



بررسی طیف های اپتوالکترونیکی تتراگونال ایتریوم وانادیت YVO_4 و اثر Gd بر آن

حسین اصغر رهنمای علی آباد، ساریه رضانی ثانی، مینو دسترس

دانشگاه حکیم سبزواری، گروه فیزیک، سبزواری، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۱۱/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۱۲/۲۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۲/۱

چکیده

طیف های الکترونیکی و اپتیکی ترکیبات YVO_4 و $GdVO_4$ به صورت نظری با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) بررسی شده است. محاسبات با استفاده از روش پتانسیل کامل موج تخت افزوده شده ی خطی (FP-LAPW) و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) انجام شده است. نتایج بدست آمده نشان می دهد که ترکیبات YVO_4 و $GdVO_4$ به ترتیب گاف نواری به اندازه ۳/۶۴ و ۲/۴۴ الکترون ولت دارند. تفاوت خواص الکترونیکی در دو ترکیب به علت وجود اوربیتال f در اتم Gd است. طیف های اپتیکی از قبیل تابع دی الکترونیک، طیف اتلاف انرژی الکترون، ضرایب شکست، جذب و بازتابندگی مطالعه شده اند. ضرایب شکست بدست آمده نشان می دهد که ترکیب YVO_4 ضریب شکست بزرگتری از ترکیب $GdVO_4$ دارد. نتایج اپتیکی نشان می دهد که پاشندگی هر دو ترکیب در توافق خوبی با نتایج تجربی است.

واژه های کلیدی: نظریه تابعی چگالی، ساختار نواری، چگالی حالت ها، خواص اپتیکی

۱. مقدمه

خواص اپتیکی جامدات ابزار ارزشمندی برای بررسی جنبه های مختلفی از مواد مانند ساختار نواری، سطوح ناخالصی، برانگیختگی ها و نوسانات شبکه می باشد. ترکیبات XVO_4 ($X=Gd, Y$) کاربردهای گسترده ای در زمینه اپتیک و لیزر دارند. از سالیان گذشته این مواد شناخته شده اند، اما اخیراً مورد توجه فراوانی قرار گرفته اند زیرا تا مدت ها رشد این بلورها با کیفیت اپتیکی بالا و در اندازه های کوچک مشکل بود. اورتو وانادات ایتریوم (YVO_4) یکی از مواد مهم مورد استفاده در لیزر است. این ترکیب، هنگامی که با یون های خاکی کمیاب از قبیل Nd^{3+} ترکیب می شود، ضریب جذب اپتیکی بالا را از خود نشان می دهد و در لیزرهای جامد مورد استفاده قرار می گیرد [۱-۲]. YVO_4 خالص، یک بلور تک محوری مثبت با محدوده شفافیت گسترده است و ضریب دو شکستی بالایی دارد که برای کاربردهای اپتیکی مانند فیبر نوری، انتقال

*عهده دار مکاتبات: حسین اصغر رهنمای علی آباد

نشانی: سبزواری، دانشگاه حکیم سبزواری، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، ایران

تلفن: ۰۹۱۵۱۲۱۷۲۶۵، پست الکترونیک: E-Mail: Rahnama@hsu.ac.ir

پرتو، انتشار دهنده‌ها، قطبنده‌های نوری و همچنین کاربردهای طبی مناسب است [۷-۳]. به علت وجود طیف‌های نشری سبز، قرمز و آبی که در Nd وجود دارد، این ترکیب برای کاربردهای رنگی بسار جذاب است. از دیگر مزایای این مواد خواص لیزری آن‌ها می‌باشد. به عنوان مثال لیزر Nd: YVO₄ علاوه بر دیود پمپی، لامپ پمپی هم می‌تواند باشد. این ترکیب به سبب قدرت جذب و سطح مقطع لیزری بالای آن، راندمان بالایی دارد. از دیگر مزایای آن پهنای باند خروجی گسترده است. همچنین خروجی لیزرهای وانادات، طیف‌های متفاوتی برای دو جهت بلور شناسی مختلف دارند [۸]. GdVO₄ شبکه بلوری مناسب برای تولید گسیل فسفری با کیفیت و انواع رنگ‌ها دارد. Nd: GdVO₄ مانند Nd: YVO₄ خروجی بالا، آستانه پایین و ضرایب جذب بالا دارد که ناشی از تناسب عالی Nd در شبکه بلوری Nd: GdVO₄ است [۹]. برای پی بردن به اهمیت این گونه از خواص، بررسی تابع دی الکتریک در دیودهای نور گسیل، گاف اپتیکی در سلول‌های خورشیدی، جذب اپتیکی در لیزرها و محاسبات نظری این کمیت‌ها مفید است. بنابر این در کار حاضر خواص الکترواپتیکی ترکیبات XVO₄ (X=Gd, Y) مورد بررسی قرار گرفته است.

۲. روش‌های محاسباتی

محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) با کد Wien2k انجام شده است [۱۰]. برای انجام محاسبات خواص الکترونیکی، تعداد ۴۰۰ نقطه در فضای k بهینه شده است. مقدار پارامتر همگرایی $R_{kmax} = \gamma$ (کوچکترین شعاع کره مافین تین و K_{max} انرژی برش برای موج تخت) و $G_{max} = 12$ (بزرگترین بردار شبکه وارون در بسط فوریه) در نظر گرفته شده است. شعاع کره‌های مافین تین، با توجه به طول پیوند اتم‌ها، $R_{MT}(Y) = 2/35$ a.u.، $R_{MT}(V) = 1/57$ a.u.، $R_{MT}(O) = 1/39$ a.u. و $R_{MT}(Gd) = 2/35$ (واحد اتمی) (a.u.): انتخاب شده است. انرژی جدایی بین الکترون‌های ظرفیت و مغزی برابر $6 Ry$ در نظر گرفته شده است. برای محاسبه خواص اپتیکی، تعداد ۲۰۰۰ نقطه در فضای k بهینه شده است.

خواص اپتیکی با استفاده از تابع دی الکتریک $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ تعیین می‌شود. قسمت موهومی تابع دی الکتریک، $\epsilon_2(\omega)$ ، از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum \int dk \langle c_k | P^\alpha | v_k \rangle \langle v_k | P^\beta | c_k \rangle \delta(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk} - \omega) \quad (1)$$

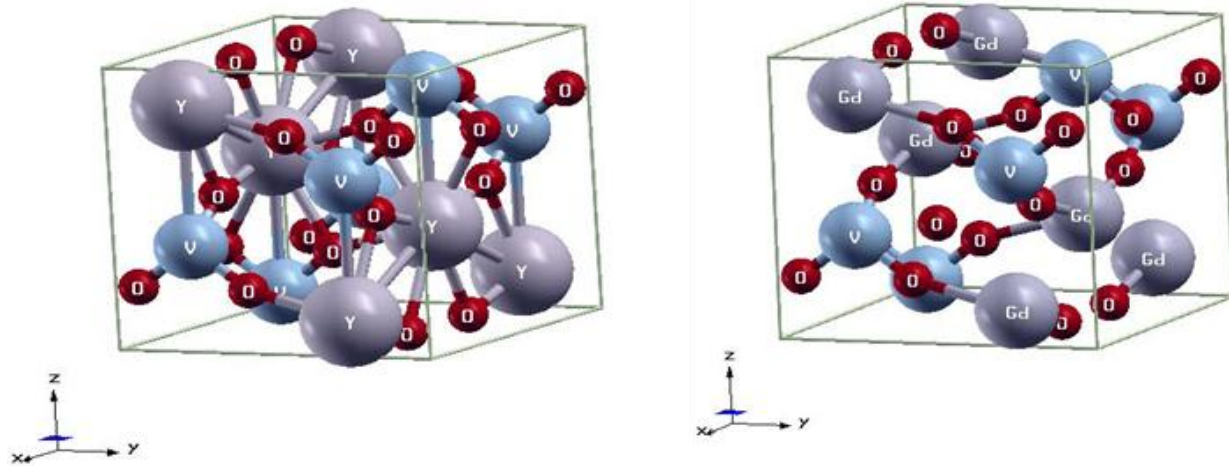
$|c_k\rangle$ و $|v_k\rangle$ حالت‌های الکترون در نوار ظرفیت و رسانش را نشان می‌دهند. با استفاده از روابط پراکنندگی کرامرز-کرونیک قسمت حقیقی تابع دی الکتریک، $\epsilon_1(\omega)$ ، قابل محاسبه است به شرط آنکه بخش موهومی برای تمام بسامدها مشخص باشد. تمام ثابت‌های اپتیکی از قبیل طیف جذب، ضریب شکست، تابع اتلاف انرژی و بازتابندگی از قسمت موهومی و حقیقی تابع دی الکتریک بدست می‌آید [۱۱].

۳. بحث و بررسی نتایج

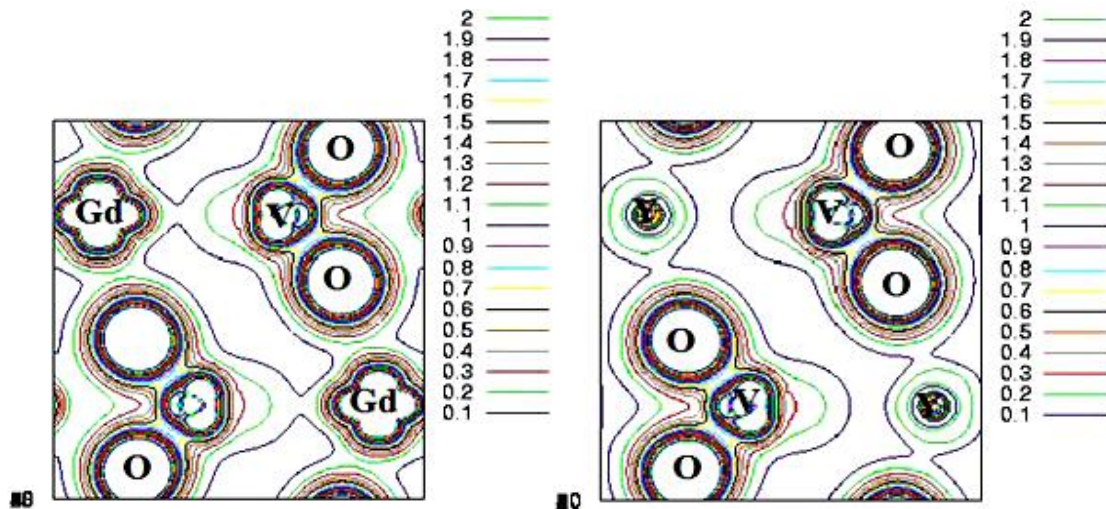
۳-۱. ساختار بلوری و بهینه سازی پارامترها

ترکیبات YVO₄ و GdVO₄ با ساختار تتراگونال متعلق به گروه فضایی $I4_1/amd$ می‌باشند و محورهای متعامد دارند (شکل ۱ الف). در جهت‌های x و y، پارامترهای شبکه با یکدیگر یکسان بوده و متفاوت با جهت z می‌باشند، بنابراین خواص اپتیکی در این دو جهت با هم یکسان بوده و متفاوت با جهت z می‌باشند. جهت z را محور اپتیکی می‌گویند. از طرف دیگر، به علت این که تعداد یون‌ها در جهت x و y کمتر از z

است، باعث می‌شود که لایه‌های عمود بر هم در جهت z تراکم بیشتری از دو جهت دیگر داشته باشد و به همین سبب برخی خواص از قبیل هدایت گرمایی، ضرایب شکست و ضرایب ترموپیتیکی در دو جهت متفاوت است. در این دو ترکیب دو نوع پیوند مختلف وجود دارد. بررسی ابر الکترونی در پیوندهای بین اتمی دو ترکیب نشان می‌دهد که با توجه به کشیدگی ابر الکترونی، پیوند بین O و V، کووالانسی و بین O و Y در YVO_4 و بین Gd و O در $GdVO_4$ از نوع یونی است (شکل ۱ ب).



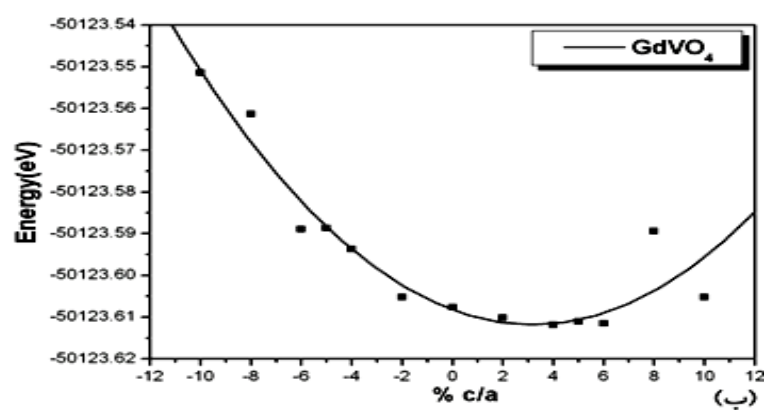
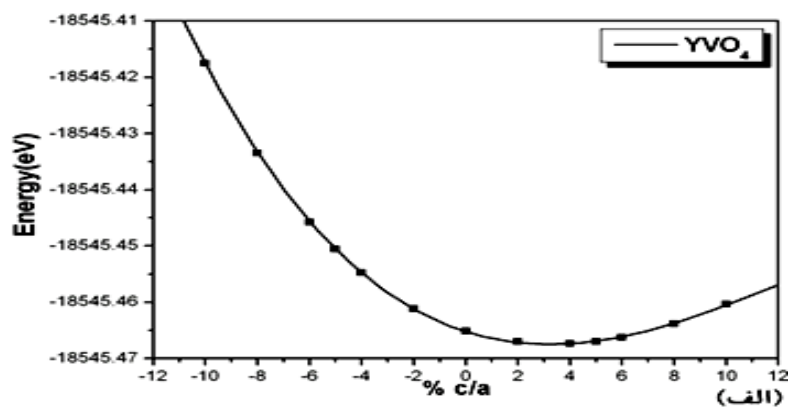
(الف)



(ب)

شکل ۱. الف) ساختار بلوری ب) چگالی ابر الکترونی دو ترکیب $GdVO_4$ و YVO_4

پارامترهای شبکه یکی از مهمترین کمیت‌ها در محاسبات است. در ابتدا برای بهینه سازی پارامترهای شبکه از داده‌های تجربی استفاده شده است. در انجام محاسبات از پارامترهای بهینه شده استفاده می‌شود که نتایج بهینه سازی پارامترها در جدول ۱ آمده است. نتایج نشان می‌دهد که پارامترهای بهینه شده در توافق خوبی با مقادیر تجربی و نظری است. همچنین نمودار بهینه سازی پارامترهای شبکه برای دو ترکیب YVO_4 و $GdVO_4$ رسم شده است (شکل ۲).



شکل ۲. نمودار بهینه سازی در صد $\frac{c}{a}$ برای YVO₄ (الف) و GdVO₄ (ب)

جدول ۱. ثابت‌های شبکه (بر حسب Å) برای YVO₄ و GdVO₄

ترکیبات	کار حاضر	تجربی	نظری (LDA)	نظری (GGA)
YVO ₄	a=b=۷/۲۲	۷/۱۲۲ (a)	۷/۰۵۱ (b), ۷/۰۷۲ (c)	۷/۱۷۹ (b), ۷/۲۱۸ (c)
	c=۶/۴۴۸	۶/۲۹۱ (a)	۶/۲۰۳ (b), ۶/۲۰۸ (c)	۶/۳۱۳ (b), ۶/۳۳۴ (c)
GdVO ₄	a=b=۷/۰۳۶	۷/۲۱۲ (d)	—	—
	c=۶/۴۳۹	۶/۳۴۶ (d)	—	—

(a): Ref [12]

(b): Ref[13]

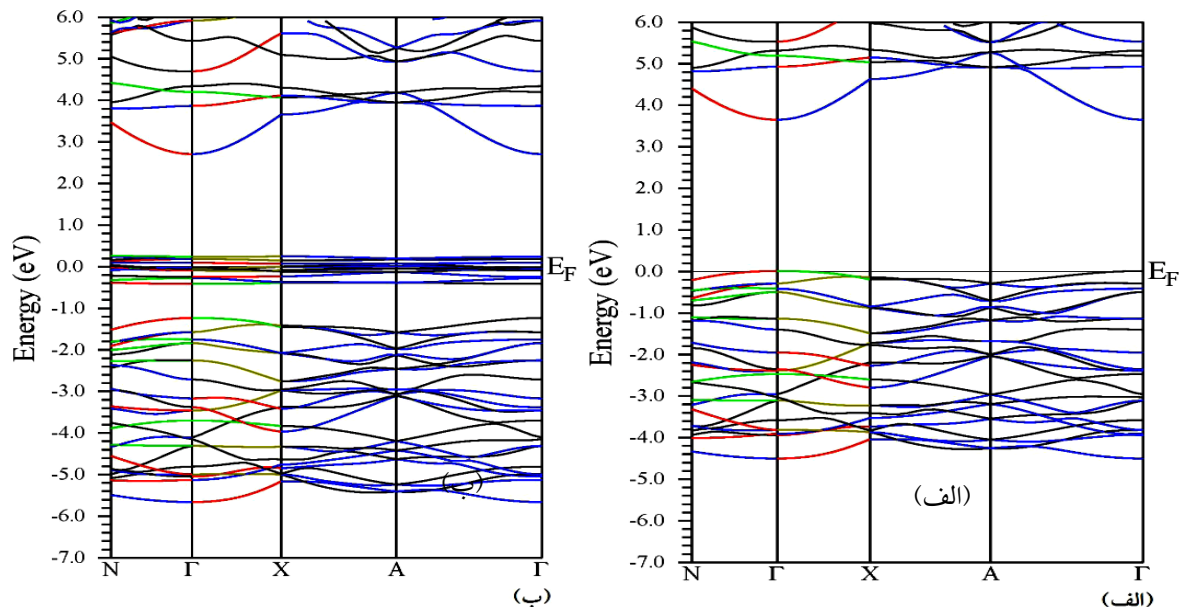
(c): Ref[14]

(d): Ref[15]

□

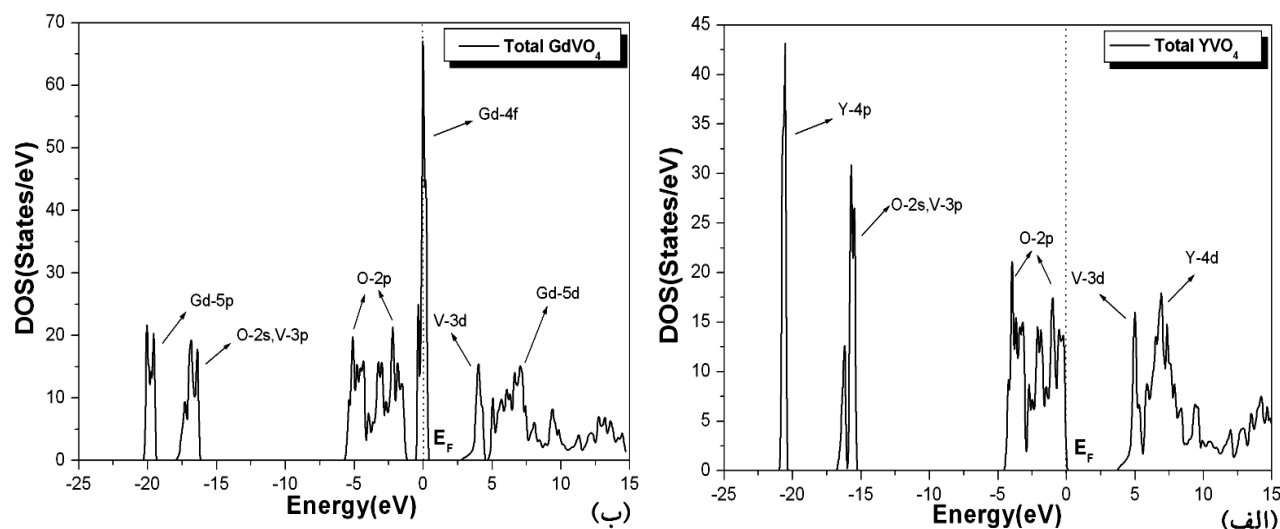
۲-۳. ساختار نواری و و چگالی حالت‌ها

ساختار نواری دو ترکیب YVO_4 و GdVO_4 در گستره انرژی -7eV تا 6eV نشان داده شده است (شکل ۳). خطی که از نقطه صفر انرژی رسم شده، بیانگر سطح انرژی فرمی است. همانطور که از شکل مشخص است ترکیب YVO_4 دارای گاف نواری مستقیم در راستای Γ و برابر با 3.64eV است که با نتایج تجربی دیگران که مقدار آن را 3.5eV گزارش داده‌اند، در توافق است [۱۶]. گاف نواری GdVO_4 غیر مستقیم و در راستای N به Γ و برابر با 2.44eV است.



شکل ۳. ساختار نواری (الف) YVO_4 و (ب) GdVO_4 .

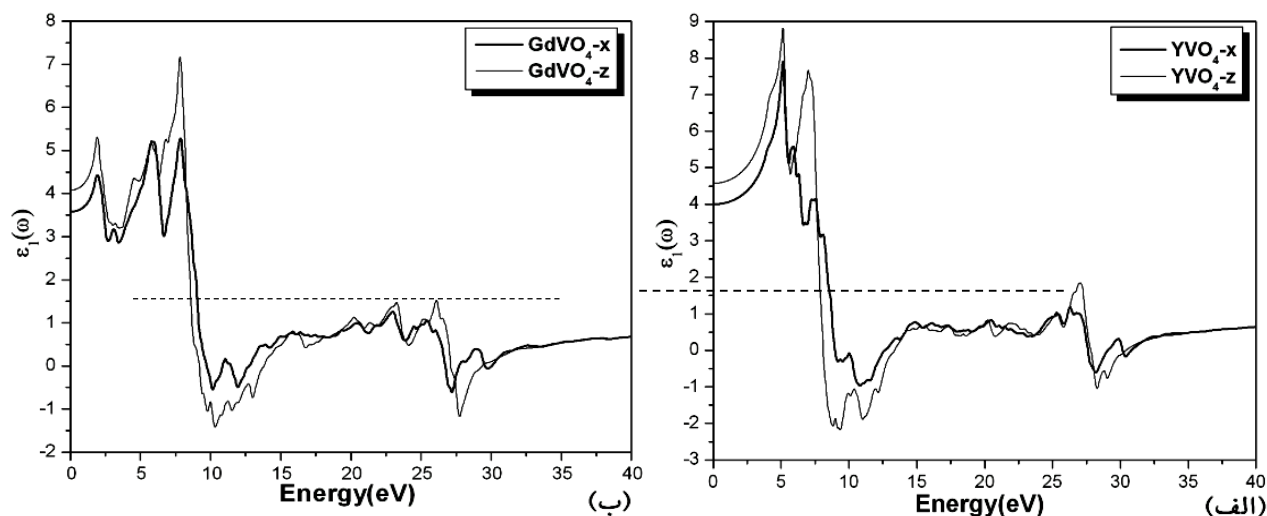
برای تعیین خصوصیت الکترونیکی ماده، بررسی چگالی حالت‌ها در اطراف انرژی فرمی ضروری است (شکل ۴). در این نمودارها مقیاس انرژی صفر، مکان تراز فرمی را نشان می‌دهد. انرژی‌های منفی زیر تراز فرمی، نوار ظرفیت و انرژی‌های مثبت بالای تراز فرمی، نوار رسانش را نشان می‌دهند. با توجه به شکل ۴ سهم عمده چگالی حالت‌ها در بالای نوار ظرفیت YVO_4 و GdVO_4 مربوط به اوربیتال $2p$ اتم O می‌باشد. در بالای تراز فرمی برای YVO_4 ، اوربیتال $3d$ مربوط به اتم V و $4d$ مربوط به اتم Y، چگالی حالت‌های نوار ظرفیت را تشکیل می‌دهند. برای GdVO_4 ، چگالی حالت‌ها در نوار رسانش مربوط به اوربیتال‌های $3d$ اتم V و $5d$ اتم Gd است. اگر از بیشینه مربوط به اوربیتال f اتم Gd صرف نظر کنیم سایر قله‌ها در دو ترکیب مشابه هستند. اما با جایگذاری Gd به جای Y شدت بعضی از قله‌های نمودار چگالی حالت‌ها کاهش می‌یابد.



شکل ۴. نمودار چگالی حالت‌های کل برای YVO_4 (الف) و GdVO_4 (ب)

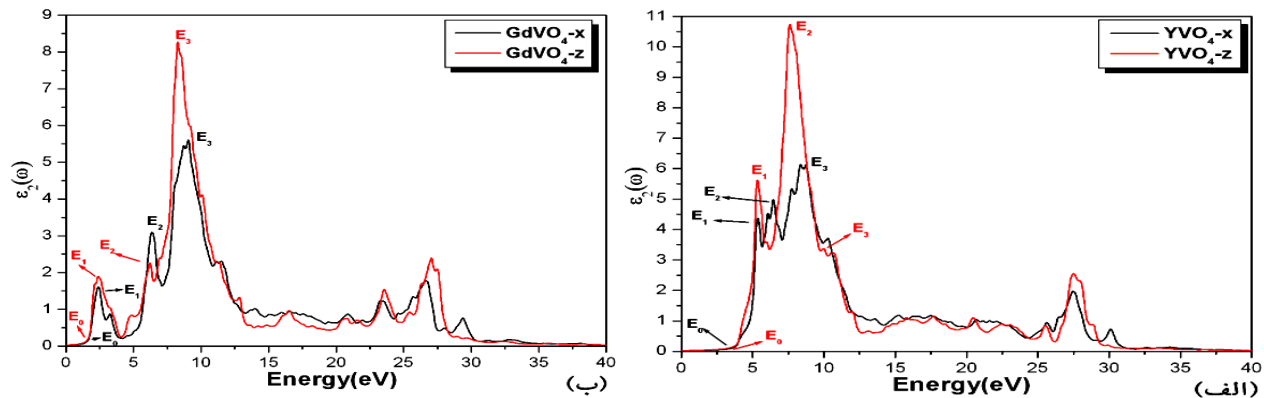
۳-۳. خواص اپتیکی

این خواص شامل تابع دی الکتریک، ضریب شکست، ضریب جذب، بازتابندگی و طیف اتلاف انرژی الکترون است که برای دو ترکیب GdVO_4 و YVO_4 بررسی شده است. تابع دی الکتریک یک تابع مختلط است. قسمت حقیقی تابع دی الکتریک برای دو ترکیب YVO_4 و GdVO_4 در دو راستای x و z نشان داده شده است (شکل ۵). مقدار تابع دی الکتریک حقیقی در انرژی صفر، ثابت دی الکتریک استاتیک را نشان می‌دهد. این مقدار برای YVO_4 ، در هر دو راستا، از مقدار آن برای GdVO_4 بزرگتر است. ویژگی جالبی که می‌توان از قسمت حقیقی تابع دی الکتریک استخراج کرد فرکانس پلاسمونی ω_p است که به عنوان فرکانسی است که قسمت حقیقی تابع دی الکتریک به صفر می‌رسد. به عبارت دیگر صفرهای تابع $\epsilon_1(\omega)$ معرف انرژی‌های برانگیختگی‌های پلاسمونی است.



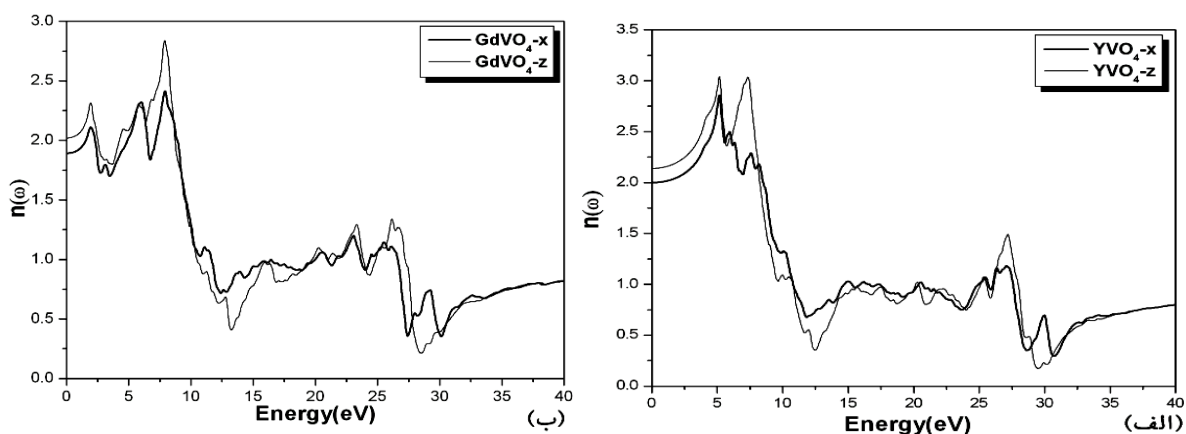
شکل ۵. قسمت حقیقی تابع دی الکتریک برای YVO_4 (الف) و GdVO_4 (ب)

از قسمت موهومی تابع دی الکتریک برای بررسی گذارهای بین نواری استفاده می شود (شکل ۶). مقدار E_0 در نمودار، بیانگر گاف اپتیکی است که این مقدار برای ترکیب YVO_4 به مقدار محاسبه شده ی گاف نواری بسیار نزدیک است. در ترکیب YVO_4 مقادیر E_1 ، E_2 و E_3 انرژی های لازم برای گذار از اوربیتال ۲p اتم O در بالای نوار ظرفیت به اوربیتال ۳d اتم V در پایین نوار رسانش می باشند. مقدار E_1 ، در ترکیب $GdVO_4$ مربوط به گذار از اوربیتال ۴f اتم Gd در بالای نوار ظرفیت به اوربیتال ۳d اتم V در پایین نوار رسانش و E_2 و E_3 ، مربوط به گذار از اوربیتال ۲p اتم O به اوربیتال ۳d اتم V می باشد.



شکل ۶. قسمت موهومی تابع دی الکتریک برای YVO_4 (الف) و $GdVO_4$ (ب)

نمودار ضریب شکست بر حسب انرژی فوتون فرودی برای دو ترکیب در دو راستای x و z نشان داده شده است (شکل ۷). این دو ترکیب در راستاهای مختلف، ضریب شکست متفاوت دارند و به همین دلیل ناهمسانگرد هستند و فقط در انرژی های بالاتر از ۳۴ eV خاصیت همسانگردی دارند. ضریب شکست در انرژی صفر را ضریب شکست استاتیکی می نامند که از مجذور تابع دی الکتریک بدست می آید. بیشینه ضریب شکست برای ترکیب YVO_4 ، در انرژی ۵/۱۳ eV، در راستای x برابر با ۲/۸۶ و در راستای z، ۳/۰۴ است و برای ترکیب $GdVO_4$ در انرژی ۷/۹، بیشترین ضریب شکست در راستای x، ۲/۴ و در راستای z، ۲/۸ می باشد. همچنین مقادیر n_e و n_o (به ترتیب ضریب شکست در جهت x و z) و مقادیر تجربی آن ها در چند طول موج در جدول ۲ آورده شده است.



شکل ۷. ضریب شکست بر حسب انرژی فوتون فرودی برای YVO_4 (الف) و $GdVO_4$ (ب)

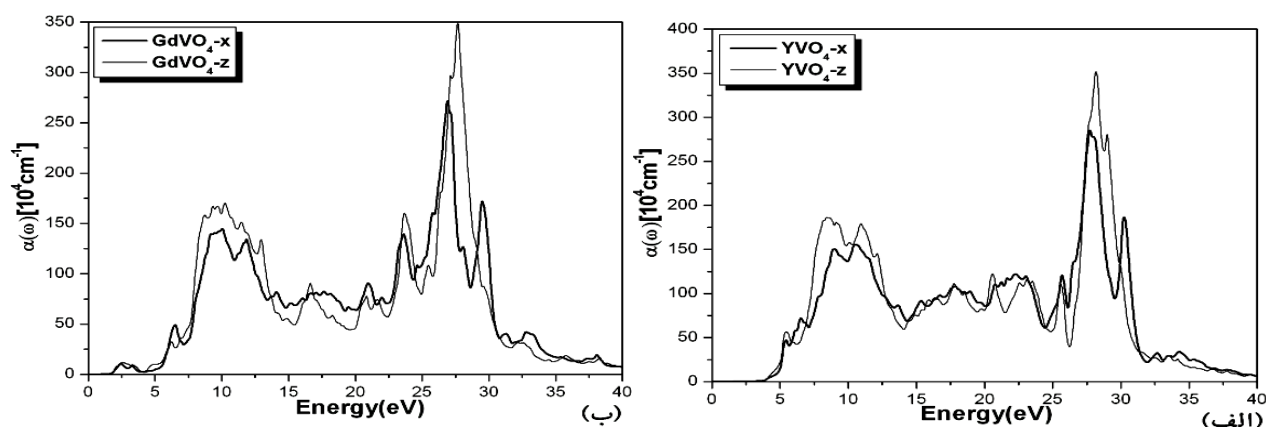
جدول ۲. پاشندگی بدست آمده برای YVO_4 و GdVO_4

ترکیبات	λ (μm)	n_0 کار حاضر	n_0 تجربی	n_e کار حاضر	n_e تجربی
YVO_4	۰/۵۳۲	۲/۰۷۶	۲/۰۲۱ (a)	۲/۲۵۶	۲/۲۳ (a)
	۰/۸۰۸	۲/۰۲۹	۱/۹۷ (a)	۲/۱۷	۲/۱۸۶ (a)
	۱/۰۶۴	۲/۰۱۳	۱/۹۵۷ (a)	۲/۱۵۴	۲/۱۶۵ (a)
GdVO_4	۰/۵۳۲	۱/۹۷۳	۲/۰۳۸ (b)	۲/۱۱۸	۲/۲۹۲ (b)
	۰/۸۰۸	۱/۹۹۶	۱/۹۹۷ (b)	۲/۱۵۰	۲/۲۱۹ (b)
	۱/۰۶۴	۱/۹۸۵	۱/۹۸۵ (b)	۲/۰۸	۲/۱۹۱ (b)

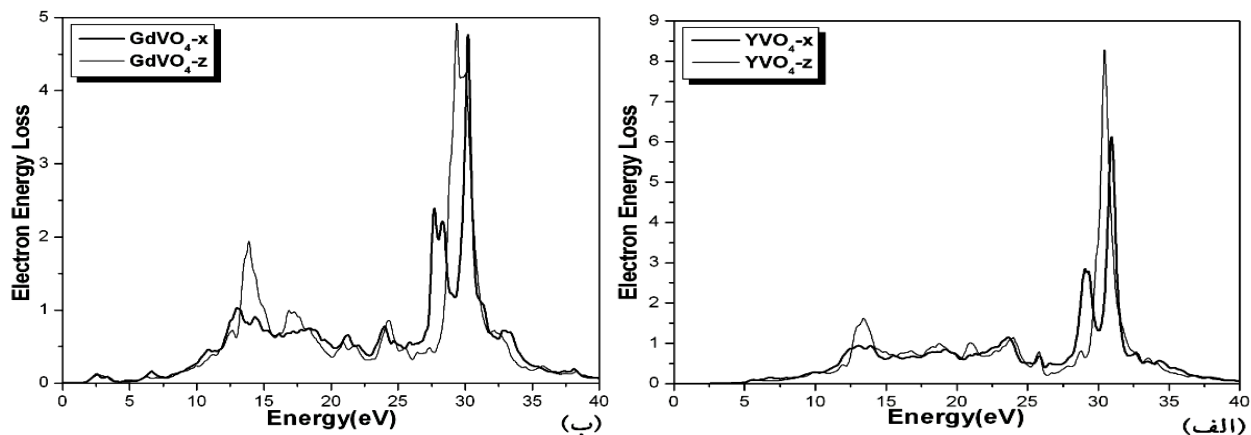
(a): Ref[17]

(b): Ref[9]

نمودار جذب بر حسب انرژی برای دو ترکیب YVO_4 و GdVO_4 رسم شده است (شکل ۸). فرایند جذب بعد از محدوده گاف نواری آغاز می‌شود. اختلاف بین دو منحنی در راستای x و z، نشان دهنده ناهمسانگردی دو ترکیب است. در هر دو ترکیب بیشینه جذب در راستای z بیشتر از x است. قله های جذب در انرژی های ۲۶ eV تا ۲۸ eV قرار دارند.

شکل ۸. تغییرات جذب اپتیکی بر حسب انرژی برای YVO_4 (الف) و GdVO_4 (ب)

نمودار بازتابندگی برای دو ترکیب YVO_4 و GdVO_4 نشان داده شده است (شکل ۹). همانطور که از شکل مشخص است تغییرات بازتابندگی بر حسب انرژی در دو ترکیب در دو راستای زیاد است. کمینه‌های نمودار بازتابندگی با گذارهای بین نواری در ارتباط هستند. با توجه به شکل برای ترکیب YVO_4 بیشترین بازتاب در راستای x و z در انرژی های ۲۹/۴ eV و ۲۸/۴ eV اتفاق می‌افتد که به ترتیب برابر با ۰/۶۱ و ۰/۳۹ است. بیشترین بازتاب برای ترکیب GdVO_4 در راستای x و z، به ترتیب ۰/۵۷ و ۰/۳۹ و در انرژی های ۲۸/۴ eV و ۲۷/۳ eV قرار دارند.



شکل ۱۰. طیف اتلاف انرژی الکترون برای YVO_4 (الف) و $GdVO_4$ (ب)

۴. نتیجه گیری

خواص الکترونی و اپتیکی ترکیبات $GdVO_4$ و YVO_4 با تقریب GGA بررسی شده است. پارامترهای شبکه محاسبه شده در توافق خوبی با نتایج تجربی است. در دو ترکیب دو نوع پیوند متفاوت وجود دارد. پیوند بین V و O در دو ترکیب از نوع کوالانسی است. پیوند بین Y و O در YVO_4 و پیوند بین Gd و O در $GdVO_4$ یونی است. مقدار گاف نواری در دو ترکیب YVO_4 و $GdVO_4$ به ترتیب 3.64 eV و 2.44 eV محاسبه شده است. ساختار الکترونیکی نشان می دهد که نوار رسانش در ترکیب YVO_4 با حالت های $V-3d$ و $Y-4d$ و در ترکیب $GdVO_4$ با حالت های $V-3d$ و $Gd-5d$ اشغال شده است. ثابت های دی الکتریک در دو ترکیب نشان می دهد که جانشینی Gd در ترکیب باعث کاهش مقادیر ثابت دی الکتریک می شود. نمودارهای ضریب شکست، جذب و بازتابندگی، ناهمسانگردی اپتیکی دو ترکیب را نشان می دهند.

۵. مراجع

- [1] T. Jensen, V.G. Ostroumov, J.P. Meyn, A.I. Zagumennyi and I.A. Shcherbakov, *Appl. Phys. B: Laser Opt.*, 58 (1994) 373.
- [2] C.H. Huang, G. Zhang, Y. Wei, L.X. Huang, H.Y. Zhu, and X.J. Huang, *Optik*, 121 (2010) 595.
- [3] P.P. Yaney and L.G. Deshazer, *J. Opt. Soc. Am.*, 66 (1976) 1405.
- [4] M. Bass, *IEEE J. Quantum Electron.*, 11 (1975) 938.
- [5] C.H. Huang, J.C. Chen, and C. Hu, *J. Cryst. Growth.*, 211 (2000) 237.
- [6] W. Ryba-Romanowski, *Cryst. Res. Technol.*, 38 (2003) 225.
- [7] K. Yonezawa, Y. Kozawa, and S. Sato, *Opt. Lett.*, 31 (2006) 2151.
- [8] http://www.rp-photonics.com/vanadate_lasers.
- [9] <http://www.crysbases.com/Laser-crystals/Nd:GdVO4>.
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *Institute of Materials Chemistry, TU Vienna*, (2011).
- [11] S.Saha and T. P. Sinha, *Phys.Rev.*, B 62 (2000) 8828.
- [12] X. Wang, I. Loa, K. Syassen, M. Hanfland, and B. Ferrand, *Phys. Rev.*, B 10 (2004) 064109.
- [13] J. Zhang, J. Wang, H. Zhang, Ch. Wang, H. Cong, and L. Deng, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 023576.
- [14] F. J. Manjon, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, A. H. Romero, D. Errandonea, and K. Syassen, *Phys.Rev.* B 81 (2010) 075202.

- [15] Joint Committee on Power Dittaction Standards (JCPDS) No. 17-0260.
- [16] Haiyan xu, Hao W. Preparation and photo catalytic properties of YVO₄ nano pqwders. *Juornal of hazardous materials*, 144 (2007) 82.
- [17] [http://www.redoptronics.com/Nd-YVO₄ crystal](http://www.redoptronics.com/Nd-YVO4_crystal)