

dadsetani.m@lu.ac.ir :

(دریافت مقاله: ۱۳۸۸/۸/۱۸ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۸۹/۱/۱۶)

NaCl

Ba-O Sr-O Ca-O

Sr و Ba با عناصر گروه ششم جدول تناوبی که در رأس آنها اکسیژن با خاصیت غیر فلزی و در انتهای آنها پلونیوم با خاصیت فلزی قرار دارد تشکیل می‌شوند که می‌تواند مجموعه‌ای از سیستم‌ها با انواع مختلف پیوند را شامل شود. مطالعه ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی این ترکیبات نه فقط موجب غنای دانسته‌های کالکوژنیدهای کلسیوم، استرانسیوم و باریوم می‌شود بلکه مکمل تحقیقات انجام شده روی تمام کالکوژنیدهاست. اخیراً مطالعه جامع و کاملی بر روی خواص الکترونی و اپتیکی این ترکیبات انجام داده‌ایم که شرح کامل آن در مراجع [۶-۱۱] آمده است. در ادامه این بررسی توانستیم یک رابطه میان پارامتر شبکه تعادلی این ترکیبات با مقدار گاف انرژی و ثابت دی الکتریک آنها به دست آوریم که نتایج حاصله به تفصیل در این مقاله آمده است.

امروزه کالکوژنیدها به دلیل تنوع فازی و خواص اپتیکی و الکترونی منحصر به فردی که از خود نشان می‌دهند، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. از مهم‌ترین کالکوژنیدها می‌توان کالکوژنیدهای قلیایی خاکی، کالکوژنیدهای خاک‌های نادر، کالکوژنیدهای فلزات واسطه و کالکوژنیدهای مغناطیسی را نام برد [۲۰]. کالکوژنیدهای کلسیوم، استرانسیوم و باریوم که جزء کالکوژنیدهای قلیایی خاکی به شمار می‌روند کاربردهای فراوانی در صنایع الکترواپتیکی از جمله در دیودهای گسیل نور (LED)، دیودهای لیزری (LDs)، مغناطواپتیک و حافظه‌های الکترونیکی دارند [۳-۵] و جانشین‌های مناسبی برای نیمرساناهای گروه III-V و IV جدول تناوبی محسوب می‌شوند. این ترکیبات، از ترکیب Ca،

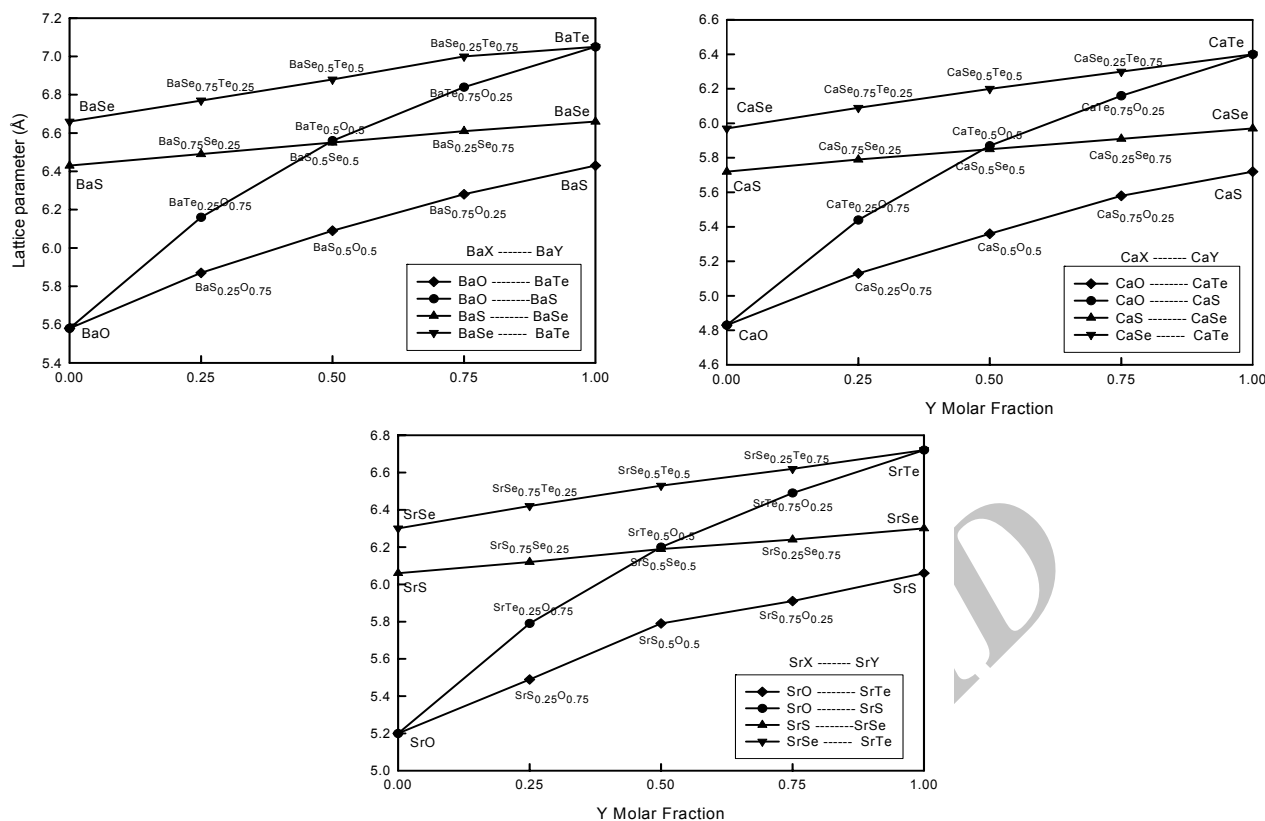
جدول ۱. پارامتر شبکه تعادلی (Å) کالکوزنیدهای کلسیوم، استرانسیوم و باریوم.

تجربی ^[۱۸]	نظری	نام ترکیب	تجربی ^[۱۸]	نظری	نام ترکیب	تجربی ^[۱۸]	نظری
۵/۵۲	۵/۵۸	BaO	۴/۸۱	۴/۸۳	CaO	۵/۱۶	۵/۲۰
۶/۳۹	۶/۴۳	BaS	۵/۶۹	۵/۷۲	CaS	۶/۰۲	۶/۰۶
۶/۶۰	۶/۶۶	BaSe	۵/۹۲	۵/۹۷	CaSe	۶/۲۴	۶/۳۰
۷/۰۰	۷/۰۵	BaTe	۶/۳۵	۶/۴۰	CaTe	۶/۶۶	۶/۷۲
۷/۱۲	۷/۲۱	BaPo		۶/۵۶	CaPo		۶/۸۸
	۵/۸۷	BaS _{۰.۲۵} O _{۰.۷۵}		۵/۱۳	CaS _{۰.۲۵} O _{۰.۷۵}		۵/۴۹
	۶/۰۹	BaS _{۰.۵۰} O _{۰.۵۰}		۵/۳۶	CaS _{۰.۵۰} O _{۰.۵۰}		۵/۷۹
	۶/۲۸	BaS _{۰.۷۵} O _{۰.۲۵}		۵/۵۸	CaS _{۰.۷۵} O _{۰.۲۵}		۵/۹۱
	۶/۶۱	BaS _{۰.۲۵} Se _{۰.۷۵}		۵/۹۱	CaS _{۰.۲۵} Se _{۰.۷۵}		۶/۲۴
	۶/۵۵	BaS _{۰.۵۰} Se _{۰.۵۰}		۵/۸۵	CaS _{۰.۵۰} Se _{۰.۵۰}		۶/۱۹
	۶/۴۹	BaS _{۰.۷۵} Se _{۰.۲۵}		۵/۷۹	CaS _{۰.۷۵} Se _{۰.۲۵}		۶/۱۲
	۶/۱۶	BaTe _{۰.۲۵} O _{۰.۷۵}		۵/۴۴	CaTe _{۰.۲۵} O _{۰.۷۵}		۵/۷۹
	۶/۵۶	BaTe _{۰.۵۰} O _{۰.۵۰}		۵/۸۷	CaTe _{۰.۵۰} O _{۰.۵۰}		۶/۲۰
	۶/۸۴	BaTe _{۰.۷۵} O _{۰.۲۵}		۶/۱۶	CaTe _{۰.۷۵} O _{۰.۲۵}		۶/۴۹
	۶/۶۸	BaSe _{۰.۲۵} Te _{۰.۷۵}		۶/۳۰	CaSe _{۰.۲۵} Te _{۰.۷۵}		۶/۶۲
	۶/۷۱	BaSe _{۰.۵۰} Te _{۰.۵۰}		۶/۲۰	CaSe _{۰.۵۰} Te _{۰.۵۰}		۶/۵۳
	۶/۷۷	BaSe _{۰.۷۵} Te _{۰.۲۵}		۶/۰۹	CaSe _{۰.۷۵} Te _{۰.۲۵}		۶/۴۲

است [۱۳]. به منظور محاسبه ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی در حضور ناخالصی اکسیژن و بررسی اثر پیوندهای شیمیایی در نیمرساناهای II-VI، یک جایگزینی از اتم کالکوزن توسط دیگر اتم کالکوزن صورت پذیرفته است که موجب تشکیل پیوندهای شیمیایی جدید میان Sr، Ca و Ba و اتم کالکوزن شده است. برای مثال وقتی اتم Te واقع در مرکز سلول در BaTe (یکی از نقاط با تقارن بالا در ترکیب) به وسیله یک اتم اکسیژن O جایگزین شود، بعضی از پیوندها در BaTe به وسیله Ba-O جایگزین می‌شوند. پس از هر جایگزینی، انرژی کل دستگاه جدید و پیرو آن پارامتر شبکه تعادلی محاسبه شده است. بعد از محاسبه انرژی کل، بعضی از خواص الکترونی و اپتیکی مهم همچون گاف نواری و ثابت دی الکتریک مورد محاسبه قرار گرفته است.

با محاسبه انرژی کل کالکوزنیدهای کلسیوم، استرانسیوم و باریوم در حجم‌های مختلف سلول واحد و برازش آن با معادله حالت مورناگون [۱۴] می‌توان پارامتر شبکه تعادلی را محاسبه کرد. در جدول ۱ نتایج مربوط به محاسبه پارامتر شبکه تعادلی این ترکیبات گزارش شده است.

محاسبات با استفاده از روش امواج تخت به‌ساخته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از کد کامپیوتری WIEN2k [۱۲] انجام شده است. این روش با انتخاب کره‌های موفین - تین حول هر یک از اتم‌ها، فضای درون هر یاخته را به دو ناحیه تقسیم می‌کند. تابعی چگالی، پتانسیل و توابع موج الکترون‌های ظرفیت در درون کره‌ها بر حسب هماهنگ‌های شبکه و در خارج از آنها بر حسب امواج تختی که بردار موج آنها از تقارن‌های گروه فضایی پیروی می‌کنند، بسط داده می‌شوند. برای انجام محاسبات، بهینه کردن و تعیین پارامترهای اولیه ضروری است. برای این منظور در این محاسبات پارامتر RK_{max} ، شعاع کوچکترین کره موفین تین و K_{max} بردار موج قطع برای بسط تابع موج بر حسب امواج تخت در ناحیه بین جایگاهی است) برابر ۹، عدد کوانتومی تکانه زاویه‌ای بیشینه l برای توابع موج داخل کرات اتمی برابر ۱۰ و تعداد نقاط k در منطقه اول بریلونن ۲۸۶ نقطه در نظر گرفته شده است. بردار موج قطع برای بسط پتانسیل و چگالی بار در ناحیه بین جایگاهی ۱۲ انتخاب شده است. برای محاسبه انرژی تبادل - همبستگی از تقریب شیب تعمیم یافته GGA با تابعی پردو و همکاران استفاده شده



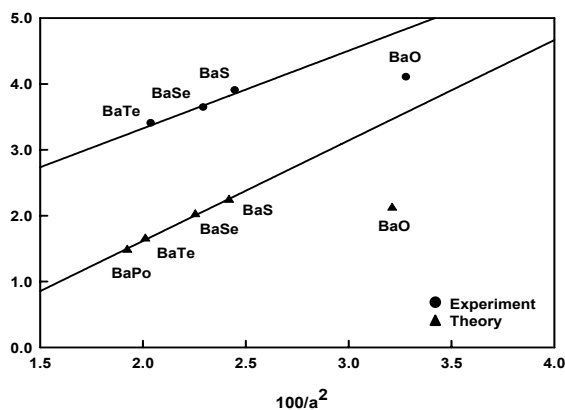
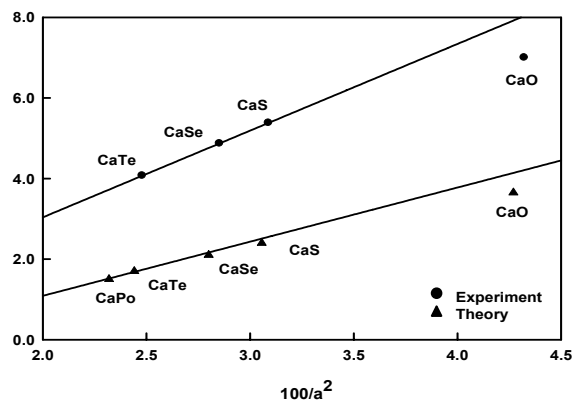
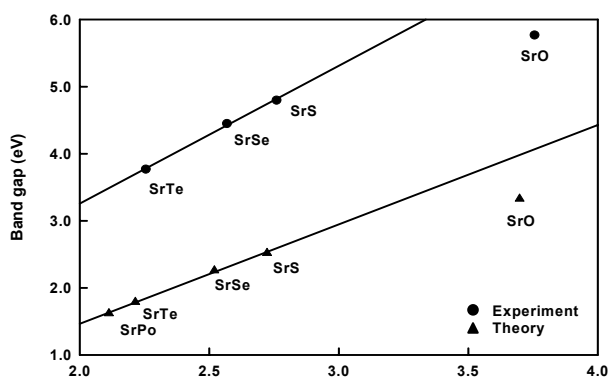
شکل ۱. پارامتر شبکه تعادلی بر حسب درصد ترکیبات.

انرژی محاسباتی کوچکتر از مقادیر تجربی می‌باشند. با رفتن از SrS به سمت SrPo، گاف انرژی با افزایش عدد اتمی کالکوژن کاهش می‌یابد که می‌تواند بیانگر مشخصه‌های پیوندها در ترکیبات باشد. معمولاً در نیمرساناهای II-IV، پیوندهای یونی، کووالانسی و فلزی مشاهده می‌شود. به‌عنوان مثال برای کالکوژنیدهای استرانسیوم، با رفتن از یک پیوند Sr-O به پیوند Sr-Po، با افزایش عدد اتمی، ویژگی‌های یونی کاهش می‌یابد و ویژگی‌های فلزی افزایش می‌یابد که همراه با کاهش گاف انرژی است. "دالون" [۱۵] با استفاده از داده‌های تجربی ترکیبات CaX، BaX و SrX که (X=S, Se, Te)، یک رابطه خطی تجربی بین گاف انرژی این ترکیبات برحسب عکس مجذور پارامتر شبکه تعادلی پیدا کرد. در شکل ۲، نشان داده شده که گاف انرژی نظری محاسبه شده کالکوژنیدهای کلسیم، استرانسیوم و باریوم به استثنای ترکیبات اکسیژن‌دار CaO، SrO و BaO نیز نسبت به عکس مجذور پارامتر شبکه تعادلی خطی است. برای آنکه ترکیبات اکسیژن‌دار CaO، SrO و BaO از رابطه خطی یکسان

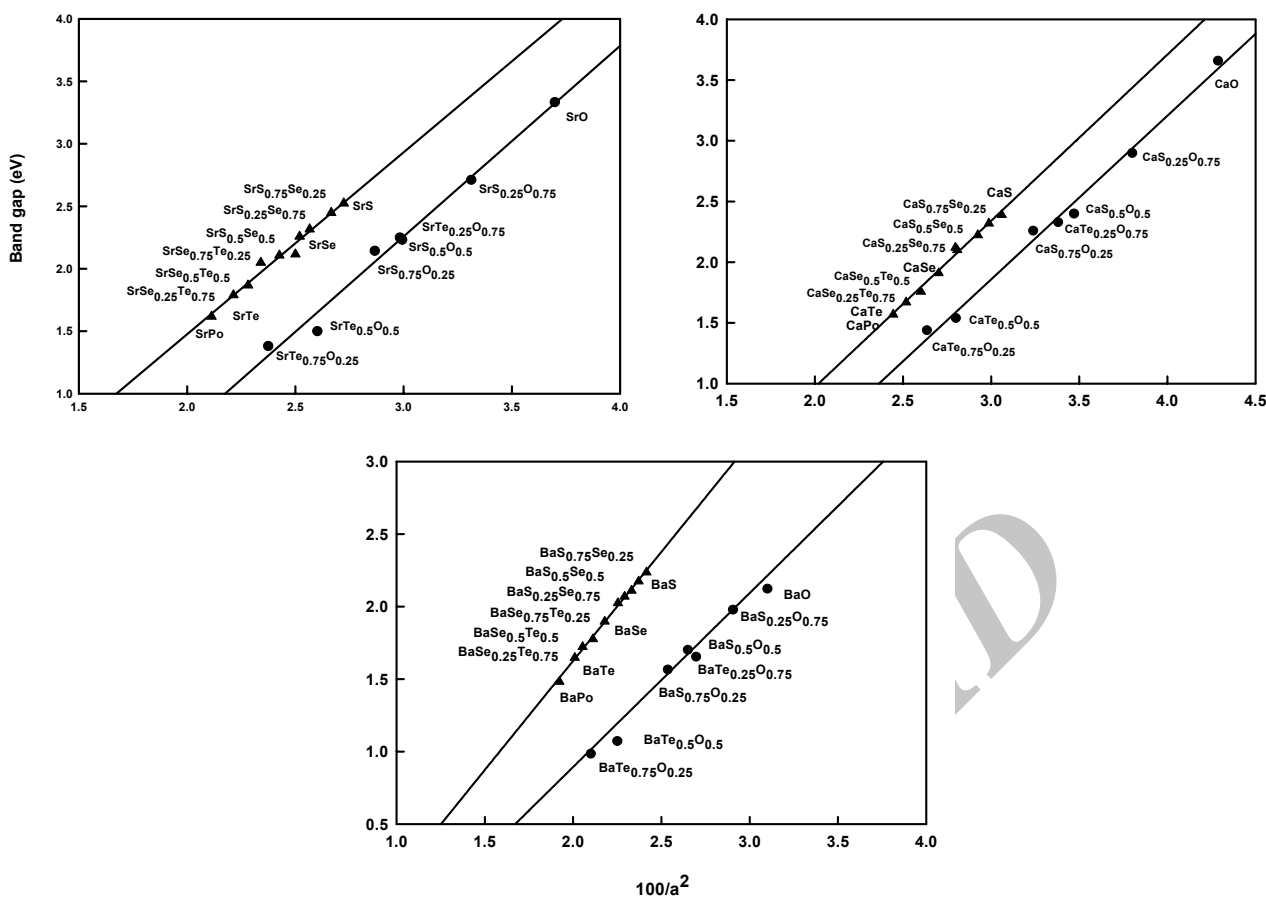
همان‌گونه که مشاهده می‌شود تطابق خوبی بین نتایج محاسبه شده برای ترکیبات دوتایی و نتایج تجربی وجود دارد. برای ترکیبات سه تایی هیچ نتیجه تجربی گزارش نشده است. مطابق انتظار و همان‌گونه که از شکل ۱ پیداست، در ترکیبات سه تایی، در حالتی که اتم واقع در سلول واحد توسط یک اتم بزرگتر جایگزین شود، حجم سلول اولیه افزایش یافته و در صورتی که یک اتم کوچکتر جایگزین اتم واقع در ترکیب شود، حجم سلول و پیرو آن پارامتر شبکه تعادلی کاهش می‌یابد. به‌عنوان مثال، پارامتر شبکه تعادلی $SrTe_{0.75}O_{0.25}$ کوچکتر از SrTe و بزرگتر از SrO است. این روند برای سایر ترکیبات سه تایی نیز قابل پیگیری است. در جدول ۲ نیز نتایج مربوط به محاسبه گاف انرژی کالکوژنیدهای کلسیم، استرانسیوم و باریوم به همراه مقادیر تجربی موجود برای ترکیبات دوتایی نشان داده شده است. برای گاف انرژی ترکیبات سه تایی تا کنون هیچ نتیجه تجربی گزارش نشده است. مطابق انتظار و همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، تمامی گاف‌های

جدول ۲. گاف انرژی (eV) کالکوژنیدهای کلسیم، استرانسیوم و باریوم.

نام ترکیب	نظری	تجربی ^[۱۸]	نام ترکیب	نظری	تجربی ^[۱۸]	نام ترکیب	نظری	تجربی ^[۱۸]
SrO	۳/۳۳	۵/۷۷	CaO	۳/۶۶	۷/۰۰	BaO	۲/۱۲	۴/۱۰
SrS	۲/۵۲	۴/۸۰	CaS	۲/۳۹	۵/۳۸	BaS	۲/۲۴	۳/۹۰
SrSe	۲/۲۶	۴/۴۵	CaSe	۲/۱۰	۴/۸۷	BaSe	۲/۰۲	۳/۶۰
SrTe	۱/۷۹	۳/۷۷	CaTe	۱/۵۷	۴/۰۷	BaTe	۱/۶۵	۳/۴۰
SrPo	۱/۶۲		CaPo	۱/۴۶		BaPo	۱/۴۸	
SrS _{۰.۲۵} O _{۰.۷۵}	۲/۷۱		CaS _{۰.۲۵} O _{۰.۷۵}	۲/۹۰		BaS _{۰.۲۵} O _{۰.۷۵}	۱/۹۸	
SrS _{۰.۵۰} O _{۰.۵۰}	۲/۲۵		CaS _{۰.۵۰} O _{۰.۵۰}	۲/۳۲		BaS _{۰.۵۰} O _{۰.۵۰}	۱/۶۵	
SrS _{۰.۷۵} O _{۰.۲۵}	۲/۱۴		CaS _{۰.۷۵} O _{۰.۲۵}	۲/۲۶		BaS _{۰.۷۵} O _{۰.۲۵}	۱/۵۷	
SrS _{۰.۲۵} Se _{۰.۷۵}	۲/۳۲		CaS _{۰.۲۵} Se _{۰.۷۵}	۲/۱۲		BaS _{۰.۲۵} Se _{۰.۷۵}	۲/۰۷	
SrS _{۰.۵۰} Se _{۰.۵۰}	۲/۳۷		CaS _{۰.۵۰} Se _{۰.۵۰}	۲/۲۲		BaS _{۰.۵۰} Se _{۰.۵۰}	۲/۱۱	
SrS _{۰.۷۵} Se _{۰.۲۵}	۲/۴۵		CaS _{۰.۷۵} Se _{۰.۲۵}	۲/۳۲		BaS _{۰.۷۵} Se _{۰.۲۵}	۲/۱۷	
SrTe _{۰.۲۵} O _{۰.۷۵}	۲/۲۳		CaTe _{۰.۲۵} O _{۰.۷۵}	۲/۳۳		BaTe _{۰.۲۵} O _{۰.۷۵}	۱/۷۰	
SrTe _{۰.۵۰} O _{۰.۵۰}	۱/۴۸		CaTe _{۰.۵۰} O _{۰.۵۰}	۱/۵۲		BaTe _{۰.۵۰} O _{۰.۵۰}	۱/۰۷	
SrTe _{۰.۷۵} O _{۰.۲۵}	۱/۳۸		CaTe _{۰.۷۵} O _{۰.۲۵}	۱/۴۴		BaTe _{۰.۷۵} O _{۰.۲۵}	۰/۹۹	
SrSe _{۰.۲۵} Te _{۰.۷۵}	۱/۸۷		CaSe _{۰.۲۵} Te _{۰.۷۵}	۱/۶۷		BaSe _{۰.۲۵} Te _{۰.۷۵}	۱/۷۲	
SrSe _{۰.۵۰} Te _{۰.۵۰}	۱/۹۹		CaSe _{۰.۵۰} Te _{۰.۵۰}	۱/۷۶		BaSe _{۰.۵۰} Te _{۰.۵۰}	۱/۷۸	
SrSe _{۰.۷۵} Te _{۰.۲۵}	۲/۱۱		CaSe _{۰.۷۵} Te _{۰.۲۵}	۱/۹۷		BaSe _{۰.۷۵} Te _{۰.۲۵}	۱/۹۰	



شکل ۲. گاف انرژی محاسباتی و تجربی کالکوژنیدهای کلسیم، استرانسیوم و باریوم بر حسب عکس مجذور پارامتر شبکه تعادلی.



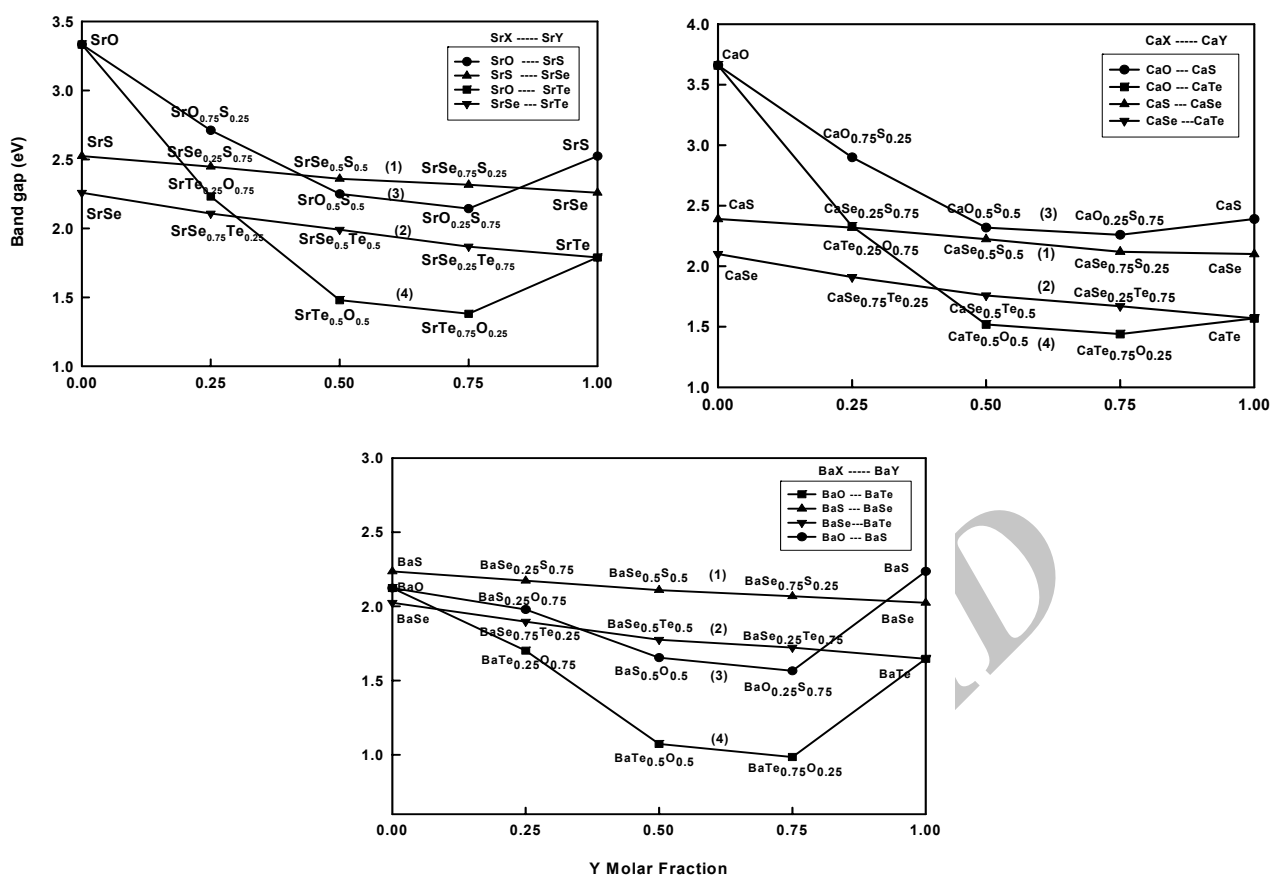
شکل ۳. گاف انرژی بر حسب عکس مجذور پارامتر شبکه تعادلی.

کالکوزن دیگری با شعاع یا عدد اتمی بزرگتر جایگزین شود، گاف نواری به طور خطی کاهش می‌یابد، حال آنکه برای ترکیبات اکسیژن‌دار (منحنی‌های ۳ و ۴) قاعده فوق برقرار نیست و در منحنی مربوط به آنها یک کمینه در نزدیکی لبه با درصد کمتر اکسیژن وجود دارد. این نتیجه بیانگر این مطلب است که گاف انرژی این ترکیبات با تغییر درصد کم ناخالصی اکسیژن قابل تغییر و تنظیم است.

در این بخش به مطالعه و بررسی خواص اپتیکی کالکوزنیدهای کلسیم، استرانسیوم و باریوم می‌پردازیم. ویژگی‌های اپتیکی مواد با محاسبه تابع دی‌الکتریک بررسی می‌شود. برای محاسبه سهم بین نواری ناشی از انتقال‌های مستقیم الکترونی می‌بایست یک جمع بندی روی تمام انتقال‌های ممکن از حالت‌های پرشده به حالت‌های پرنشده را محاسبه کرد که برای این کار از

پیروی کنند می‌بایست که به ترتیب دارای گاف انرژی در حدود $4/05$ و $3/9$ و $3/5$ الکترون ولت باشند که بزرگتر از نتایج محاسباتی کنونی است. این رابطه خطی را می‌توان به ترکیبات سه تایی فاقد اکسیژن تعمیم داد.

شکل ۳ وجود رابطه خطی مشابهی را نیز برای ترکیبات سه تایی این کالکوزنیدها نشان می‌دهد. همان‌گونه که از شکل پیداست، ترکیبات اکسیژن‌دار و فاقد اکسیژن کاملاً از یکدیگر متمایز شده‌اند و شیب خط آنها با هم متفاوت است. در ادامه، چنانچه مطابق شکل ۴ نمودار گاف انرژی بر حسب درصد ترکیبات نشان داده شود، تغییرات چشمگیر گاف انرژی در ترکیبات اکسیژن‌دار نسبت به روند طی شده در ترکیبات فاقد اکسیژن به وضوح قابل رویت است. از شکل ۴ این چنین به نظر می‌رسد که می‌توان روندی را بر اساس ترکیبات با و بدون اکسیژن تحلیل کرد. برای ترکیبات فاقد اکسیژن (منحنی‌های ۱ و ۲)، اگر اتم کالکوزن توسط اتم



شکل ۴. گاف انرژی بر حسب درصد ترکیبات.

تعدلی و شکل ۶ ثابت دی الکتریک بر حسب درصد ترکیبات را نشان می‌دهد. محاسبات اپتیکی مربوط به ترکیبات سه تایی نشان می‌دهد که ثابت دی الکتریک متناسب با عکس مجذور پارامتر شبکه است.

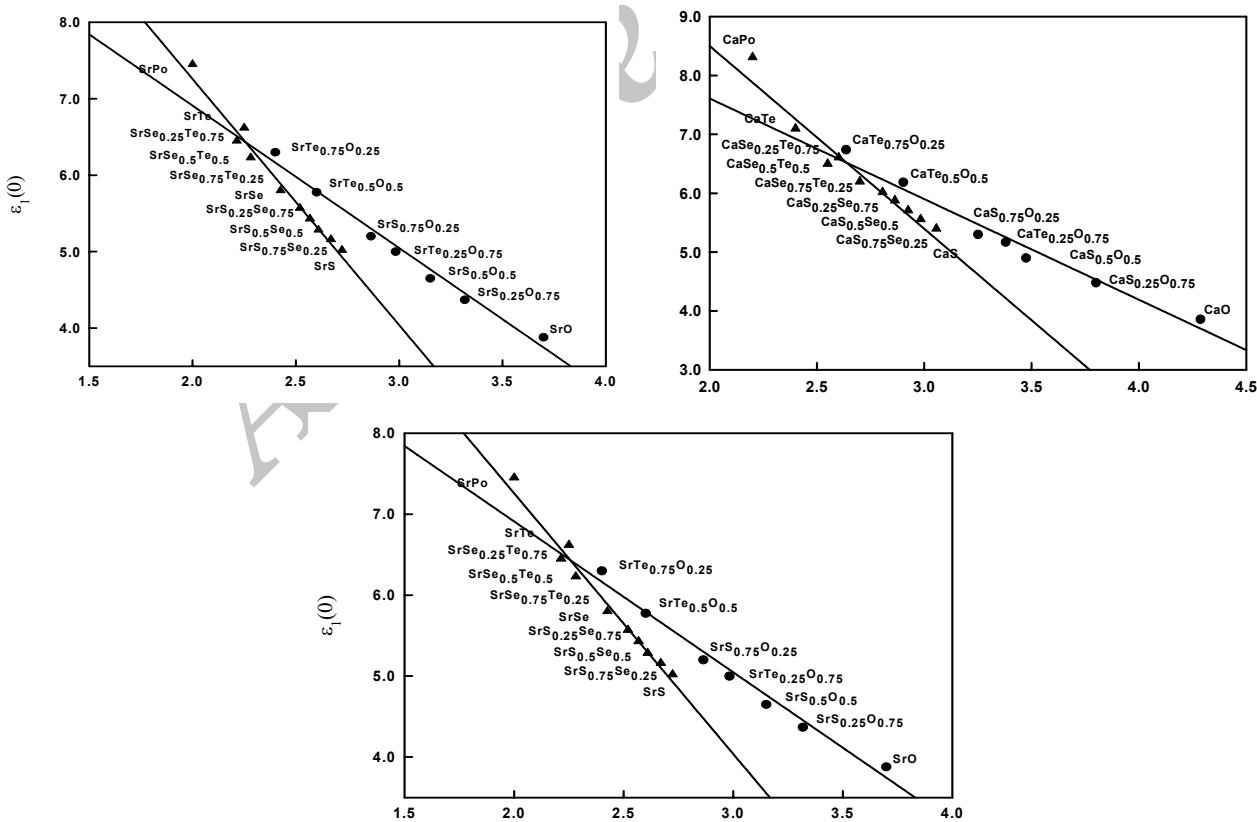
درست همانند ارتباطی که میان گاف انرژی و عکس مجذور پارامتر شبکه به دست آوردیم، ملاحظه می‌شود برای ترکیبات اکسیژندار، رابطه خطی ثابت دی الکتریک و عکس مجذور پارامتر شبکه دارای شیب متفاوتی نسبت به ترکیبات فاقد اکسیژن است.

همان‌گونه که از نتایج حاصله از گاف انرژی و ثابت دی الکتریک بر می‌آید، ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی کالکوزنیدهای اکسیژندار رفتار متفاوتی در مقایسه با کالکوزنیدهای فاقد اکسیژن از خود نشان می‌دهند. حال در ادامه به بیان علت این رفتار متفاوت می‌پردازیم. به نظر می‌رسد که حضور اکسیژن ماهیت پیوند میان اتم‌های واقع در بلورهای

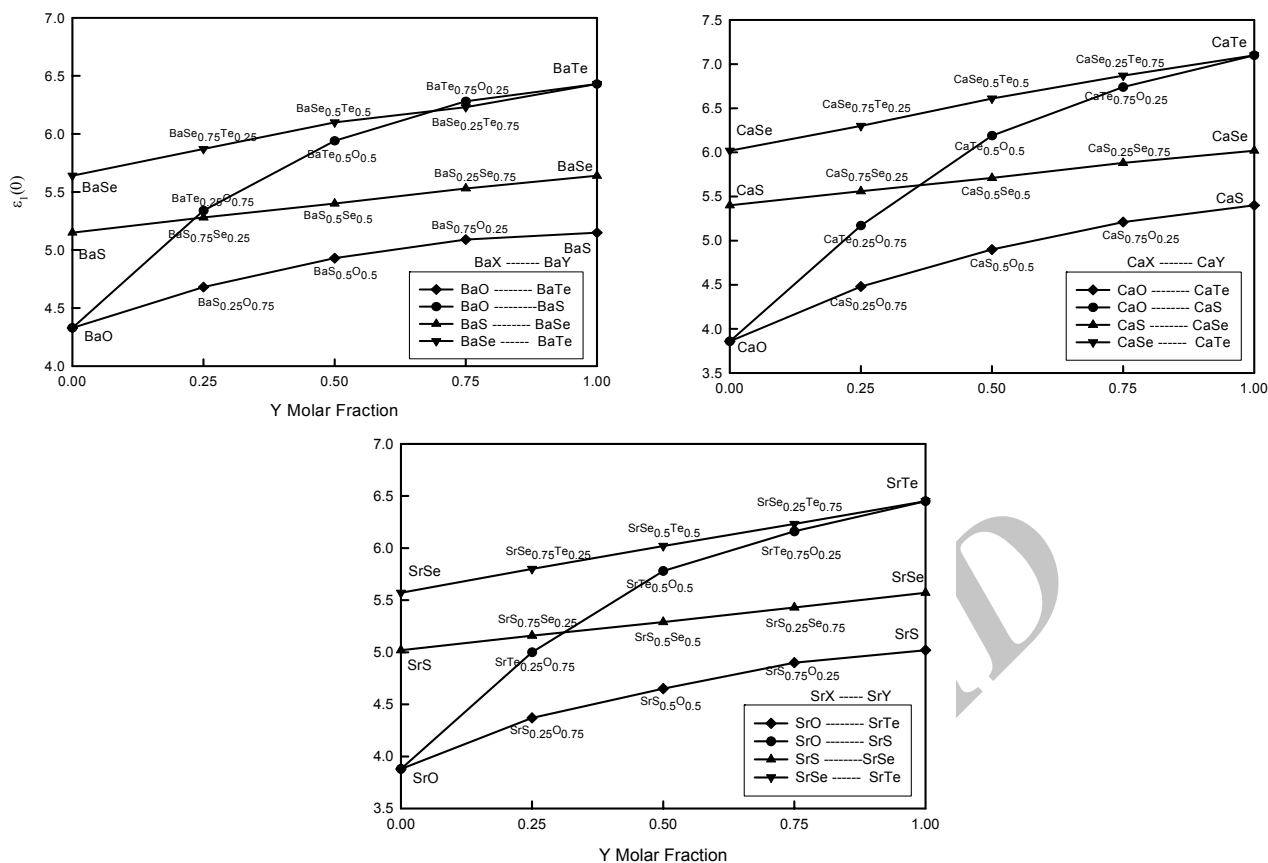
تقریب فاز کاتوره‌ای (RPA) استفاده شده است. در ادامه، قسمت حقیقی تابع دی الکتریک $\epsilon_1(\omega)$ با به کارگیری تبدیلات کرامرز- کرونیگ محاسبه و سپس تابع دی الکتریک $\epsilon(\omega)$ به دست می‌آید. ویژگی‌های اپتیکی کالکوزنیدهای کلسیم، استرانسیوم و باریوم به تفصیل در مراجع [۶-۱۱] بررسی شده است. در اینجا فقط به رابطه بین ثابت دی الکتریک و پارامتر شبکه تعدلی این ترکیبات می‌پردازیم. در جدول ۳ نتایج مربوط به محاسبه ثابت‌های دی الکتریک گزارش شده است. با توجه به مقادیر به دست آمده در می‌یابیم که برای ترکیبات فاقد اکسیژن، با افزایش شعاع اتم شرکت کننده در ترکیب، ثابت دی الکتریک نیز افزایش خواهد یافت. به عنوان نمونه، ثابت دی الکتریک ترکیب $Sr_{0.75}Se_{0.25}$ از $SrSe$ بیشتر و از SrS کمتر است، که این روند برای همه ترکیبات فاقد اکسیژن قابل پیگیری است. شکل ۵ تغییرات ثابت دی الکتریک بر حسب عکس مجذور پارامتر شبکه

جدول ۳. ثابت دی الکترونیک کالکوژنیدهای کلسیم، استرانسیوم و باریوم.

نام ترکیب	نظری	تجربی ^[۱۸]	نام ترکیب	نظری	تجربی ^[۱۸]	نام ترکیب	نظری	تجربی ^[۱۸]
SrO	۳/۸۸	۳/۳۵	CaO	۳/۸۶	۳/۲۷	BaO	۴/۳۳	۳/۶۸
SrS	۵/۰۲	۴/۰۹	CaS	۵/۴۰	۲/۲۴	BaS	۵/۱۵	۴/۲۶
SrSe	۵/۵۷	۴/۳۳	CaSe	۶/۰۲	۴/۵۸	BaSe	۵/۶۴	۴/۴۸
SrTe	۶/۴۵	۴/۹۱	CaTe	۷/۱۰		BaTe	۶/۴۳	۴/۷۱
SrPo	۷/۴۵		CaPo	۸/۳۱		BaPo	۷/۳۳	
SrS _{۰.۲۵} O _{۰.۷۵}	۴/۳۷		CaS _{۰.۲۵} O _{۰.۷۵}	۴/۴۸		BaS _{۰.۲۵} O _{۰.۷۵}	۴/۶۸	
SrS _{۰.۵۰} O _{۰.۵۰}	۴/۶۵		CaS _{۰.۵۰} O _{۰.۵۰}	۴/۹۰		BaS _{۰.۵۰} O _{۰.۵۰}	۴/۹۳	
SrS _{۰.۷۵} O _{۰.۲۵}	۴/۹۰		CaS _{۰.۷۵} O _{۰.۲۵}	۵/۲۱		BaS _{۰.۷۵} O _{۰.۲۵}	۵/۰۹	
SrS _{۰.۲۵} Se _{۰.۷۵}	۵/۴۳		CaS _{۰.۲۵} Se _{۰.۷۵}	۵/۸۸		BaS _{۰.۲۵} Se _{۰.۷۵}	۵/۵۳	
SrS _{۰.۵۰} Se _{۰.۵۰}	۵/۲۹		CaS _{۰.۵۰} Se _{۰.۵۰}	۵/۷۱		BaS _{۰.۵۰} Se _{۰.۵۰}	۵/۴۰	
SrS _{۰.۷۵} Se _{۰.۲۵}	۵/۱۶		CaS _{۰.۷۵} Se _{۰.۲۵}	۵/۵۶		BaS _{۰.۷۵} Se _{۰.۲۵}	۵/۲۸	
SrTe _{۰.۲۵} O _{۰.۷۵}	۵/۰۰		CaTe _{۰.۲۵} O _{۰.۷۵}	۵/۱۷		BaTe _{۰.۲۵} O _{۰.۷۵}	۵/۳۴	
SrTe _{۰.۵۰} O _{۰.۵۰}	۵/۷۸		CaTe _{۰.۵۰} O _{۰.۵۰}	۶/۱۹		BaTe _{۰.۵۰} O _{۰.۵۰}	۵/۹۴	
SrTe _{۰.۷۵} O _{۰.۲۵}	۶/۱۶		CaTe _{۰.۷۵} O _{۰.۲۵}	۶/۷۴		BaTe _{۰.۷۵} O _{۰.۲۵}	۶/۲۸	
SrSe _{۰.۲۵} Te _{۰.۷۵}	۶/۲۳		CaSe _{۰.۲۵} Te _{۰.۷۵}	۶/۸۶		BaSe _{۰.۲۵} Te _{۰.۷۵}	۶/۲۳	
SrSe _{۰.۵۰} Te _{۰.۵۰}	۶/۰۲		CaSe _{۰.۵۰} Te _{۰.۵۰}	۶/۶۱		BaSe _{۰.۵۰} Te _{۰.۵۰}	۶/۰۱	
SrSe _{۰.۷۵} Te _{۰.۲۵}	۵/۸۰		CaSe _{۰.۷۵} Te _{۰.۲۵}	۶/۳۰		BaSe _{۰.۷۵} Te _{۰.۲۵}	۵/۸۷	



شکل ۵. ثابت دی الکترونیک بر حسب عکس مجذور پارامتر شبکه تعادلی.



شکل ۶. ثابت دی الکتریک بر حسب درصد ترکیبات.

جدول ۴. الکترونگاتیوی پائولینگ مربوط به کالکوژنیدهای کلسیم، استرانسیوم و باریوم.

الکترونگاتیوی پائولینگ	نام ترکیب	الکترونگاتیوی پائولینگ	نام ترکیب	الکترونگاتیوی پائولینگ	نام ترکیب
۰/۸۵	BaO	۰/۷۷	CaO	۰/۷۹	SrO
۰/۵۱	BaS	۰/۴۶	CaS	۰/۴۹	SrS
۰/۵۰	BaSe	۰/۴۵	CaSe	۰/۴۷	SrSe
۰/۳۱	BaTe	۰/۲۱	CaTe	۰/۲۸	SrTe
۰/۲۷	BaPo	۰/۲۲	CaPo	۰/۲۴	SrPo

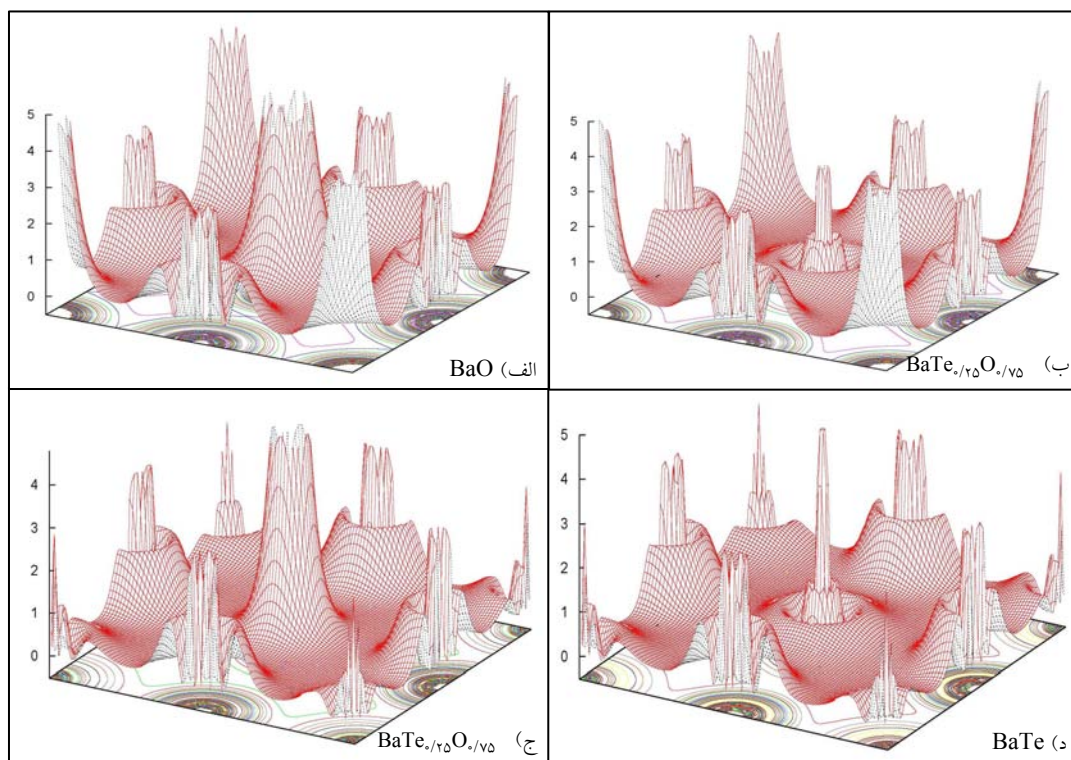
$$f = 1 - \frac{N}{M} \exp\left[-\frac{(X_A - X_B)^2}{4}\right], \quad (1)$$

که در آن X_A و X_B به ترتیب الکترونگاتیوی عناصر A و B هستند. مقادیر مربوط به الکترونگاتیوی پائولینگ در جدول ۴ نشان داده شده است.

الکترونگاتیوی Ca-O ، Sr-O و Ba-O به ترتیب برابر ۰/۷۷، ۰/۷۹ و ۰/۸۵ است و این بدان معنی است که پیوند میان اتم‌های کلسیم، استرانسیوم و باریوم با اکسیژن به شدت یونی

کالکوژنیدها را تحت الشعاع خود قرار داده و نوع توزیع چگالی الکترون‌های اطراف هر اتم در پیوند به واسطه حضور اکسیژن تغییر می‌کند. از آنجایی که الکترونگاتیوی پائولینگ [۱۶] می‌تواند برای مطالعه شاخصه‌های یونی در پیوندهای یونی به کار رود، به محاسبه الکترونگاتیوی پائولینگ این ترکیبات می‌پردازیم.

الکترونگاتیوی پائولینگ برای یک ترکیب A_mB_n به صورت زیر محاسبه می‌شود:



شکل ۷. چگالی الکترونی اطراف هر اتم در صفحه (۲۰۰).

سایر پیوندهای موجود در ترکیب متفاوت است. نحوه توزیع چگالی الکترونی اطراف هر اتم در ترکیبات اکسیژن‌دار بیانگر این مطلب است که پیوند میان باریوم و اکسیژن به شدت یونی است حال آنکه سهم یونی در ترکیبات فاقد اکسیژن کمتر دیده می‌شود. مشخصات پیوندهای شیمیایی در کالکوزنیدهای اکسیژن‌دار و بدون اکسیژن، ناشی از چگونگی توزیع الکترونی اطراف هر اتم در ترکیبات است. از مطلب فوق می‌توان چنان نتیجه گرفت که خواص الکترونی ترکیبات اکسیژن‌دار همواره از قاعده متفاوتی نسبت به ترکیبات فاقد اکسیژن پیروی می‌کند. این اختلاف اساساً از ویژگی‌های پیوندی بین فلزات قلیایی خاکی Ca، Sr و Ba با اتم کالکوزن به وجود می‌آید.

پیوندهای Ba-O، Sr-O، Ca-O دارای شاخصه‌های یونی بالایی هستند ولی به نظر می‌رسد سایر پیوندهای میان این فلزات و اتم کالکوزن دارای ویژگی‌های یونی بیشتری باشند. در این پیوندها سهم یونی کاهش می‌یابد حال آنکه سهم فلزی رو به افزایش است که همین امر علت تفاوت در خواص الکترونی ترکیبات اکسیژن‌دار و بدون اکسیژن است.

اما الکترونگاتیوی پیوند این اتم‌ها با دیگر عناصر کالکوزن در بازه ۰/۲۲ تا ۰/۵۱ قرار دارد و بیانگر این نکته است که شاخصه‌های یونی این پیوندها ضعیف‌تر از پیوندهای اکسیژن‌دار است. لذا سهم یونی در پیوندهای شیمیایی به عنوان مثال از SrO به SrPo کاهش می‌یابد.

برای درک بهتر این موضوع در شکل ۷ چگالی الکترونی ترکیبات BaTe، BaO، $BaTe_{0.75}O_{0.75}$ و $BaTe_{0.75}O_{0.25}$ در صفحه (۲۰۰) نشان داده شده است. در یک ترکیب فاقد اکسیژن مثل BaTe، چگالی بار در سرتاسر ترکیب به صورت هموار و با اندکی تمرکز بیشتر در نزدیکی Te تغییر می‌کند اضافه کردن اکسیژن به ترکیب، باعث افزایش تعداد الکترونی اطراف هر اتم در ترکیب‌های $BaTe_{0.75}O_{0.75}$ و $BaTe_{0.75}O_{0.25}$ می‌شود و موجب جایگزینی الکترونی در اطراف اتم اکسیژن می‌شود. همان‌گونه که مشاهده می‌شود یک تمرکز بار بسیار زیاد در اطراف اتم‌های اکسیژن دیده می‌شود. نتایج مشابهی نیز برای سایر ترکیبات حاصل شده است که به علت تشابه از ذکر آن خودداری می‌شود. با توجه به شکل به وضوح می‌توان دریافت که نوع پیوند میان باریوم و اکسیژن با

تعادلی بوده و به صورت خطی تغییر می‌کند ولی شیب خط آن برای ترکیبات اکسیژندار و بدون اکسیژن متفاوت است. علاوه بر آن، می‌توان با تغییر درصد اکسیژن شرکت کننده در ترکیب، خصوصاً برای مقادیر کم اکسیژن، گاف انرژی را تغییر داده و تنظیم نمود که این نتایج می‌تواند در طراحی نیمرساناهای جدید II-VI مورد استفاده قرار گیرد.

با بررسی خواص الکترونی و اپتیکی کالکوژنیدهای کلسیوم، استرانسیوم و باریوم دریافتیم که همواره خواص الکترونی و اپتیکی ترکیبات اکسیژندار از قاعده متفاوتی نسبت به ترکیبات فاقد اکسیژن پیروی می‌کند. این اختلاف اساساً از ویژگی‌های پیوندی میان فلزات قلیایی خاکی Sr، Ca و Ba و اتم کالکوژن است. محاسبات نشان می‌دهد که گاف انرژی و ثابت دی‌الکتریک این ترکیبات متناسب با عکس مجذور پارامتر شبکه

(2099) 2009.

11. A Pourghazi, and M Dadsetani, *Physica B* **370** (2005) 35.
12. P Blaha, K Schwarz, G K H Madsen, D Kvasnicka, and J Luitz, WIEN2k, "an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program For Calculating Crystal Properties. Universitat, Wien, Austria (2001) ISBN 3-951031-1-2.
13. J P Perdew, S Burke, and M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
14. F D Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30** (1994) 244.
15. R Dalven, *Phys. Rev. B* **8** (1973) 6033.
16. L Pauling, "The nature of chemical bonds", Corne University Press, Italia (1960).
17. F Kootstra, P L de Boeij, and J G Snijders, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 7071.
18. G A Saum, and E B Hensley, *Phys. Rev* **113** (1959) 1019.

1. Y Nakanishi, T Ito, Y Hatanaka, and G Shimaoka, *Appl. Surf. Sci.* **66** (1992) 515.
2. S Asano, N Yamashita, and Y Nakao, *Phys. Status Solidi B* **89** (1978) 663.
3. M A Hasse, J Qiu, J M Depuydt, and H Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 1272.
4. K L Heng, S J Chua, and P Wu, *Chem. Matter* **12** (2000) 1648.
5. R Pandey, and S Sivaraman, *J. Phys. Chem. Solids* **52** (1991) 211.
6. M Dadsetani, and A Pourghazi, *Optic Commun.* **266** (2006) 562.
7. H Akbarzadeh, M Dadsetani, and M Mehrani, *Comput. Mat. Sci.* **17** (2000) 81.
8. M Dadsetani, and H Doosti, *Comput. Mat. Sci.* **45** (2009) 315.
9. M Dadsetani, and A Pourghazi, *Phys. Rev. B.* **73** (2006) 195102.
10. M Dadsetani, and R Beiranvand, *Solid. State. Sci.* **11**