

مطالعه پایداری خوشه‌های کوچک $(n=1-10) Cd_nTe_n$

حیدرعلی شفیعی گل*، حسینعلی نجاری

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۱/۲۲

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۳/۲۵

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۶/۰۵

چکیده

در این مقاله، نتایج حاصل از محاسبات تابعی چگالی را در بسته نرم‌افزاری VASP برای خوشه‌های $(n=1-10) Cd_nTe_n$ و با استفاده از تقریب چگالی موضعی به روش امواج تصویری تقویت شده ارائه شده است. خواص ساختاری (طول و زاویه پیوند، عدد هم‌آرایی و پایداری)، الکترونی و ایتیکی (انرژی بستگی بر اتم، اختلاف مرتبه دوم در انرژی کل، گاف انرژی و چگالی بار جزئی) حالت‌های پایه خوشه‌ها مورد تجزیه تحلیل قرار گرفته اند. با افزایش اندازه‌ی خوشه، گذار از حالت دو بعدی به سه بعدی برای $n=6 \rightarrow n=5$ رخ می‌دهد و عدد هم‌آرایی کاتیون‌ها و آنیون‌ها افزایش می‌یابد. ماکزیمم این عدد برای اتم‌های Cd و Te برابر عدد هم‌آرایی‌شان در حالت حجمی، ۴، است، با این وجود خصلت ساختاری بلور CdTe (تتراگونال) در آنها مشاهده نمی‌گردد. نتایج بدست آمده برای انرژی بستگی بر اتم و اختلاف مرتبه دوم در انرژی کل خوشه‌ها نشان می‌دهد که خوشه‌های ۹ و ۳ از پایداری بیشتری نسبت به همسایگان خود برخوردارند. همچنین از محاسبات گاف انرژی خوشه‌ها چنین استنباط می‌گردد که خوشه‌های Cd_7Te_7 ، Cd_5Te_5 و Cd_4Te_4 دارای گاف بزرگتری نسبت به همسایگان‌شان می‌باشند که بیانگر واکنش پذیری کمتر آنها نسبت به همسایگان است. ترازهای HOMO ناشی از اوربیتال‌های Te-p و ترازهای LUMO یک حالت هیبریدی از اوربیتال‌های Cd-s و Te-p بوده که پرندهای چگالی بارهای جزئی نیز آن را نشان می‌دهند.

واژگان کلیدی: خوشه، نظریه تابعی چگالی، حالت پایه، گاف انرژی، چگالی بار

۱- مقدمه:

نانوذرات و نانوخوشه‌های اتمی، فاز جدیدی از ماده بین مولکول‌ها و جامدات را ارائه می‌دهند که می‌توانند پتانسیل بالایی برای کاربردهای نانو تکنولوژی داشته باشند. به همین دلیل مطالعات تجربی و نظری بر روی خواص ساختاری و الکترونی‌شان در دهه‌های اخیر متمرکز شده است [۱]. این خواص به دلیل نسبت بالای سطح به حجم خوشه‌ها می‌تواند بطور شگفت‌انگیزی با نتایج حاصل از حالت‌های حجمی متفاوت باشد [۷-۲]. با پیشرفت علم و تکنولوژی، اندازه‌ی قطعات الکترونی کاهش یافته و

رفتار و خواص سطوح نیم‌رسانا بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرند. رابطه‌ی بین هندسه و ساختار الکترونی، نقش اساسی در بروز خواص یک نانوساختار بازی می‌کند.

در میان نیم‌رساناها، نیم‌رساناهای گروه II-VI بویژه نانوذرات و نقاط کوانتومی‌شان از قبیل (S, Se, Te, Zn, Cd) پتانسیل بالایی را برای کاربرد در قطعات اپتیکی و الکترونیکی دارند. بطور مثال نقاط کوانتومی CdSe (با پوشش ZnS) می‌تواند به عنوان نشانگر سلولی در حسگرهای گلوکز فلورسنسی بکار برده شوند. تغییر عوامل پوششی زیرلایه CdSe از ZnS به (Zn, Cd)/S و (Zn, Cd)/Se سبب جابجایی انتشار نقاط کوانتومی از ناحیه UV-Vis به IR می‌گردد. از اینرو نقاط کوانتومی به دلیل برتری خواص نوری نسبت به رنگ‌های آلی شیمیایی (براساس گروه فلورسنت) می‌توانند در انتقال دارو در بدن و بیوحسگرها نقش موثری را ایفا کنند [۸-۱۳]. طیف جذب گسترده، طیف گسیل قابل تنظیم (به علت گاف نواری قابل تنظیم) و مقاومت بالای نقاط کوانتومی در مقابل تخریب‌های شیمیایی و فتوشیمیایی سبب شده است که نقاط کوانتومی CdTe به عنوان یک ماده‌ی فتوولتائیک جاذب در سلول خورشیدی نقطه‌ی کوانتومی و لایه‌های نازک مورد استفاده قرار گیرد. نقاط کوانتومی به دلیل ضریب خاموشی بالایشان در کاربردهای اپتیکی می‌توانند به عنوان یک ترانزستور تک الکترون و یا یک کیوبیت جهت پردازش اطلاعات کوانتومی مورد استفاده قرار گیرند [۱۴-۱۷].

مطالعه نظری سومش و همکارش بر روی خوشه‌های کوچک Cd_nTe_n ($1 \leq n \leq 6$) نشان می‌دهد که ساختارهای با پایین‌ترین انرژی برای خوشه‌های $n \leq 5$ بصورت دو بعدی ظاهر می‌شوند که با افزایش اندازه‌ی خوشه، عدد هم‌آرایی آنها افزایش و به صورت ساختارهای سه بعدی ظاهر می‌شوند [۱۸]. آنها نتیجه گرفته‌اند که اتم‌های Cd تشکیل یک گروه مغزی می‌دهند که توسط اتم‌های Te احاطه شده‌اند. همچنین در خوشه‌های با تعداد اتم غیریکسان، خوشه‌های با Te بیشتر دارای پایداری بهتری نسبت به خوشه‌های با تعداد اتم Cd بیشتر می‌باشند. در تحقیق دیگر نامبردگان بر روی نقص خوشه‌های CdTe، گزارش شده است که نقص در خوشه‌ها سبب بروز حالت‌های بین گافی در طیف انرژی می‌گردد، که با غیرفعالسازی پیوندهای آویزان ایجاد شده در اثر نقص، این حالت‌های بین گافی حذف می‌شوند. به دلیل موضعی بودن جاهای خالی، ساختارهای غیرفعال شده با اتم‌های هیدروژن گونه، همان ساختار اولیه خود را حفظ می‌کنند [۱۹].

در این مقاله، یک مطالعه نظری بر روی خواص ساختاری از قبیل نوع ساختار، طول پیوند و گروه‌های تقارنی و خواص الکترونی مثل انرژی بستگی، اختلاف مرتبه دوم در انرژی کل و گاف بین بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال اشغال نشده (LUMO) و چگالی بارهای جزئی برای خوشه‌های Cd_nTe_n ($n=1-10$) انجام شده است. جزئیات محاسبات بطور خلاصه در بخش بعدی و نتایج حاصل از آنها در بخش سوم ارائه می‌شوند و آخرین بخش نیز، کار انجام شده را نتیجه‌گیری می‌کند.

۲- روش محاسبات:

محاسبات بر پایه تقریب برون-اوپنهایمر و تئوری تابعی چگالی هوهنبرگ-کوهن [۲۰] بوده و معادلات تک ذره ای برای ساختار الکترونی خوشه‌ها در روش موج تصویری تقویت شده (PAW) [۲۱] با فرمول‌بندی کوهن-شم [۲۲] و به روش خودسازگار حل می‌شوند. تابعی چگالی با تقریب چگالی موضعی (LDA) در فرم انرژی تبدیلی-همبستگی سپرلی-آلدرا (CA) بهینه می‌گردد [۲۳] و بسته‌ی شبیه سازی ابتدا به ساکن وینا (VASP) [۲۴،۲۵] با پایه های امواج تخت برای اجرای محاسبات مورد استفاده قرار می‌گیرد.

افزایش تعداد اتم‌ها در خوشه و آزادی عمل آنها برای برهمکنش بیشتر با یکدیگر، موجب می‌گردند که تعداد ساختارهای اولیه خوشه‌ها به طور چشم‌گیری افزایش یابد. از این رو، پیدا کردن حالت‌های پایه‌ی خوشه‌ها با افزایش اندازه‌ی خوشه با مشکلات جدی روبرو می‌شود. به منظور به دست آوردن کمینه‌های اصلی و پرهیز از کمینه‌های موضعی، از تعداد زیادی ساختار دو بعدی و سه بعدی (بسته به اندازه‌ی خوشه) برای هر خوشه در فرایند بهینه‌سازی استفاده می‌شود که این ساختارهای اولیه، با توجه به ملاحظات تقارنی، شیمیایی و نتایج تجربی حدس زده و با تکنیک (CG) [۲۶] بهینه‌سازی می‌گردند.

خوشه‌ها در مرکز ابرسلولی با حجم 8000 \AA^3 قرار داده می‌شوند تا توابع موج مربوط به خوشه‌ها در سلول محبوس، و هیچ‌گونه همپوشی بین توابع موج سلول‌های مجاور ایجاد نگردد. توابع ویژه الکترونی مربوط به معادلات کوهن-شم با انرژی جنبشی قطع $276/7 \text{ eV}$ بر حسب امواج تخت در نقطه $\Gamma (k=0)$ بسط داده می‌شوند. دقت مطلوب برای انجام محاسبات انرژی الکترونی، 10^{-4} eV و برای هر مولفه‌ی نیروی وارد بر هر اتم در یک خوشه 10^{-3} eV/\AA در نظر گرفته می‌شود. حضور الکترون‌های d کاتیون‌های گروه IIB جدول مندلیف نقش مهمی در تعیین ساختار الکترونی نیمه‌رساناهای II-VI ایفا می‌کنند، به همین دلیل الکترون‌های فوق در محاسبات انجام شده برای خوشه‌های کادمیم تلوراید به عنوان الکترون‌های ظرفیت بکار می‌روند. بدین ترتیب الکترون‌های ظرفیت با دوازده الکترون (d^1s^2) برای اتم Cd و شش الکترون (s^2p^4) برای اتم Te در خوشه‌های CdTe شرکت داده می‌شوند. اگرچه توجه اصلی ما بر روی ساختارهای کمینه‌های هدف (اولین ایزومرها) است، ساختارها و خواص کمینه‌های موضعی دوم و سوم نیز معرفی می‌گردند.

۳- نتایج و بحث محاسبات:

۳-۱- خواص ساختاری خوشه‌های $(n=1-10)$ Cd_nTe_n

خواص آلیاژ CdTe را می‌توان بر اساس مشخصه یونی پیوند Cd-Te توصیف کرد که در میان ترکیبات IIB-VIA، بیشترین مقدار را در مقیاس یونی‌شدگی فلیپس (0.717\AA) به خود اختصاص داده که پایین‌تر از آستانه‌ی فلیپس (0.788\AA) برای ساختار هشت وجهی است. همچنین ملاحظات ساختاری نشان می‌دهد که ساختارهای چهاروجهی برای ترکیبات دوتایی یونی مناسب‌اند که نسبت شعاع کاتیون به آنیون آنها بین 0.225 و 0.732 قرار دارد، در حالی که این نسبت برای ساختارهای هشت وجهی بزرگتر از 0.732 است. این نسبت برای ترکیب CdTe، $r(Cd^{2+})/r(Te^{2-}) = 0.444$ بوده که با ساختار چهاروجهی سازگاری دارد. در حالی که ترکیباتی با مقدار یونی‌شدگی بالای آستانه دارای مختصات هشت وجهی هستند، مختصات اتمی چهاروجهی با نزدیک‌ترین چهار اتم همسایه و دوازده نزدیک‌ترین همسایگان بعدی موجب تشکیل ساختار الماسی در جامدات تک‌اتمی، و ساختارهای زینک‌بلند و ورتسایت در جامدات دوتایی می‌شود. ترکیب کادمیم تلوراید در فشار یک اتمسفر دارای ساختار زینک‌بلند مرکز سطحی با ثابت شبکه 6.481\AA و طول پیوند Cd-Te 2.806\AA است [۲۷].

شکل‌های ۱ و ۲ اولین سه ساختار خوشه‌های $(n=1-10)$ Cd_nTe_n با پایین‌ترین انرژی را نشان می‌دهند. در این شکل‌ها، رنگ‌های قرمز و طوسی به ترتیب نمایشگر اتم‌های Cd و Te می‌باشند. ساختارهایی با پایین‌ترین انرژی به عنوان ساختارهای حالت پایه (LES) یا ایزومرهای اول (FI) خوشه‌ها در ستون سمت چپ و دو ساختار با انرژی‌های بالاتر از حالت پایه به عنوان کمینه‌های موضعی یا ایزومرهای دوم (SI) و سوم (TI) در ستون‌های دوم و سوم نشان داده شده‌اند.

کوچکترین خوشه‌ی این گروه، دوتایی CdTe، یک مولکول خطی با طول پیوند 2.56\AA و متعلق به گروه نقطه‌ای $C_{\infty v}$ است. مقایسه‌ی ساختاری دوتایی CdTe با Cd_2 و Te_2 نشان می‌دهد که طول پیوند Cd-Te در دوتایی CdTe (2.56\AA) کوچکتر از Cd-Cd (3.11\AA) و Te-Te (2.58\AA) است، در حالی که از نقطه‌نظر انرژی بستگی برآتم، مقدار آن برای CdTe (0.77eV/atom) کوچکتر از Te_2 (2.19eV/atom) و بزرگتر از Cd_2 (0.02eV/atom) است. این نتایج نشان می‌دهد که دوتایی CdTe نسبت به Cd_2 پایدارتر و نسبت به Te_2 از پایداری کمتری برخوردار است که می‌توان آن را به انتقال بار از کاتیون Cd به آنیون Te و تغییر مشخصه‌های پیوندی از واندروالس-کووالانس (در Cd_2) و کووالانس-کووالانس (در Te_2) به کووالانس-یونی (در CdTe) نسبت داد. لازم به ذکر است که در حالت حجمی که از ترکیب اتم‌های Cd (گروه IIB) با اتم‌های Te (گروه VIA) ساختار زینک‌بلند حاصل می‌گردد می‌توان تصور کرد که اتم‌های Cd، با از دست دادن دو الکترون بصورت یون‌های مثبت ظاهر می‌شوند، اما به دلیل اختلاف کم الکترونگاتیویته دو عنصر می‌بایست پیوندشان را چیزی بیشتر از یک پیوندیونی در نظر گرفت. در حقیقت چنین بلورهایی مثال‌های خوبی از پیوندهای مرکب یونی-کووالانسی هستند. در اینجا نیز

همانطور که انتظار می‌رفت ساختارهای حالت پایه‌ی خوشه‌های CdTe مشابه حالت حجمی نیستند، زیرا دافعه‌ی کولنی بین جفت الکترون تنها در اتم‌های Te موجب حرکت اتم‌ها به سمت مکان‌های بیرونی خوشه برای رسیدن به یک حالت پایدارتر می‌شوند.

پایدارترین ساختار پیش‌بینی شده برای Cd_2Te_2 ، یک ساختار لوزی شکل و متعلق به گروه نقطه‌ای D_{2h} است که متوسط طول پیوند Cd-Te آن به اندازه‌ی 0.2 \AA بیشتر از دوتایی CdTe است. در میان ساختارهای حالت پایه‌ی خوشه‌های کوچک کادمیم تلوراید، Cd_2Te_2 تنها خوشه‌ای است که در آن پیوند Cd-Cd وجود دارد. وجود پیوندی به طول 2.188 \AA یعنی نزدیک به طول پیوندی حالت حجمی (2.183 \AA) بیانگر یک برهمکنش قوی بین اتم‌های Cd-Cd است. ایزومرهای دوم و سوم این خوشه به ترتیب با ساختار مربعی و باز دارای متوسط طول پیوند Cd-Te 2.67 \AA و 2.48 \AA هستند که نسبت به ایزومر اول کاهش یافته‌اند. همچنین پیوند Cd-Cd در ایزومر دوم برابر 2.183 \AA و مساوی با حالت حجمی است. در این خوشه، ایزومرهای دوم و سوم نسبت به ایزومر اول به ترتیب به اندازه‌ی 0.44 eV و 1.15 eV در سطح انرژی بالاتری قرار دارند. اختلاف انرژی‌های کل ایزومرهای دوم و سوم نسبت به انرژی ایزومر اول برای خوشه‌های Cd_nTe_n در جدول ۱ ارائه شده است.

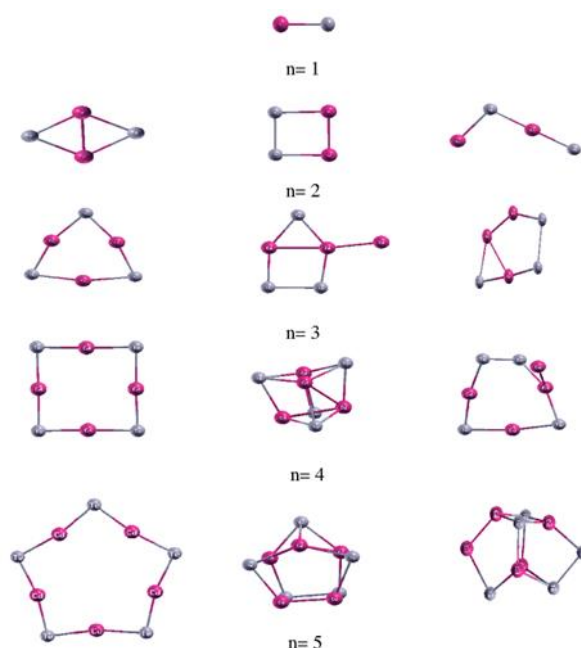
جدول ۱. اختلاف انرژی کل ایزومرهای دوم و سوم خوشه‌های Cd_nTe_n نسبت به ایزومر اول، ΔE_{T1} و ΔE_{T2}

نام خوشه	$\Delta E_{T1} = E_2 - E_1 (\text{eV})$	$\Delta E_{T2} = E_3 - E_1 (\text{eV})$
CdTe	-	-
Cd_2Te_2	0.44	1.15
Cd_3Te_3	1.28	1.31
Cd_4Te_4	0.26	1.02
Cd_5Te_5	0.26	0.50
Cd_6Te_6	0.30	0.92
Cd_7Te_7	0.98	1.06
Cd_8Te_8	0.34	0.69
Cd_9Te_9	0.74	1.12
$Cd_{10}Te_{10}$	0.27	0.30

برطبق محاسبات LDA، Cd_2Te_2 یک ساختار مثلثی دو بعدی و متعلق به گروه نقطه‌ای D_{2h} است. افزودن یک واحد Cd-Te به Cd_2Te_2 سبب همپوشی بیشتر اوربیتال‌های الکترون‌های ظرفیت اتم‌های Cd و Te با یکدیگر و در نتیجه کاهش 0.07 \AA پیوند Cd-Te و افزایش زاویه 4.14° در محل اتم Te ($\hat{T}e = 77.2^\circ$) نسبت به Cd_2Te_2 شده است. این تغییرات به دلیل حذف پیوند Cd-Cd نسبت به Cd_2Te_2 و افزایش برهمکنش الکترون‌های ظرفیت Cd و Te می‌باشد. برای Cd_4Te_4 ، یک ساختار مربعی دو بعدی (گروه نقطه‌ای D_{2h}) برای ایزومر اول و یک ساختار چهار وجهی برای ایزومر دوم پیش‌بینی شده است.

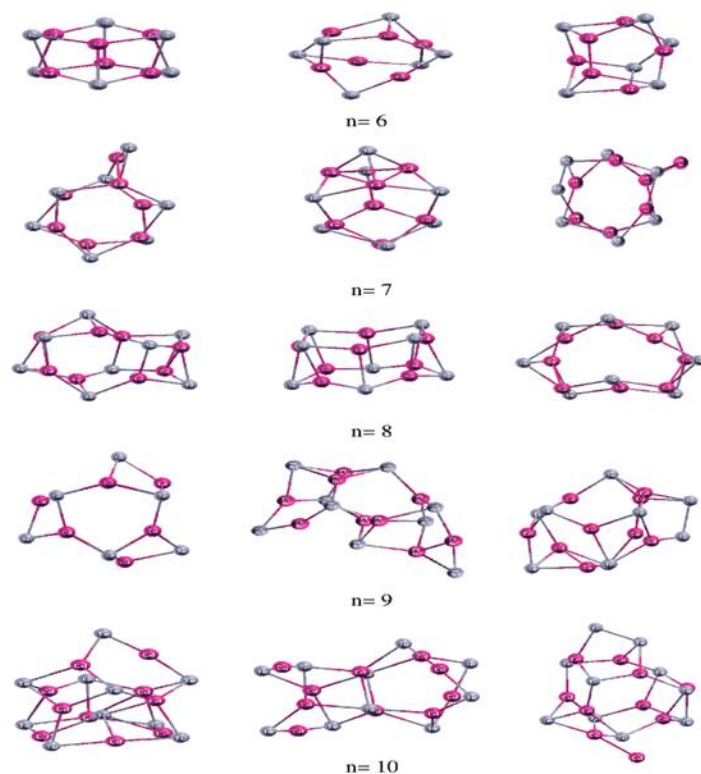
اگرچه تغییر محسوسی در طول پیوند Cd-Te برای ایزومر اول Cd_4Te_4 نسبت به Cd_3Te_3 مشاهده نمی‌گردد با این وجود زاویه $\hat{T}e$ افزایش $10/7^\circ$ را نشان می‌دهد.

ساختار بدست آمده برای حالت پایه Cd_5Te_5 ، یک پنج ضلعی (گروه نقطه‌ای C_s) دو بعدی است که طول پیوند Cd-Te آن در حد Cd_4Te_4 است در حالی که زاویه $\hat{T}e$ حدود $8/2^\circ$ افزایش می‌یابد. دو ایزومر دیگر این خوشه با ساختارهای سه بعدی ظاهر شده‌اند که پایداری آنها به ترتیب مقدار $0/26eV$ و $0/50eV$ نسبت به حالت پایه کاهش یافته است. برای خوشه‌های بزرگتر، $n > 5$ ، ساختارها شبیه قفس‌هایی هستند که تعدادی حلقه متصل بهم را در بر گرفته‌اند و آرایش تناسب عنصری نیز در بعضی از آنها دیده می‌شود. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌گردد آرایش تناسب عنصری با عدد هم‌آرایی ۲ برای کاتیون‌های (Cd) و آنیون‌ها (Te) در ایزومرهای اول خوشه‌های $n \leq 5$ به جز در $n=2$ وجود دارد، در حالی که در خوشه‌های $n > 5$ ، ظهور ساختارهای سه بعدی، عدد هم‌آرایی را به ۳ و ۴ افزایش می‌دهد (شکل ۲).



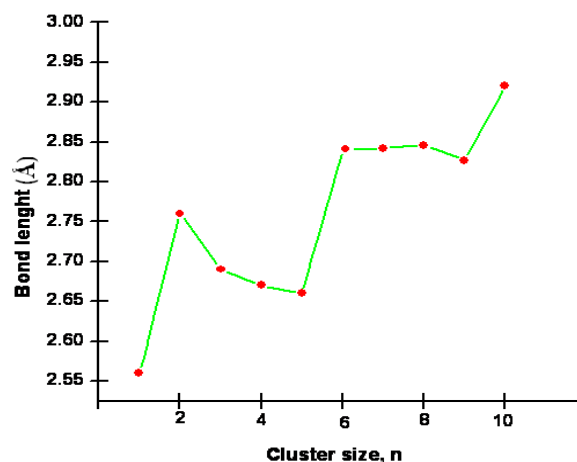
شکل ۱. ساختارهای اولین سه ایزومر خوشه‌های Cd_nTe_n با $n=1-5$. ایزومرهای اول، FI، در ستون سمت چپ، ایزومرهای دوم، SI، در ستون میانی و ایزومرهای سوم، TI، در ستون سمت راست قرار دارند. اتم‌های Cd و Te به ترتیب با رنگ‌های قرمز و طوسی مشخص شده‌اند.

گذار از حالت دو بعدی به سه بعدی برای ایزومرهای اول خوشه‌ها از $Cd_5Te_5 \rightarrow Cd_6Te_6$ و برای ایزومرهای دوم و سوم از $Cd_3Te_3 \rightarrow Cd_4Te_4$ رخ می‌دهد. طول پیوند اتم‌های تک‌پیوندی در ساختارهای باز نظیر ایزومر سوم Cd_3Te_3 و یا اتم‌های تک‌پیوندی متصل به یک ساختار بسته مثل ایزومر دوم Cd_3Te_3 ، در مقایسه با سایر پیوندهای خوشه کوچکتر است که این موضوع حاکی از وجود پیوندهایی بین یک و دو می‌باشد.



شکل ۲. ساختارهای اولین سه ایزومر خوشه‌های Cd_nTe_n با $n=5-10$.

شکل ۳ منحنی تغییرات متوسط طول پیوند Cd-Te را برای ساختارهای حالت پایه خوشه‌های کادمیم تلوراید نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌گردد یک روند افزایشی همراه با نوسانات شدید برای طول پیوند Cd-Te وجود دارد. کوتاهترین پیوند، $2/56 \text{ \AA}$ ، و مربوط به دوتایی CdTe بوده که در مقایسه با حالت حجمی $0/25 \text{ \AA}$ کمتر است. با رفتن از $n=1$ به $n=2$ ، با یک افزایش شدید در طول پیوند مواجه هستیم که به دلیل افزایش عدد هم‌آرایی اتم‌های Cd از یک به سه، در جهت رسیدن به ساختار پایدارتر است. این تغییرات، یک روند کاهشی از $n=2$ تا $n=5$ دنبال می‌کند که به دلیل همپوشی بیشتر اوربیتال‌های اتم‌های Cd و Te مجاور و در نتیجه، ظهور ساختارهای حلقوی دو بعدی با عدد هم‌آرایی کمتر است. با افزایش تعداد واحدهای سازنده CdTe برای خوشه‌های با $n \geq 6$ ، اشکال سه بعدی ظاهر می‌شوند که منجر به افزایش عدد هم‌آرایی برای اتم‌های Cd و Te و کاهش سهم همپوشی اوربیتال‌ها و نهایتاً افزایش طول پیوند آنها می‌گردد. از بررسی خواص ساختاری خوشه‌های CdTe چنین استنباط می‌گردد که اتم‌های Cd و Te تمایل به برقراری پیوندهایی مشابه حالت حجمی (تتراگونال) نداشته و این ویژگی منجر به بروز خواص الکترونی و اپتیکی کاملاً متفاوت با حالت حجمی می‌شود.



شکل ۳. منحنی تغییرات متوسط طول پیوند Cd-Te در خوشه‌های Cd_nTe_n بر حسب اندازه‌ی خوشه n .

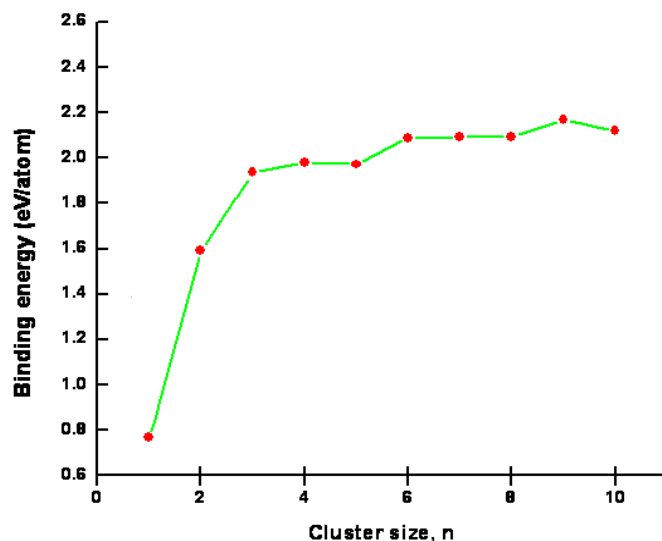
۳-۲- خواص الکترونی خوشه‌های Cd_nTe_n ($n=1-10$)

یکی از ویژگی‌های منحصر بفرد خوشه‌ها، سیر تدریجی حالت‌های مولکولی به حالت‌های حجمی است، وقتی اندازه خوشه افزایش می‌یابد. با افزایش اندازه خوشه‌ها می‌توان یک بازه‌ی وسیعی از خواص فیزیکی و شیمیایی را مشاهده کرد که برای ساخت قطعات جدید صنعتی و نانو تکنولوژی مفید است. بعضی از تغییرات در خواص فیزیکی و شیمیایی برای خوشه‌های کوچک، خیلی بزرگ است که می‌توان آنها را به خواص ساختاری اتمی نسبت داد. ساختارهای متمایز خوشه‌ها، این اثرات را در خواص الکترونی‌شان در مقایسه با حالت حجمی نشان می‌دهند. بطور مثال در یک بلور می‌توان نوارهای انرژی را مشاهده کرد که از ترازهای شبه پیوسته تشکیل شده‌اند در حالی که خوشه‌های کوچک، رفتاری مشابه مولکول‌ها را از خود نشان می‌دهند. با افزایش اندازه‌ی خوشه، ترازهای گسسته به سمت حالت حدی‌شان یعنی شبه-نوار نزدیک می‌شوند. در این سیر تدریجی، خواص فیزیکی نظیر انرژی بستگی، گاف انرژی، HOMO-LUMO، تغییر می‌کنند. انرژی بستگی بر واحد اتم، E_b ، برای پایدارترین ساختارهای خوشه‌های CdTe به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$E_b = \frac{E_{Clusters} - n(E_{Cd} + E_{Te})}{n(Cd + Te)} \quad (1)$$

که به صورت تابعی از اندازه خوشه، n ، در شکل ۴ رسم شده است. در اینجا E_x ، انرژی کل سیستم x است. همان‌طور که در شکل نشان داده شده، انرژی بستگی بر واحد اتم با افزایش اندازه‌ی خوشه، افزایش می‌یابد. در بازه‌ی $n=1-5$ ، یک افزایش ناگهانی در انرژی برای خوشه‌ی $n=2$ در مقایسه با همسایگانش دیده می‌شود که به علت رسیدن به عدد هم‌آرایی بزرگتر (اتم-های Cd) از جمله پیوند Cd-Cd است. یک افزایش جزئی‌تر در انرژی بستگی از $n=5$ به $n=6$ دیده می‌شود که به علت گذار از

ساختار دو بعدی به سه بعدی است. برای خوشه‌های بزرگتر $n \geq 6$ ، تغییرات انرژی آنها نسبت به یکدیگر کمتر از 0.3 eV/atom است.



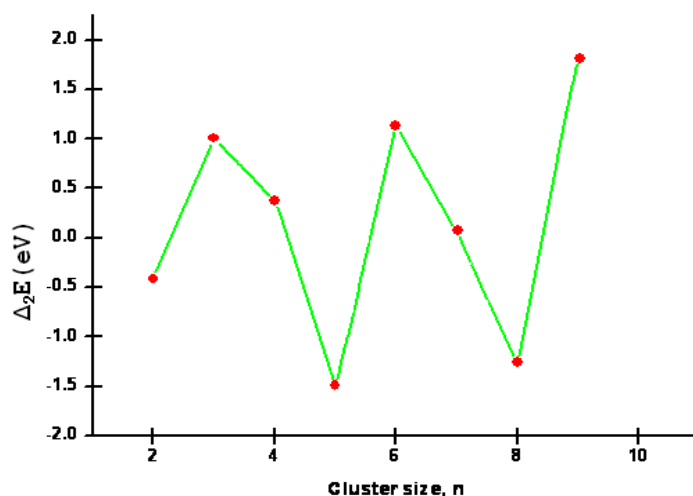
شکل ۴. انرژی بستگی خوشه‌های Cd_nTe_n بر حسب اندازه‌ی خوشه، n.

نقاط ماکزیمم در میان خوشه‌های کوچک مربوط به Cd_3Te_3 و در میان خوشه‌های بزرگ به Cd_6Te_6 و Cd_9Te_9 اختصاص دارند که حاکی از پایداری بیشتر آنها نسبت به همسایگانشان است که می‌توان دلیل آن را به ظهور پیوند ضعیف بین اتمی اوربیتالهای Cd-Cd در خوشه $n=3$ ، گذار از حالت ۲ بعدی به ۳ بعدی در $n=6$ و همچنین ظهور پیوندهای Cd-Cd در خوشه $n=9$ با تقارن بیشتر آن نسبت به همسایگان نسبت داد.

دو کمیتی که به پایداری خوشه‌ها مربوط می‌شوند، اختلاف مرتبه دوم در انرژی کل، $\Delta_2 E(x)$ ، و گاف HOMO-LUMO است. در حالی که $\Delta_2 E(x)$ برای توصیف پایداری خوشه‌ها نسبت همسایگانشان بکار برده می‌شود، گاف HOMO-LUMO فعالیت شیمیایی خوشه‌ها را بازتاب می‌کند. $\Delta_2 E(x)$ برای خوشه‌های Cd_nTe_n به صورت زیر تعریف می‌شود:

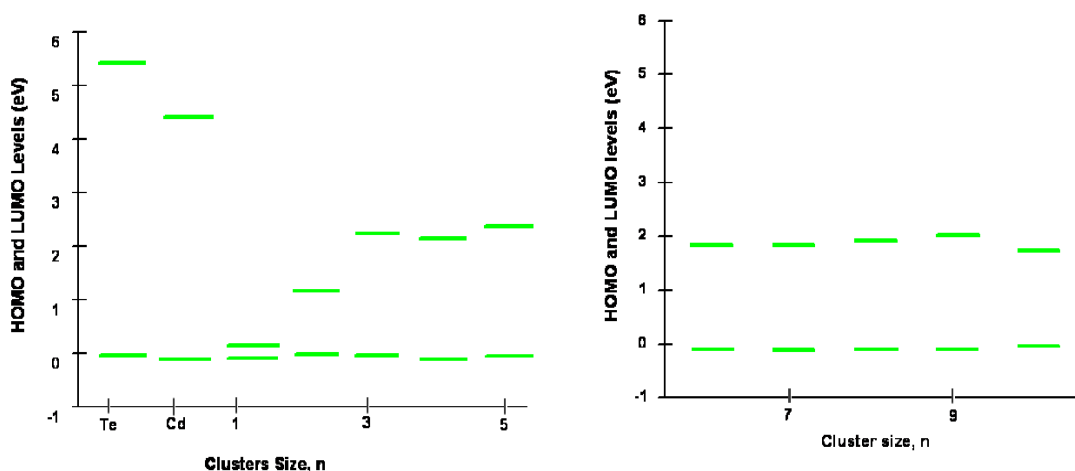
$$\Delta_2 E(x) = E[\text{Cd}_{n+1}\text{Te}_{n+1}] + E[\text{Cd}_{n-1}\text{Te}_{n-1}] - 2E[\text{Cd}_n\text{Te}_n] \quad (2)$$

بر طبق رابطه‌ی (۲)، یک مقدار مثبت برای $\Delta_2 E(x)$ نشان دهنده‌ی پایداری بیشتر آن خوشه نسبت به همسایگانش است. شکل ۵، $\Delta_2 E(x)$ خوشه‌های CdTe را نشان می‌دهد که منحنی آن با یک رفتار نوسانی از مقادیر مثبت و منفی همراه است. نقاط ماکزیمم آن در $n=3, 6, 9$ با مقادیر مثبت ظاهر شده‌اند که بیانگر پایداری بیشتر آن خوشه‌ها نسبت به همسایگانشان است و با نقاط ماکزیمم در منحنی انرژی بستگی مطابقت دارند.



شکل ۵. اختلاف مرتبه دوم در انرژی کل خوشه های Cd_nTe_n ($n=1-10$) بر حسب اندازه‌ی خوشه، n .

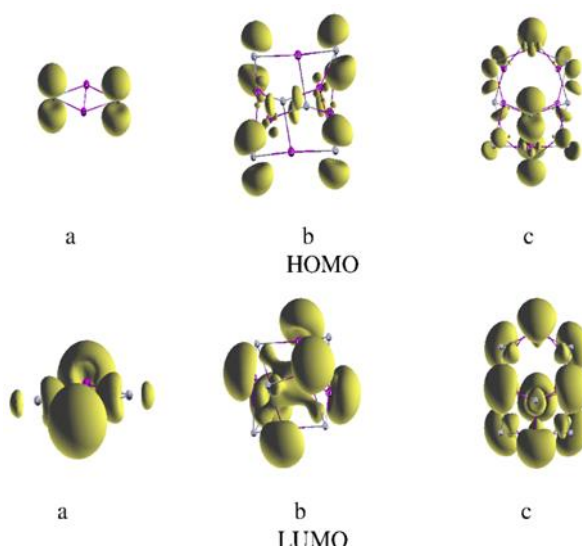
خواص الکترونی و اپتیکی CdTe در حالت حجمی به ساختار نواری الکترونی در نزدیک ماکزیمم نوار ظرفیت (VBM) و مینیمم نوار رسانش (CBM) بستگی دارد. در حالی که نوار رسانش ناشی از اولین تراز اشغال نشده‌ی کاتیون، یعنی $Cd-5s$ است، بالاترین نوار ظرفیت به بالاترین تراز اشغال شده آنیون، یعنی $Te-4p$ مربوط می‌شود. همچنین مشخص شده است که جفت‌شدگی ترازهای d کاتیون و p آنیون سبب کاهش لبه‌ی نوار ظرفیت در CdTe می‌گردد [۲۸]. نتایج به دست آمده از حل معادلات کوهن-شم نشان می‌دهد که ترازهای انرژی اتمی یک اتم تنها به تعداد زیادی از ترازهای انرژی نزدیک به هم برای خوشه‌ها شکافته می‌شود. گاف انرژی بین بالاترین تراز اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین تراز اشغال نشده (LUMO)، گاف HOMO-LUMO، معیاری برای فعالیت شیمیایی خوشه‌ها یا نانوذرات محسوب می‌گردد. ترازهای HOMO و LUMO به ترتیب نقش بالاترین و پایین‌ترین ترازهای نوار ظرفیت و رسانش یک ماده را در حالت حجمی ایفا می‌کنند. این ترازها برای خوشه‌های کادمیم تلوراید و تک اتم‌های کادمیم و تلوریم در شکل ۶ رسم شده است.



شکل ۶. ترازهای HOMO و LUMO برای اتم‌های Te، Cd و خوشه‌های Cd_nTe_n ($n=1-10$).

برای تجزیه و تحلیل داده‌های فوق، انرژی فرمی همه‌ی خوشه‌ها به نقطه صفر انرژی انتقال داده شده اند. بالاترین اوربیتال اشغال شده برای اتم‌های Te و Cd به ترتیب مربوط به اوربیتال‌های p و s است که اختلاف انرژی 0.08 eV آنها می‌تواند نقش مهمی در خواص اپتیکی خوشه‌های CdTe ایفا کند. همانطور که مشاهده می‌گردد که دوتایی CdTe کمترین گاف انرژی را در میان خوشه‌های ذکر شده دارد که تمایل به واکنش پذیری زیاد خوشه‌ی CdTe در مقایسه با سایر خوشه‌ها را نشان می‌دهد. با افزایش اندازه خوشه، ترازهای LUMO به سمت بالا و ترازهای HOMO به سمت پایین حرکت می‌کنند. این روند تغییرات برای ترازهای LUMO بیشتر و همراه با نوسانات شدیدتری نسبت به ترازهای HOMO می‌باشد. همچنین این تغییرات بیانگر آن است که با دور شدن ترازهای HOMO و LUMO از یکدیگر، تمایل به واکنش پذیری خوشه‌ها نیز کاهش می‌یابد. شکل ۶ نشان می‌دهد که گاف انرژی خوشه‌های $n=3, 5, 9$ در مقایسه با همسایگان‌شان بزرگتر، و در نتیجه فعالیت شیمیایی شان نسبت به خوشه‌های مجاور کمتر است.

طبیعت پیوندها در یک خوشه را می‌توان با آنالیز توزیع چگالی بار بر روی اتم‌های خوشه مورد بحث و بررسی قرار داد. در شکل ۷، بارهای جزئی توزیع شده بر روی اتم‌های Cd و Te در ترازهای HOMO و LUMO برای خوشه‌های $n=2, 6, 9$ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد، اتم‌های Cd سهمی از توزیع بار در حالت‌های HOMO نداشته و چگالی بارها فقط به اتم‌های Te اختصاص دارند که دارای خصلت p اتمی بوده و با خصلت بالاترین تراز نوار ظرفیت در حالت حجمی تطابق دارد، در صورتی که برای حالت‌های LUMO، مشارکت اتم‌های Cd نیز مشاهده می‌گردد و توزیع بار به حالت‌های هیبریدی از اوربیتال‌های $Cd-s$ و $Te-p$ اختصاص پیدا می‌کند. این روند توزیع بار برای اوربیتال‌های HOMO و LUMO در خوشه‌های Cd_6Te_6 و Cd_9Te_9 مشابه Cd_7Te_7 است.



شکل ۷. چگالی بارهای جزئی برای ترازهای HOMO و LUMO در خوشه‌های Cd_7Te_7 (ستون چپ)، Cd_6Te_6 (ستون وسط) و Cd_9Te_9 (ستون راست).

۴- نتیجه گیری:

خواص ساختاری و الکترونی خوشه‌های Cd_nTe_n ($n=1-10$) در چارچوب تابعی چگالی و با استفاده از تقریب چگالی موضعی در بسته نرم افزاری VASP مطالعه شده است. محاسبات DFT، برای ساختارهای حالت پایه خوشه‌های $n \leq 5$ ، ساختار دو بعدی و برای $n > 5$ ساختارهای سه بعدی را پیش بینی می‌کند که در میان خوشه‌های کوچک، خوشه‌ی $n=3$ و در خوشه‌های بزرگتر، خوشه‌های ۹ و $n=6$ از پایداری بیشتری نسبت به همسایگان‌شان برخوردارند. منحنی‌های انرژی بستگی براتم، اختلاف مرتبه دوم در انرژی کل، پایداری بیشتر خوشه‌های ذکر شده را تایید می‌کنند. از لحاظ ساختاری، طول پیوند Cd-Te فقط در خوشه Cd_7Te_7 ($2/188 \text{ \AA}$) نزدیک به حالت حجمی ($2/183 \text{ \AA}$) بوده و ساختار تتراگونال شبیه آنچه در حالت حجمی برای بلور CdTe وجود دارد مشاهده نمی‌شود. نتایج استخراج شده از محاسبات نشان می‌دهد که ترازهای HOMO مشابه حالت‌های حجمی دارای خصلت p تمی بوده در حالی که LUMO یک حالت هیبریدی از $Cd-s$ و $Te-p$ است.

۵- مراجع:

- [1] P. Jene, B. K. Rao, S. N. Khanna, *NATO ASI Series B*, **158**, (1987) 145.
- [2] M. F. Jarrold, *Science*, **252** (1991) 1085.
- [3] C.N.R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas, and P. P. Edwards, *Chem. Eur. J.*, **8** (2002) 28.
- [4] J. R. Heath and J. J. Shiang, *Chem. Soc. Rev.*, **27** (1998) 65.
- [5] A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.*, **100**, **13** (1996) 226.
- [6] S. H. Tolbert and A. P. Alivisatos, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **46** (1995) 595.
- [7] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95** (1995) 69.

- [8] D. Lorimier, J. J. Smith, M. A. Dwyer, L. L. Looger, K. M. Sali, et al., *Protein Sci*, **11** (2002) 2655.
- [9] H. V. Hsieh, Z. Pfeiffer, T. Amiss, D. Sherman and B. Piter, *Biosens Bioelectron*, **19** (2004) 653.
- [10] N.D Evans, et al., *Diabetes Technol Ther*, **5** (2003) 807.
- [11] N.D Evans, et al., *J Photochem Photobiol B*, **80** (2005) 122.
- [12] L. Tolosa, et al., *Anal Biochem.*, **267** (1999) 114.
- [13] Y.L Yang, et al, *Conf Proc IEEE Eng Med Biol Soc*, (2008) 3162.
- [14] J. M. Pearce, N. Prodraza, R, W, Collins, M. M. Al-Jassim, K. M. Jones, J. Deng and C. R. Wronski, *Journal of Applied Physics*, **101** (2007) 114301.
- [15] A. Sahay, V.K. Sethi, and A.C. Tiwari, *VSRD International journal of Mechanical, Civil, Automobile and Production Engineering*, **3** (2013) 267.
- [16] E. H. Sargent, *Advanced Materials*, **17** (2005) 515.
- [17] C. H. M. Chuang, P. R. Brown, V. Bulovic and M. G. Bawendi, *Nature Materials*, **13** (2014) 796.
- [18] S. Kr. Bhattacharya and A. Kshirsagar, *Phys. Rev B.*, **75** (2007) 035402.
- [19] S. Kr. Bhattacharya and A. Kshirsagar, *Eur. Phys. J. D*, **61** (2011) 609.
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev B*, **136** (1964) 864.
- [21] P. E. Blöchl. *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 17953.
- [22] W. Kohn and L. J. Sham, *phys, Rev*, **136** (1964) B864.
- [23] P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 13244.
- [24] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **6** (1996) 15.
- [25] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 11169.
- [26] M. P. Teter, M.C. Payne and D. C. Allan, *Phys. Rev. B*, **40** (1989) 12255.
- [27] J. C. Philips, Bonds and Bands in Semiconductors, *Academic Press, New York* (1973) 42.
- [28] B. E. McCandless and J. R. Sites, Cadmium Telluride Solar Cells, *University of Delaware, Newark, Delaware, USA, Colorado State University*, (2003) 617.