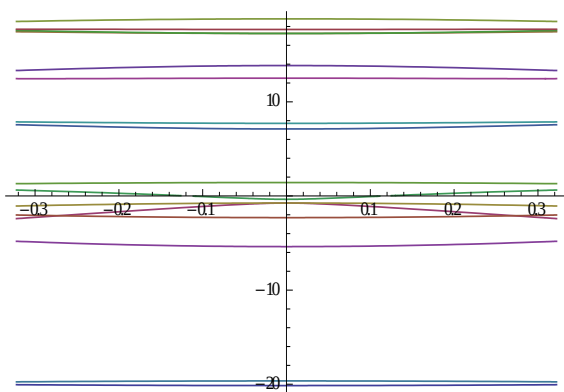
شبکه‌ی وارون هستند. پیوند اکسید روی در شبکه‌ی کریستالی شامل هیبریداسیون sp^3 حالت‌های الکترونی است که این منجر به چهار اوربیتال (s, p_x, p_y, p_z) معادل می‌شود. بدین ترتیب ماتریس هامیلتونی اکسید روی یک ماتریس 16×16 خواهد شد که با استفاده از روش تنگ‌بست و تنها در نظر گرفتن برهم‌کنش میان نزدیک‌ترین همسایه‌ها می‌توان ترازهای انرژی آن را به-دست آورد.



شکل ۱: ساختار شش گوشه‌ای تنگ پکیده (hcp) اکسید روی (سمت راست)، شبکه‌ی وارون اکسید روی (سمت چپ)

^۳ Wurtzite
^۴ Zinc blend
^۵ Epitaxial growth
^۶ Rock salt

^۱ Tight Binding
^۲ Localized Orbitals



شکل ۲: با به کار بردن روش تنگبست، نوارهای انرژی نانولوله‌های اکسید روی بر حسب بردار موج K به دست آمده و رسم شده‌اند.

۳- پذیرفتاری مرتبه اول

خواص اپتیکی یک ماده را می‌توان از طریق تابع پذیرفتاری آن بیان کرد. محاسبه‌ی پذیرفتاری الکتریکی می‌تواند به‌عنوان سرآغازی برای پیدا کردن سایر مشخصات نوری ماده باشد. معادله‌ی مربوط به پذیرفتاری خطی مرتبه اول نیز به‌صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$\text{Re } \chi^{(1)}(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \text{Im } \chi^{(1)}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4)$$

P به معنای مقدار اصلی، Re بخش حقیقی و Im بخش موهومی پذیرفتاری را مشخص می‌کند. قسمت موهومی پذیرفتاری الکتریکی نیز نشان دهنده‌ی میزان جذب انرژی می‌باشد. ابتدا بخش موهومی آن را محاسبه کرده و سپس با استفاده از روابط کرامرز-کرونینگ بخش حقیقی آن به‌دست می‌آید. طبق روابط موجود قطبش خطی برابر است با [3]:

$$P_a^{(1)}(t) = \sum_{b,\alpha} \chi_{ab}^{(1)}(\omega_\alpha) E_b^\alpha e^{-i\omega_\alpha t} \quad (5)$$

با استفاده از روش ماتریس چگالی و روابط بین قطبش خطی و پذیرفتاری [4]، معادله‌ی کلی زیر برای پذیرفتاری خطی مرتبه اول به‌دست می‌آید:

$$\chi_{ab}^{(1)}(\omega_\alpha) = - \sum_{i,j} \left(\frac{e}{m\omega_\alpha} \right)^2 \frac{f_{i,j}^{(0)}}{\hbar(\omega_\alpha - \omega_{ji})} p_{ij}^a p_{ji}^b \quad (6)$$

که $\rho_{xx}^{(0)}(xx=i, j)$ احتمال اشغال شدن حالت تک ذره $|x\rangle$ است زمانی که هیچ

تابع موج توصیف کننده‌ی شبکه‌ی اکسید روی در هیبرید sp^3 به ازای هر اتم، ترکیب خطی از چهار اوربیتال اتمی است. در نتیجه:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha \in (s, p_x, p_y, p_z)} C_{i\alpha} \Phi_\alpha(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (1)$$

در روش تنگبست، تابع موج الکترون بلاخ را به صورت ترکیب خطی از اوربیتال‌های اتمی به صورت زیر در نظر می‌گیرند [2]:

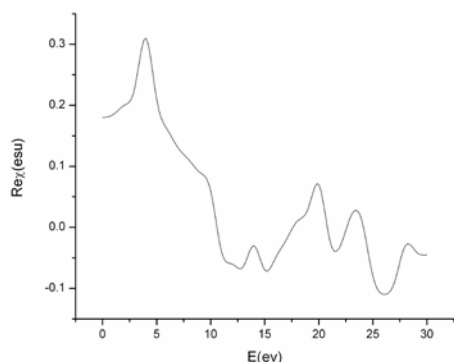
$$\vec{R}_{ls} \text{ که } \Phi_{st}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{ls}} \phi_t(\vec{r} - \vec{R}_{ls}) \quad (2)$$

بردار مکان $\vec{R}_{ls}$ اتم در l مین سلول واحد اولیه، $\phi_t(\vec{r} - \vec{R}_{ls})$ تابع موج اتم در حالت اوربیتال اتمی t ام و $\vec{k}$ بردار موج الکترون‌ها در شبکه است. برای به‌دست آوردن ترازهای انرژی باید هامیلتونی را بر روی تابع موج اعمال کرد. بدین ترتیب با در نظر گرفتن برهم‌کنش بین نزدیک‌ترین همسایه‌ها، عناصر ماتریس هامیلتونی به وسیله‌ی رابطه‌ی زیر مشخص می‌شود:

$$H_{AB} = \frac{1}{N} \sum_{st} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{sB} - \vec{R}_{tB})} \times \left\langle \phi(\vec{r} - \vec{R}_{tA}) \left| H \right| \phi(\vec{r} - \vec{R}_{sB}) \right\rangle. \quad (3)$$

با حل معادله‌ی کلی، ویژه مقادیر و ویژه بردارهای انرژی برای نانو لوله‌های اکسید روی به‌دست خواهد آمد. در شکل ۲ نوارهای انرژی مربوط به نانو لوله‌های اکسید روی (1,0) رسم شده است.

محاسبه‌ی ساختار الکترونی و رسم ترازهای انرژی نشان می‌دهد که اکسید روی، نیمه رسانایی با شکاف باند مستقیم می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود بین ترازهای انرژی لایه ظرفیت و لایه رسانش نانولوله‌ی اکسید روی یک گاف انرژی وجود دارد که این نشان دهنده‌ی نیمه رسانا بودن این نانو لوله می‌باشد.



شکل ۴: بخش حقیقی پذیرفتاری مرتبه اول

مکان وقوع قله به گاف انرژی ارتباط دارد یعنی هرچه گاف انرژی کمتر باشد انرژی کمتری برای انتقال الکترون نیاز است، بنابراین قله‌ی پذیرفتاری در انرژی کمتری رخ خواهد داد. شدت قله در ماده ارتباط به پراکندگی ترازهای انرژی در نقطه‌ی مورد بررسی دارد هرچه روی هم افتادگی ترازهای انرژی بیشتر باشد، شدت قله بیشتر و هرچه گسستگی بیشتر در ترازها داشته باشیم شدت قله کمتر خواهد بود.

۴- نتیجه‌گیری

بخش موهومی پذیرفتاری نشان‌دهنده‌ی میزان جذب انرژی تابشی توسط نانولوله‌ها می‌باشد. با بررسی نمودارهای مربوطه مشاهده می‌شود که هرچند شدت قله‌ها با نوساناتی روبرو است ولی شدت جذب، بیشترین مقدار خود را دارد. بررسی سایر نمودارها نیز نشان می‌دهد که با افزایش انرژی نور تابشی و وارد شدن به ناحیه‌ی گاف، پذیرفتاری کاهش و با وارد شدن به لایه‌ی ظرفیت، پذیرفتاری به صورت کند افزایش می‌یابد که این نشان دهنده‌ی نیم رسانا بودن این نانو لوله‌ها می‌باشد.

مراجع

- [1] ZL. Wang, Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, p. 829, Journal of Physics: Condensed Matter, 2004.
- [2] P. Leu, Tight binding Modeling of Semiconductor Nanowires, micro.stanford.edu., ME 346, 2004.
- [3] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, New York, 1975.
- [4] J. Rath, A.J Freeman, Phys. Rev. B11, p. 2109, 1975.

میدان خارجی وجود نداشته باشد و p عملگر حرکت است. چون پذیرفتاری کمیتهی مختلط است بنابراین:

$$\chi_{ab}^{(1)}(\omega) = \chi_{ab}^{(1)} + i\chi_{ab}^{(1)''} \quad (7)$$

بخش موهومی پذیرفتاری با انجام یک سری محاسبات به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\chi_{ab}^{(1)''} = \sum_{nn', \vec{k}} F_{nn'}(\vec{k}) f_{nn'}^{(0)} \delta(\hbar\omega - E_{nn'}) \quad (8)$$

$$F_{nn'}(\vec{k}) = -\pi \left(\frac{e\hbar}{m\omega} \right)^2 \text{Re}(\nabla_{n\vec{k}, n'\vec{k}}^a \nabla_{n'\vec{k}, n\vec{k}}^b)$$

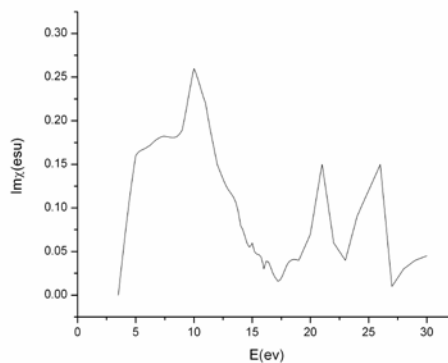
$$\nabla_{n\vec{k}, n'\vec{k}}^b = \left\langle \Psi_{\vec{k}}^n \left| \nabla_{\vec{k}}^b \right| \Psi_{\vec{k}'}^{n'} \right\rangle$$

با تبدیل جمع به انتگرال در فضای سه بعدی رابطه‌ی کلی زیر به دست می‌آید:

$$(9)$$

$$\chi_{ab}^{(1)''}(\omega) = -V \int d^3k \sum_{nn'} \left(\frac{e\hbar}{2\pi m \hbar \omega} \right)^2 \text{Re}(\nabla_{nn'}^a \nabla_{n'n}^b) \delta(\hbar\omega - E_{nn'})$$

که در آن V حجم کریستال اکسید روی، n' مربوط به نوار هدایت و n مربوط به نوار رسانش است. انتگرال نیز بر روی همه سلول‌های اولیه‌ی فضای سه بعدی وارون گرفته می‌شود. بخش موهومی پذیرفتاری مرتبه اول در شکل ۳ رسم شده است. بخش حقیقی آن نیز به وسیله‌ی روابط کرامرز-کرونینگ به دست می‌آید که در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۳: بخش موهومی پذیرفتاری مرتبه اول