

# بررسی ویژگی‌های ساختاری و الکترونی ترکیب‌های $CuSbX_2$ ( $X=Se,S,Te$ ) و $AgGaX_2$ ( $X=Se,S,Te$ ) با استفاده از نظریه تابعی چگالی

حمداالله صالحی\*<sup>+</sup>، الهام گردانین، روح الله زارع حسن آباد

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

**چکیده:** در این مطالعه ویژگی‌های ساختاری از جمله ثابت‌های شبکه، مدول حجمی و الکترونی ترکیب‌های  $CuSbX_2$  ( $X=S,Se,Te$ ) و  $AgGaX_2$  ( $X=S,Se,Te$ ) در حالت انبوه در چارچوب نظریه تابعی چگالی و روش موج‌های تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) با استفاده از نرم‌افزار Wien2k محاسبه شده است. هم‌چنین برای بررسی ویژگی‌های الکترونی این ترکیب‌ها، چگالی حالت‌های کل، ساختار نواری، چگالی حالت‌های جزئی و چگالی ابر الکترونی رسم شده‌اند. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که هر سه ترکیب نیم‌رسانا دارای گاف مستقیم در نقطه  $\Gamma$  می‌باشد. با توجه به چگالی ابر الکترونی و چگونگی توزیع ابر الکترونی در اطراف اتم‌ها، نشان می‌دهد که پیوند بین اتم‌ها در ترکیب‌های  $CuSbX_2$  ( $X=S,Se,Te$ ) و  $AgGaX_2$  ( $X=S,Se,Te$ ) کووالانسی است. هم‌چنین با استفاده از منحنی‌های چگالی حالت‌ها، چگونگی هم‌پوشانی اربیتال‌ها بیان شده‌اند. از سویی با رسم نمودار ساختار نواری ترکیب‌ها با تقریب‌های گوناگون برای انرژی تبادل - همبستگی، میزان و دقت گاف‌های نواری ترکیب‌ها مشخص شده است که نتیجه‌های به دست آمده با دیگر نتیجه‌های تجربی موجود سازگار می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** کلکوپریت؛ کلکوژنید؛ ویژگی‌های ساختاری؛ ویژگی‌های الکترونی؛ نظریه تابعی چگالی.

**KEYWORDS:** Chalcopyrite; Chalcogenide; Electronic properties; Structural properties; DFT.

## مقدمه

از سویی ترکیب‌های I-III-IV<sub>2</sub> برای تشکیل پیوندگاه (p-n) با ترکیب‌های II-VI مناسب هستند زیرا ساختار آن‌ها به یکدیگر نزدیک می‌باشد که آن‌ها را برای تولید سلول‌های خورشیدی مناسب می‌کند. اولین مطالعه‌ها در مورد ساختار نواری نیم‌رساناهای بیان شده در میانه‌های سال ۱۹۵۰ میلادی صورت گرفته است [۱،۲]. ترکیب‌های  $CuSbX_2$  ( $X=S,Se,Te$ ) دارای ویژگی‌های ترموالکتریکی هستند که برای بسیاری از کاربردها مانند یخچال‌های کوچک و مولدهای ترموالکتریکی در سال‌های اخیر

بررسی ویژگی‌های نیم‌رساناها به دلیل کاربرد فراوان آن‌ها در فناوری یکی از مباحث‌های مهم می‌باشد. تاکنون مطالعه‌های بسیاری چه به صورت تجربی و چه محاسباتی در مورد نیم‌رساناهای گوناگون مانند III-V انجام شده اما در مورد نیم‌رساناهای کلکوپریت I-III-VI<sub>2</sub> مطالعه‌ی چندانی به شکل محاسباتی صورت نگرفته است. برخی از این مواد کاربردهای ولتانوری دارند و در تهیه سلول‌های خورشیدی نقش بازی می‌کنند و هم‌چنین به دلیل ویژگی‌های نوری و الکترونی ویژه‌شان مورد توجه قرار گرفته‌اند.

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: salehi\_h@scu.ac.ir

یک الکترون ولت می‌باشد. کلکوژنیدهای نیم‌رسانای سه‌تایی  $CuSbX_2$  ( $X=Se, S, Te$ ) به روش همجوشی مستقیم سنتز و ویژگی‌های ساختاری آن‌ها در حالت پودری و لایه نازک به‌وسیله‌ی پراش پرتو x مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۲]. در این پژوهش برای بررسی ویژگی‌های الکترونی از تقریب‌های LDA، GGA، انگل - وسکو و پتانسیل تبدالی بکه - جانسون استفاده شده است.

## بخش نظری

### توصیف روش محاسباتی

برای انجام محاسباتی از کد Wien2k [۱۳] که بر مبنای نظریه‌ی تابعی چگالی استوار می‌باشد، استفاده شده و برای حل معادله‌های کوهن - شم حاکم بر مسئله، روش امواج تخت بهبودیافته‌ی خطی با پتانسیل کامل به کار رفته است. همچنین برای محاسبه‌ی ویژگی‌های ساختاری هر سه ترکیب  $AgGaX_2$  ( $X=S, Se, Te$ ) در حالت انبوهه از تقریب‌های GGA(PBE)، GGA(WC) [۱۴] و LDA<sup>(۴)</sup> [۱۵] استفاده شده است. در محاسبه‌ی حالت انبوهه هر سه ترکیب، با استفاده از همگرایی انرژی پارامتر  $RK_{max}$  برابر با ۸ پارامتر عامل ترکیب برابر با ۰.۲ و دقت همگرایی برابر با ۰.۰۰۰۱ در نظر گرفته شده است. میزان انرژی جداسازی بادر نظر گرفتن میزان بار خارج کره‌های مافین - تین برابر با ۷- ریدبرگ قرار داده شده است و در نظر گرفتن اثر اسپین در محاسبه‌ی تغییر در نتیجه‌ها به دست نیامد. همچنین در ترکیب‌ها  $CuSbX_2$  ( $X=Se, S, Te$ ) میزان انرژی جداسازی ۸- ریدبرگ در نظر گرفته شد. محاسبه‌های خودسازگار بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار با تعیین دقت همگرایی انرژی ۰.۰۰۰۱ ریدبرگ، بار ۰.۰۰۱ و نیرو ۱ mRy/bohr انجام شده‌اند.

### بهینه‌سازی پارامترهای محاسباتی

با استفاده از معادله‌ی مورناگون نمودار انرژی بر حسب حجم به ازای k-های گوناگون رسم و مقدار k برای هر سه ترکیب  $AgGaX_2$  ( $X=S, Se, Te$ ) با تقریب GGA، شبکه‌ی  $7 \times 7 \times 7$  معادل با ۴۰۰ نقطه‌ی کاهش ناپذیر به دست آمد. در مورد ترکیب‌های  $CuSbX_2$  ( $X=Se, S, Te$ ) نیز از روی نمودار تغییرات انرژی بر حسب k-point مقدار ۸۰۰ به عنوان تعداد نقطه‌ی بهینه k به دست آمد که این مقادیر با تقریب‌های گوناگون در جدول ۱ آورده شده است.

مورد توجه قرار گرفته‌اند. این دسته از ترکیب‌ها در ساختار ارتورومبیک لایه‌ای متبلور می‌شوند و بعضی از آن‌ها دارای گاف نواری باریک هستند. ساختارهای کلکوپریت  $AgGaX_2$  ( $X=S, Se, Te$ ) به دلیل ویژگی‌های اپتیکی غیرخطی و فوتونیک کاربردی دارند و از این ترکیب‌ها در تولید لیزرهای فروسرخ به طور گسترده استفاده شده است [۳، ۴]. از جمله ترکیب‌ها  $AgGaX_2$  ( $X=S, Se, Te$ ) تایوگلیت نقره<sup>(۱)</sup> است که به دلیل ثابت‌های اپتیکی بزرگ، گسیل بالا در محدوده فروسرخ، آستانه صدمه دیدگی بالا، ثابت جذب و پراکندگی اپتیکی بالا، از آن در سامانه‌های فروسرخ استفاده می‌شود [۴]. این ماده دارای گاف اپتیکی ۲.۷۵ الکترون ولت و گاف نواری ۲.۵۱ الکترون ولت می‌باشد که در فشار صفر تا ۵ گیگاپاسکال دارای فاز کلکوپریت و در فشار ۱۵ تا ۲۵ گیگاپاسکال فاز ارتورومبیک دیده می‌شود [۵-۷]. همچنین در سال ۲۰۰۴ میلادی ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی این سه ترکیب با استفاده از نرم افزار CASTEP محاسبه شده است [۸، ۹]. از ترکیب‌های  $CuSbX_2$  ( $X=S, Se, Te$ ) نیز در سلول‌های خورشیدی و آشکارسازهای فروسرخ استفاده می‌شود. برخی از ترکیب‌های  $CuSbX_2$  ( $X=S, Se, Te$ ) نیم‌رسانا هستند و دارای خاصیت ترموالکتریکی می‌باشند. ویژگی‌های تجربی و نظری این ترکیب‌ها به صورت محدود مطالعه شده است که از میان ترکیب‌های بالا  $CuSbTe_2$  فلز و  $CuSb_2$  ( $X=Se, S$ ) نیم‌رسانا می‌باشند. مطالعه - های نظری انجام گرفته روی این ترکیب‌ها به جز ترکیب  $CuSbS_2$  محدود می‌باشد. ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و نوری ترکیب  $CuSbS_2$  و  $CuBiS_2$  با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی و بسته محاسباتی Vasp توسط موش کوماربا با تقریب‌های HSE<sup>(۲)</sup> و GGA(PBE)<sup>(۳)</sup> مورد بررسی قرار گرفته است و این ترکیب‌ها دارای گاف نواری غیرمستقیم ۱.۵، ۱.۷- eV هستند [۱۰]. گاف نواری برای  $CuSbS_2$  برابر ۰.۷۲ eV و  $CuBiS_2$  برابر ۱.۵۸ eV گزارش شده است که با نتیجه‌های تجربی و نظری موجود همخوانی دارد [۱۰]. در میان این ترکیب‌ها،  $CuSbSe_2$  تنها دارای فاز ارتورومبیک با گروه فضایی pnma62 است. ساختار الکترونی و نوری ترکیب‌ها  $CuSbS_2$  با استفاده از کد محاسباتی Vasp و تقریب‌های GGA(PBE) و HSE06 مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۰، ۱۱]. کلکوژنیدها جاذب نور بوده و تهیه آن‌ها ارزان است. همچنین گاف انرژی این دسته از مواد کوچک و از مرتبه

(۱) Silver thiogallate

(۲) Heyd-Scuseria-Ernzerhof

(۳) Generalized Gradient Approximation (GGA)

(۴) Local Density Approximation (LDA)

جدول ۱- مقادارهای بهینه شده k برای همه ترکیب‌ها با استفاده از تقریب‌های گوناگون.

ترکیب	CuSbS <sub>2</sub>		CuSbSe <sub>2</sub>		CuSbTe <sub>2</sub>		AgGaX <sub>2</sub> (X=S,Se,Te)		
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	WC	LDA	GGA
k-point	۱۱۰۰	۸۵۰	۱۰۰۰	۸۰۰	۱۲۰۰	۸۰۰	۲۵۰	۲۵۰	۲۵۰

جدول ۲- مقدار بهینه RK<sub>max</sub> برای همه ترکیب‌ها با استفاده از تقریب‌های گوناگون.

ترکیب	CuSbS <sub>2</sub>		CuSbSe <sub>2</sub>		CuSbTe <sub>2</sub>		AgGaX <sub>2</sub> (X=S,Se,Te)		
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	WC	LDA	GGA
Rk <sub>max</sub>	۱۰	۸	۹٫۵	۸	۹	۷٫۵	۸	۷٫۵	۷٫۵

نسبت به تقریب‌های LDA، GGA-WC و PBEsol از لحاظ انرژی پایدارترین ساختار را برای ترکیب CuSbSe<sub>2</sub> پیش‌بینی می‌نماید. در مورد ترکیب‌های CuSbS<sub>2</sub>، CuSbSe<sub>2</sub> و CuSbTe<sub>2</sub> دیده می‌شود ثابت‌های شبکه به دست آمده با تقریب GGA+U (U=۶٫۵eV) همخوانی و سازگاری بهتری با نتیجه‌های تجربی دارد. بنابراین در ادامه نیز نتیجه‌های به دست آمده از ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی با تقریب GGA+U محاسبه و نشان داده می‌شود.

### ب: ویژگی‌های الکترونی ترکیب‌های AgGaX<sub>2</sub>(X=S, Se, Te) و CuSbX<sub>2</sub>(X=S, Se, Te)

در مورد ترکیب‌های AgGaX<sub>2</sub>(X=S, Se, Te) برای انجام همه‌ی محاسبات نخست با واهلش هر سه ساختار، نیروها به کم‌تر از ۲ mRy/bohr کاهش داده شده‌اند و در همه‌ی ترکیب‌ها، پس از واهلش؛ طول پیوندها کاهش یافته‌اند که در جدول ۵ آورده شده‌اند. به طور معمول نیروها را به زیر مقدار یک تا دو میلی ریذبرگ بر بوهر کاهش می‌دهند و در این پژوهش به دلیل سنگین بودن محاسبات مقدار ۲ انتخاب شده است.

در این پژوهش برای محاسبه‌ی گاف انرژی در هر سه ترکیب AgGaX<sub>2</sub>(X=S, Se, Te) از تقریب‌های GGA، EV<sup>(۱)</sup> و MBJ<sup>(۲)</sup> استفاده شده است. نمودارهای ساختار نواری، چگالی حالت‌های کل با تقریب‌های گوناگون محاسبه، اما برای نمونه، نمودار به دست آمده از تقریب MBJ در بازه انرژی ۴- تا ۶ الکترون ولت در شکل ۱ و چگالی حالت‌های جزئی با استفاده از تقریب MBJ در بازه انرژی ۷- تا ۹ الکترون ولت در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. در این‌جا سطح انرژی فرمی در مبدأ (معادل با انرژی صفر)

باتوجه به نمودارهای انرژی بر حسب RK<sub>max</sub> مقادارهای بهینه‌ی آن با استفاده از تقریب‌های گوناگون محاسبه و در جدول ۲ آورده شده‌اند.

### نتیجه‌ها و بحث

#### الف: ویژگی‌های ساختاری ترکیب‌های AgGaX<sub>2</sub>(X=S, Se, Te) و CuSbX<sub>2</sub>(X=S, Se, Te)

بلورهای AgGaX<sub>2</sub>(X=S, Se, Te) دارای ساختار تتراگونال با گروه فضایی ۱۴۲d می‌باشد و شبیه به دو ساختار بلند روی می‌باشند که در راستای محور z روی هم قرار گرفته‌اند و طول پیوندها در این ساختارها یکسان نیستند. همچنین ترکیب‌های CuSbX<sub>2</sub>(X=S, Se, Te) که دارای گروه فضایی pnma62 بوده، فازهای دیگری ندارند در نتیجه فاقد فاز هستند. با رسم منحنی انرژی بر حسب c/a و با استفاده از تقریب‌های گوناگون برای انرژی تبادل - همبستگی، مقدار ثابت‌های شبکه، محاسبه شده‌اند. مقادارهای ثابت شبکه و مدول حجمی و مشتق آن برای هر سه ترکیب با تقریب‌های گوناگون همراه با نتیجه‌های دیگران در جدول ۳ آورده شده‌اند. طبق نتیجه‌های به دست آمده برای ترکیب‌های AgGaX<sub>2</sub> ثابت شبکه با تقریب GGA برای هر سه ترکیب به مقدار تجربی نزدیک‌تر است و مقدار مدول حجمی با استفاد از تقریب WC اختلاف کم‌تری با نتیجه‌های تجربی دارد. در مورد ترکیب‌های CuSbX<sub>2</sub>(X=Se,S,Te) نیز نتیجه‌های به دست آمده برای ثابت‌های شبکه و دیگر پارامترهای ساختاری با داده‌های موجود مقایسه و در جدول ۴ آورده شده‌اند. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از پارامترهای ساختاری ترکیب CuSbSe<sub>2</sub> دیده می‌شود مانند ترکیب AgGaX<sub>2</sub>، تقریب GGA

(۱) Engel-Vosko (EV)

(۲) Modified Becke-Johnson exchange potential (MBJ)

جدول ۳- ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق آن برای ترکیب‌های  $\text{AgGaX}_2$  (X=S, Se, Te) و مقایسه با نتیجه‌های دیگران.

ترکیب $\text{AgGaS}_2$					
تقریب	LDA	GGA	WC	کار دیگران	کار تجربی
a=b(Å)	۵,۶۴۰	۵,۶۷۸	۵,۶۶۳	۵,۷۷[۱۸], ۵,۵۸۷[۱۷]	۵,۷۵۵[۱۶]
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۱,۹۹	۱,۳۴	۱,۶	۲,۹۲, ۰,۲۶	---
C(Å)	۱۰,۷۳۴	۱۰,۵۸۷	۱۰,۶۴۷	۱۰,۵۸[۱۸], ۱۰,۴۰[۱۶]	۱۰,۲۸۷[۱۶]
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۴,۴۳	۳,۰	۳,۳۶	۱,۱۱, ۲,۸۳	---
B(GPa)	۹۸,۶۵	۱۰۰,۰۴	۱۰۰	۶۰,۸[۱۹], ۸۱,۲۳[۱۹]	۶۶,۸ [۱۶] ۷۷,۶[۱۶]
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۲۷,۱۳	۲۸,۸۷	۲۸,۸۷	۴,۷, ۲۱,۶	---
$\bar{B}$	۵,۹۳	۴,۹۵	۵	۴,۷[۱۶], ۴,۷۴[۱۶]	۴[۱۶]
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۴۸,۲۵	۷۵,۲۳	۲۵	۴	---
تراکم پذیری $\text{K(GPa)}^{-1}$	۰,۱۷	۰,۲۰	۰,۲	---	---
ترکیب $\text{AgGaSe}_2$					
تقریب	LDA	GGA	WC	کار دیگران	کار تجربی [۱۹]
a=b(Å)	۵,۸۷۸	۵,۹۱۵	۵,۸۹۵	۶,۰۵[۱۹], ۵,۸۴[۱۶]	۵,۹۹۲
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۲,۰۲	۱,۲۸	۱,۶۲	۲,۵۷, ۰,۹۷	---
C(Å)	۱۱,۳۱۳	۱۱,۱۷۲	۱۱,۳۴۶	۱۱,۲۱[۱۹], ۱۱,۰۲[۱۶]	۱۰,۸۸۶
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۳,۹	۲,۶۳	۴,۲۲	۱,۲۵, ۲,۹۸	---
B(GPa)	۱۰۰,۰۲	۱۰۰	۱۰۰	۵۰,۷[۱۹], ۶,۶۲[۱۶]	۶۳,۸
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۳۵,۰۲	۳۵	۳۵	۱,۲۹, ۲۰,۵۳	---
$\bar{B}$	۵,۰۹	۵	۵	۵,۰۲[۱۹], ۴,۷[۱۶]	۴
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۲۷,۲۵	۲۵	۲۵	۱۷,۵, ۲۵,۵	---
تراکم پذیری $\text{K(GPa)}^{-1}$	۰,۱۹۶	۰,۲	۰,۲	---	---
ترکیب $\text{AgGaTe}_2$					
تقریب	LDA	GGA	WC	کار دیگران [۲۱]	کار تجربی [۲۰]
a=b(Å)	۶,۱۳۸	۶,۲۷۲	۶,۲۵۴	۶,۲۸۸	۶,۲۸۰
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰,۲۳	۰,۱۳	۰,۵۴	۰,۱۳	---
C(Å)	۱۱,۶۶۹	۱۱,۹۲۵	۱۲,۰۳۷	۱۱,۹۴۹	۱۱,۹۴۰
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰,۲۳	۰,۰۹۶	۰,۷۶	۰,۰۷۵	---
B(GPa)	۹۹,۳۹	۹۹,۹۹	۹۹,۹۹	---	۷۶,۶
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۲۲,۷۹	۲۳,۳۹	۲۳,۳۹	---	---
$\bar{B}$	۱,۹۱	۵,۸۳	۵	---	---
تراکم پذیری $\text{K(GPa)}^{-1}$	۰,۵۲	۰,۱۷	۰,۲	---	---

جدول ۴- ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق آن برای ترکیب‌های  $CuSbX_2$  ( $X = S, Se, Te$ ) و مقایسه با نتیجه‌های دیگران.

ترکیب $CuSbSe_2$						
تقریب	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$B_0$ (GPa)	$B'$	$K$ (GPa) <sup>-1</sup>
GGA(PBE)	۶۴۴	۳۹۵۴	۱۵۴۲	۵۹٫۷۱	۵	۰٫۱۷۶
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰٫۰۰۶۲	۰٫۰۰۱	۰٫۰۰۵	-	-	-
GGA+U	۶۴۳	۳۹۶	۱۵۳۹	۵۷٫۶۰	۵	۰٫۱۷۳
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰٫۰۰۴۶	۰٫۰۰۲	۰٫۰۰۳	-	-	-
GGAmbJ	۶۴۴	۳۹۸	۱۵۴۲	۵۹٫۷۱	۵	۰٫۱۶۷
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰٫۰۰۶۲	۰٫۰۰۷	۰٫۰۰۶	-	-	-
GGAmbJ+U	۶۴۳	۳۹۶	۱۵۳۹	۵۷٫۶۰	۵	۰٫۱۷۳
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰٫۰۰۴۶	۰٫۰۰۲	۰٫۰۰۳	-	-	-
LSDA	۶۲۸	۳۹۳	۱۴۷۵	۷۵٫۴۱	۵	۰٫۱۳۲
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۱٫۸۷	۰٫۰۰۵	۳٫۷۷	-	-	-
PBEsol	۶۲۹	۳۹۹	۱۴۹۲	۷۰٫۲۳	۴٫۶۵	۰٫۱۴
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۱٫۷۱	۰٫۰۱	۰٫۰۲۱	-	-	-
GGA(WC)	۶۲۳	۳۹۶	۱۴۹۱	۷۰٫۰۹	۴٫۱۴	۰٫۱۴۲
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰٫۰۲	۰٫۰۰۲	۰٫۰۲	-	-	-
Hybrid	۶۳۵	۳۹۷	۱۵۲۲	۵۹٫۶۵	۳٫۳۱	۰٫۱۶۷
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰٫۰۷۸	۰٫۰۰۵	۰٫۰۰۷	-	-	-
EECE	۶۳۳	۳۹۰	۱۵۲۱	۷۶٫۷۲	۵٫۶۹	۰٫۰۰۹۳
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۱٫۰۹	۱٫۰۲	۰٫۱۷	-	-	-
[۱۲] کار تجربی	۶۴۰	۳۹۵	۱۵۳۳	-	-	-
ترکیب $CuSbS_2$						
تقریب	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$B_0$ (GPa)	$B'$	$K$ (GPa) <sup>-1</sup>
GGA(PBE)	۵۹۷	۳۷۵	۱۴۵۳	۸۷٫۸	۵٫۰۰	۰٫۱۱۳
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰٫۰۰۶	۰٫۰۱۰	۰٫۰۰۲	-	-	-
GGA+U	۶۱۰۴	۳۷۳	۱۴۴۳	۸۹٫۷	۵٫۲۲	۰٫۱۱۲
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰٫۰۰۴	۰٫۰۱۵	۰٫۰۰۴	-	-	-
GGAmbJ	۶۱۰۶	۳۷۴	۱۴۵۲	۸۹٫۸	۵٫۳۴	۰٫۱۱۱
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰٫۰۰۸	۰٫۰۱۳	۰٫۰۰۲	-	-	-
LSDA	۵۹۳	۳۷۷	۱۴۴۵	۹۲٫۹۳	۵٫۰۰	۰٫۱۰۷
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰٫۰۱۳	۰٫۰۰۵	۰٫۰۰۲	-	-	-
مقدار تجربی [۱۲]	۶۱۰	۳۷۹	۱۴۴۹	-	-	-

جدول ۴- ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق آن برای ترکیب‌های  $CuSbX_2$  ( $X = S, Se, Te$ ) و مقایسه با نتیجه‌های دیگران. (ادامه)

ترکیب $CuSbTe_2$						
تقریب	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$B_0$ (GPa)	B'	$K$ (GPa) <sup>-1</sup>
GGA(PBE)	۹,۲۴	۳,۶۵	۲۰,۲۴	۷۴,۱۱	۵,۰۰	۰,۰۱۳۴
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰,۰۲۵	۰,۰۲۱	۰,۰۰۳	-	-	-
GGA+U	۹,۴۵	۳,۷۴	۲۰,۱۹	۷۷,۱۵	۵,۱۲	۰,۰۱۲۹
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰,۰۰۳	۰,۰۰۲	۰,۰۰۱	-	-	-
GGAmBJ	۹,۳۶	۳,۷۷	۲۰,۲۷	۷۷,۲۳	۵,۴۳	۰,۰۱۲۹
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰,۰۱۲	۰,۰۱۰	۰,۰۰۵	-	-	-
LSDA	۹,۱۸	۳,۶۶	۲۰,۲۰	۸۱,۴۲	۵,۳۱	۰,۰۱۲۲
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰,۰۳۱۶	۰,۰۱۸	۰,۰۰۱	-	-	-
مقدار تجربی [۱۲]	۹,۴۸	۳,۷۳	۲۰,۱۷	-	-	-

جدول ۵ - طول پیوندها قبل و بعد از واهلش برای ترکیب‌های  $AgGaX_2$  ( $X=S, Se, Te$ )

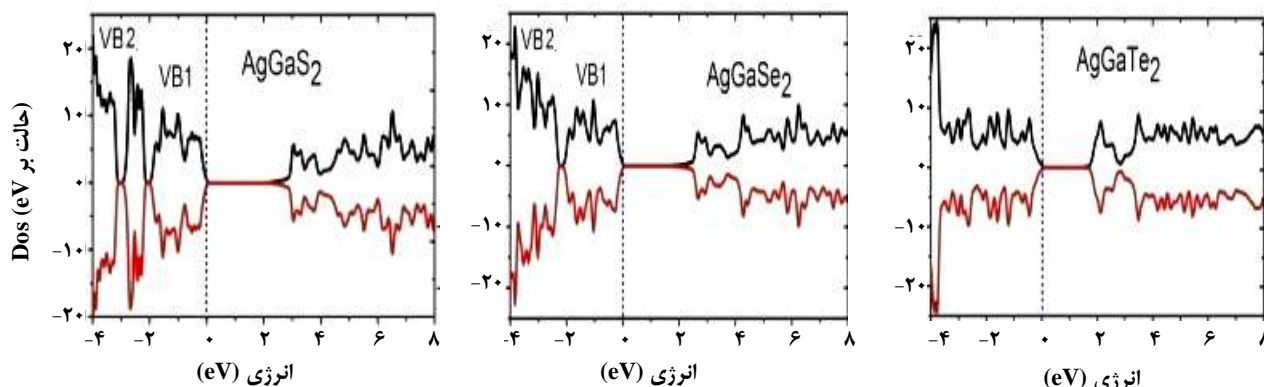
	$AgGaSe_2$	
	Ag-Se	Ga-Se
قبل از واهلش	۴,۹۱۹	۴,۵۹۵
بعد از واهلش	۴,۸۵۵	۴,۶۶۴
	$AgGaS_2$	
	Ag-S	Ga-S
قبل از واهلش	۴,۶۹	۴,۴۲
بعد از واهلش	۴,۶۸	۴,۴۱۶
	$AgGaTe_2$	
	Ag-Te	Ga-Te
قبل از واهلش	۵,۱۴	۴,۹۸
بعد از واهلش	۵,۱۴	۴,۹۷

(Te) در جدول ۶ آورده شده‌اند. همان گونه که دیده می‌شود، هر سه ترکیب، گاف مستقیم در نقطه  $\Gamma$  دارند و میزان گاف به‌دست آمده با استفاده از تقریب MBJ به میزان گاف تجربی نزدیک‌تر است. نمودار چگالی حالت‌های کل با تقریب‌های گوناگون محاسبه و برای نمونه نمودار چگالی حالت‌های کل با تقریب MBJ در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. با مقایسه‌ی نمودار چگالی حالت‌های کل، می‌توان بیان کرد که روش MBJ

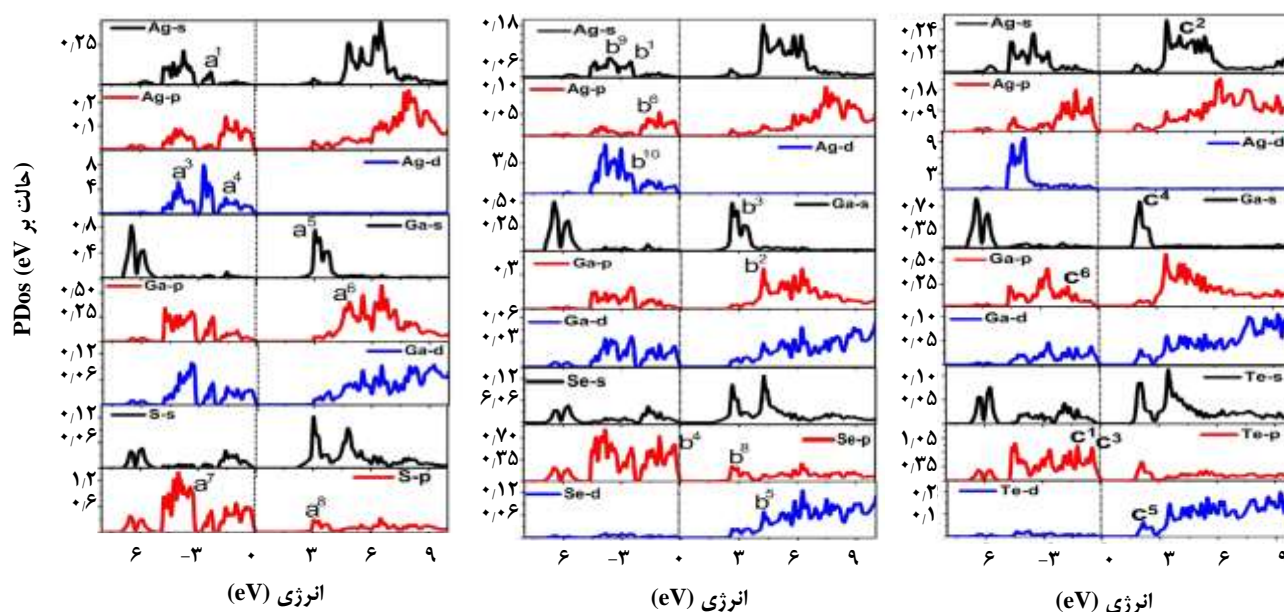
انتخاب شده است. شایان ذکر است که در محاسبه گاف نواری توسط پتانسیل MBJ با روش GW که دقیق اما از نظر حجم محاسباتی بسیار سنگین است، قابل مقایسه می‌باشد.

#### چگالی حالت‌ها

مقدارهای گاف به‌دست آمده، مقدارهای تجربی و نتیجه‌های به‌دست‌آمده توسط دیگران برای هر سه ترکیب  $AgGaX_2$  ( $X=S, Se, Te$ )



شکل ۱- نمودار چگالی حالت‌های کل با استفاده از تقریب MBJ.



شکل ۲- نمودار چگالی حالت‌های جزئی ترکیب‌های (الف) AgGaS<sub>2</sub>، (ب) AgGaSe<sub>2</sub> و (ج) AgGaTe<sub>2</sub> با تقریب MBJ.

مربوط به ترکیب‌های  $AgGaX_2$  ( $X=S, Se, Te$ ) نشان می‌دهد که، اربیتال‌های ۴d، ۵s و ۵p اتم نقره با اربیتال ۳p گالیوم و گوگرد (سلنیوم و تلوریوم)، اربیتال‌های ۵s و ۵p اتم نقره با ۴s گالیوم و ۳s گوگرد (سلنیوم و تلوریوم)، و همچنین اربیتال‌های ۴s، ۴p و ۳d اتم گالیوم با اربیتال ۳s اتم گوگرد (سلنیوم و تلوریوم) همپوشانی دارند. از سویی اربیتال‌های اتم گالیوم مشارکت کم‌تری نسبت به سه اتم دیگر ترکیب‌ها در نوارهای رسانش و ظرفیت دارد [۲۱]. با توجه به نمودار چگالی حالت‌های جزئی در هر سه ترکیب، اربیتال d اتم نقره بیش‌ترین سهم در حالت‌های الکترونی دارد. در ترکیب

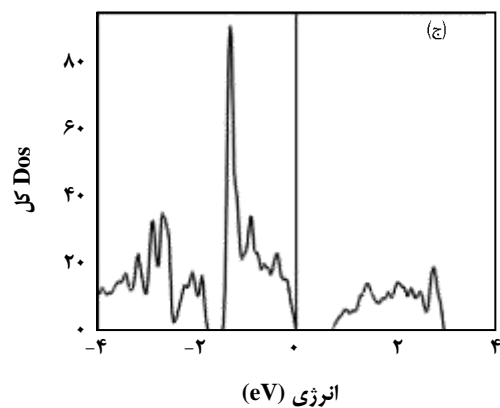
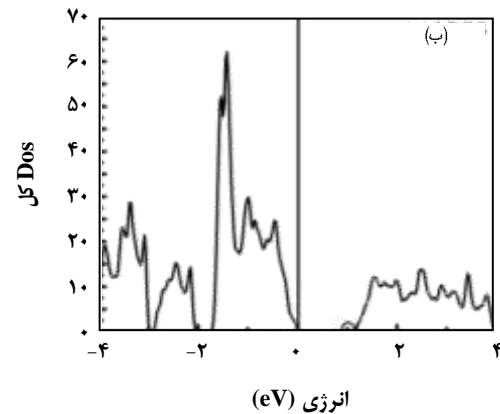
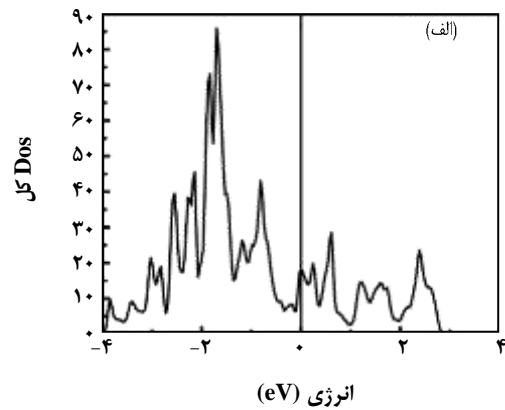
باعث می‌شود که حالت‌های اشغال نشده به سمت انرژی‌های بالاتر و دورتر از سطح فرمی، نسبت به حالت‌های نوار رسانش با تقریب‌های LDA، GGA، و EV جابه‌جا شوند البته این حالت برای تقریب EV نسبت به LDA و GGA نیز صادق می‌باشد. نمای کلی چگالی حالت‌های کل در تمام ترکیب‌ها به نسبت همانند است زیرا آنیون‌ها ( $X=S, Se, Te$ ) در یک گروه از جدول تناوبی قرار گرفته‌اند. همچنین برای بررسی چگونگی مشارکت اربیتال‌های گوناگون، چگالی حالت‌های جزئی هر سه ترکیب با تقریب MBJ محاسبه و در شکل‌های ۲ نشان داده شده‌اند. چگالی حالت‌های جزئی اربیتال‌های تشکیل دهنده عنصرها



$\text{AgGaS}_2$  سهم عمده مشارکت در نوار ظرفیت ناشی از اربیتال‌های p اتم گوگرد، d اتم نقره و p اتم گالیوم و در مورد نوار رسانش، ناشی از اربیتال‌های p اتم گوگرد، s اتم نقره و d اتم گالیوم است. در ترکیب‌های  $\text{AgGaSe}_2$  و  $\text{AgGaTe}_2$  سهم عمده مشارکت در نوار ظرفیت ناشی از اربیتال‌های p اتم سلینیوم (تلوریوم)، d اتم نقره و p اتم گالیوم و در نوار رسانش، ناشی از اربیتال‌های p اتم سلینیوم (تلوریوم)، s اتم نقره و d اتم گالیوم است. با توجه نمودار چگالی حالت‌های جزئی ترکیب  $\text{AgGaS}_2$ ، اربیتال s اتم نقره در انتهای نوار ظرفیت و ابتدای نوار رسانش دارای قله می‌باشد. همچنین اربیتال d اتم نقره در ابتدای نوار ظرفیت دارای چند قله می‌باشد و در نوار رسانش قله ندارد. در مورد ترکیب  $\text{AgGaSe}_2$  نیز اربیتال s اتم گالیوم در انتهای نوار ظرفیت و ابتدای نوار رسانش دارای قله است.

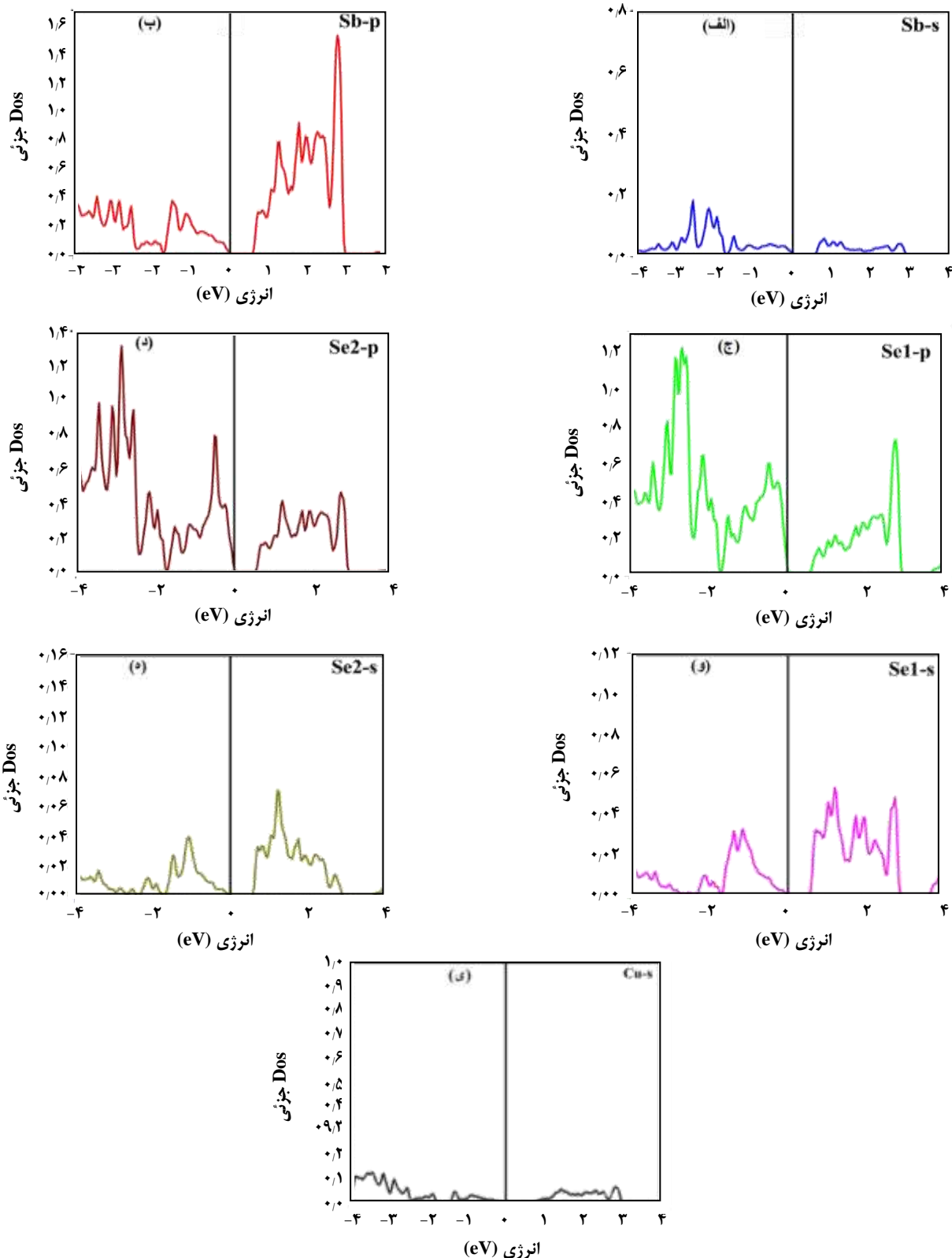
در مورد ترکیب‌های  $\text{CuSbX}_2$  (X=Se,S,Te) نیز پس از واهلش ساختارها و کاهش نیروها تا ۲ mRy/bohr با استفاده از تقریب GGA+U نمودار چگالی حالت‌های کلی و جزئی در بازه انرژی از -۴ تا ۴ الکترون‌ولت در شکل‌های ۳ تا ۴ نشان داده شده است.

در منحنی چگالی حالت‌های کل ترکیب  $\text{CuSbSe}_2$  قله‌هایی دیده می‌شود که بیشینه قله آن در انرژی ۱،۲۴- الکترون‌ولت قرار دارد و مقدار آن (State/eV) ۹۰،۴۸ است. از چگالی حالت‌های جزئی این ترکیب، چنین بر می‌آید که مشارکت اربیتال p اتم آنتیموان در بالای نوار رسانش و در انرژی ۲،۸۷ eV مقدار آن (State/eV) ۱،۵۳ است. مشارکت عمده اربیتال s آن در میانه نوار ظرفیت و دارای قله‌ای بیشینه در بازه انرژی از ۳- تا ۲- الکترون‌ولت است که مقدار آن (State/eV) ۰،۱۷+ است. برای اربیتال p اتم سلینیوم مشارکت عمده در پایین نوار ظرفیت قرار دارد، اگر چه مشارکت چشمگیری هم در نوار رسانش دارد و دارای قله‌هایی می‌باشد که بیشینه قله آن در انرژی ۲،۸۷ eV- مقدار آن (State/eV) ۱،۳۱+ است. مشارکت عمده اربیتال s آن در میانه نوار رسانش قرار دارد دارای قله‌هایی است که بیشینه قله آن در نوار رسانش در انرژی ۱،۲۵ الکترون‌ولت است که مقدار آن (State/eV) ۰،۰۶+ است و بیشینه قله آن در بالای نوار ظرفیت در انرژی ۰،۹۶- الکترون‌ولت دارای مقدار (State/eV) ۰،۰۳+ است. مشارکت غالب اربیتال s اتم مس در ته پایین نوار ظرفیت است. با توجه به مشارکت قله‌ها می‌توان دریافت که قله نوار رسانش، در محدوده انرژی ۳ eV ناشی از هم‌پوشانی اربیتال‌های s و p اتم Se است.



شکل ۳- نمودار چگالی حالت‌های کل ترکیب‌های (الف)  $\text{CuSbSe}_2$ ، (ب)  $\text{CuSbS}_2$  و (ج)  $\text{CuSbTe}_2$  با استفاده از تقریب GG+U.





شکل ۴- نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های تشکیل دهنده ترکیب  $\text{CuSbSe}_2$  (الف) Sb-s، (ب) Sb-p، (ج) Se1-p، (د) Se2-p، (و) Se1-s، (ه) Se2-s و (ی) Cu-s با استفاده از تقریب GGA+U

ترکیب به دست نیامد، یعنی ترکیب  $\text{CuSbTe}_2$  فاقد گاف نواری است. شایان ذکر است که هیچ داده نظری و تجربی برای مقایسه ویژگی‌های گوناگون این ترکیب در دسترس نیست. همچنین در منحنی چگالی حالت‌های کل ترکیب  $\text{CuSbTe}_2$ ، قله بیشینه‌ای که در بازه ۲- تا صفر الکترون‌ولت دیده می‌شود، ناشی از هم‌پوشانی اربیتال‌های p اتم‌های تلوریوم و آنتیموان است. قله‌هایی که در بازه انرژی از صفر تا ۲ الکترون‌ولت در نوار رسانش وجود دارد ناشی از هم‌پوشانی اربیتال‌های p اتم Te و اربیتال s اتم Sb است.

### ساختار نواری

ساختار نواری محاسبه شده برای ترکیب‌های  $\text{AgGaX}_2$  ( $X=\text{S, Se, Te}$ ) با تقریب‌های گوناگون محاسبه و برای نمونه با تقریب MBJ در بازه انرژی ۶- تا ۶ الکترون‌ولت در شکل ۵ نشان داده شده است. از این شکل مشخص است که در نقطه  $\Gamma$  هر سه ترکیب دارای گاف نواری مستقیم می‌باشند و برای ترکیب‌های  $\text{AgGaS}_2$ ،  $\text{AgGaSe}_2$  و  $\text{AgGaS}_2$  به ترتیب، ۲/۳۱، ۱/۶۸ و ۱/۴۶۵ الکترون‌ولت می‌باشد و مقدارگاف به دست آمده با این تقریب به مقدار تجربی نزدیک‌تر است و خطای کم‌تری دارد. در این شکل تبهگنی‌های گوناگونی در نوار ظرفیت دیده می‌شود و با افزایش شعاع آنیون در ترکیب  $\text{AgGaX}_2$  ( $X=\text{S, Se, Te}$ )، گاف نواری کاهش می‌یابد، این روند برای تقریب‌های دیگر نیز به همین صورت است. همان‌گونه که مشخص است، برای هر سه ترکیب در نقطه  $\Gamma$  در نزدیکی بیشینه نوار ظرفیت، جفت شدگی میدان بلوری (CF) وجود دارد و شکافتگی بین آن‌ها که با  $\Delta_{\text{CF}}$  نشان داده می‌شود که در جدول ۶ همراه با دیگر داده‌های موجود و درصد خطا نسبت به مقدار تجربی آورده شده‌اند. این رفتار ناشی از جابه‌جایی آنیون، اعوجاج ساختار تتراگونال و حضور دو نوع گوناگون از آنیون‌ها (نقره و گالیوم) می‌باشد که در توافق با نتیجه‌های پژوهش دیگران است [۱۷]. ساختار نواری ترکیب  $\text{CuSbSe}_2$  در راستای خط‌های تقارنی با تقریب‌های GGA+U، GGA و GGAmBJ+U در بازه ۵، ۰- تا ۲ الکترون‌ولت در شکل ۶ رسم شده است.

همان‌گونه که از شکل ۶ دیده می‌شود ترکیب  $\text{CuSbTe}_2$  دارای گاف نواری مستقیم در راستای  $\Gamma$  است که با استفاده از تقریب‌های اعمال شده مقدار آن به ترتیب ۰/۴، ۰/۶۷ و ۰/۸۱ الکترون‌ولت می‌باشد. در این ترکیبات تراز d اتم Cu پر است

و قله نوار ظرفیت در بازه انرژی ۳- تا ۲/۳- الکترون‌ولت ناشی از هم‌پوشانی اربیتال‌های s و p اتم Se با اربیتال p اتم Sb می‌باشد. در نوار رسانش با زیاد شدن انرژی، مشارکت اربیتال 4p اتم Se و 5p اتم Sb شروع به افزایش می‌کند و از طرفی سهم اربیتال 3d اتم Cu در لبه نوار رسانش صفر است که این امر انعکاسی از پیوند کووالانسی پیوندهای Cu-Sb و Cu-Se می‌باشد. در نزدیک منطقه گاف نواری اربیتال‌های p اتم‌های Se1 و Se2 بالاترین تراز در نوار ظرفیت و اربیتال p اتم‌های Se1 و Se2 به ترتیب پایین‌ترین ترازهای نوار رسانش هستند و اولین گذار الکترون‌های برانگیخته با احتمال زیاد میان اربیتال‌های اتم‌های یاد شده رخ می‌دهد. قله‌هایی که در ناحیه ۱/۵- الکترون‌ولت تا صفر زیر تراز فرمی دیده می‌شود از هم‌پوشانی اربیتال‌های s و p اتم Se وجود آمده‌اند. سهم اربیتال s اتم آنتیموان و اربیتال s اتم مس در نزدیکی سطح فرمی کم است. با توجه به شکل (۳-ب) بیشینه قله منحنی چگالی حالت‌های کل این ترکیب در نوار ظرفیت و در انرژی ۱/۹- الکترون‌ولت قرار دارد که مقدار آن (State/eV) ۶۷/۵۸ است. مشارکت عمده اربیتال‌ها در نوار رسانش مربوط به اربیتال p اتم آنتیموان است. سهم اربیتال s اتم آنتیموان در نوار رسانش کم است. مشارکت عمده اربیتال‌ها در نوار ظرفیت مربوط به اربیتال p اتم گوگرد است. اولین گذارهای الکترونی به احتمال قوی میان حالت‌های Cu-d و S1-s و S2-p رخ می‌دهد. قله تیزی که در ناحیه ۱/۸- تا صفر زیر تراز فرمی دیده می‌شود ناشی از هم‌پوشانی اربیتال‌های s اتم گوگرد با اربیتال p اتم آنتیموان است. قله‌هایی که در ۲ تا ۴ الکترون‌ولت در نوار رسانش وجود دارد از هم‌پوشانی اربیتال p اتم آنتیموان و d اتم مس است.

با استفاده از منحنی چگالی حالت‌های کل ترکیب  $\text{CuSbTe}_2$  در شکل (۳-ج) می‌توان بیان کرد که بیشینه قله نوار ظرفیت در انرژی ۱/۶۵- الکترون‌ولت قرار دارد و مقدار آن (State/eV) ۸۵/۲۸ است همچنین بیشینه قله نوار رسانش در انرژی ۰/۶۵ الکترون‌ولت و مقدار آن (State/eV) ۲۸/۵۴ می‌باشد. مشارکت عمده اربیتال‌ها در نوار رسانش مربوط به اربیتال‌های p اتم‌های آنتیموان و تلوریوم در نیمه این نوار است. سهم اربیتال s اتم آنتیموان در نوار رسانش کم است. مشارکت عمده اربیتال‌های s اتم مس در بالای نوار رسانش است. نمودار چگالی حالت‌های ترکیب  $\text{CuSbTe}_2$  سطح فرمی را قطع می‌کند که نشان دهنده خاصیت فلزی این ماده است. با اعمال تقریب GGAmBJ برای مشخص نمودن گاف نواری، نتیجه‌ای مبنی بر نیم‌رسانا بودن

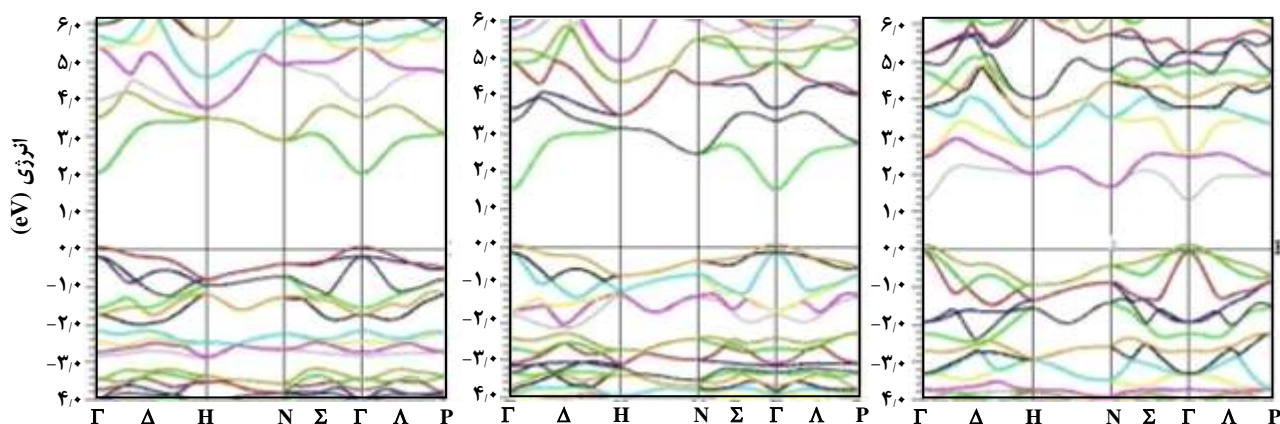
جدول ۶ - گاف نواری محاسبه شده برای ترکیب‌های  $\text{AgGaX}_2$  ( $X=\text{S, Se, Te}$ ) با استفاده از تقریب‌های گوناگون همراه با دیگر داده‌های موجود.

گاف نواری (eV)		درصد خطا نسبت به مقدار تجربی		$\Delta_{CF}$	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی
AgGaS <sub>2</sub>	EV	۱,۵۷۴	۳۷,۲۹	-۰,۲۷	۳,۵۷
	GGA	۱,۰۳۵	۵۸,۷۶		
	LDA	۰,۸۵۷	۶۵,۸۶		
	MBJ	۲,۱۳۱	۱۵,۱	-۰,۲۸	-----
	کار تجربی [۲۱]	۲,۵۱	-----		
	کار نظری دیگران	۲/۲۳[۲۱], ۰,۹۵[۱۷]	۶۲/۱۵[۲۲] ۱۱/۱۶[۲۱]		
AgGaSe <sub>2</sub>	EV	۱,۱۷۹	۳۵,۲۲	-۰,۲۶	۴,۰
	GGA	۰,۷۳۱	۵۹,۸۴		
	LDA	۰,۶۹	۶۳,۰۳		
	MBJ	۱,۶۸	۷,۶۹	-۰,۲۵	-----
	کار تجربی [۲۱]	۱,۸۲	-----		
	کار نظری دیگران	۱,۴۲[۲۱], ۰,۱۹[۱۷]	۸۹,۶۵ [۱۷] ۲۱/۹۸[۲۱]		
AgGaTe <sub>2</sub>	EV	۱,۰۹۹	۴,۰	۰,۲۲	-----
	GGA	۰,۷۰۲	-----		
	LDA	۰,۶۳۱	-----		
	MBJ	۱,۴۶۵	-----	-----	-----
	کار تجربی [۲۱]	۱,۳۱۶	-----		
	کار نظری دیگران [۲۱]	۰,۷۵	۳,۲[۱۸], ۶,۸[۱۷]		

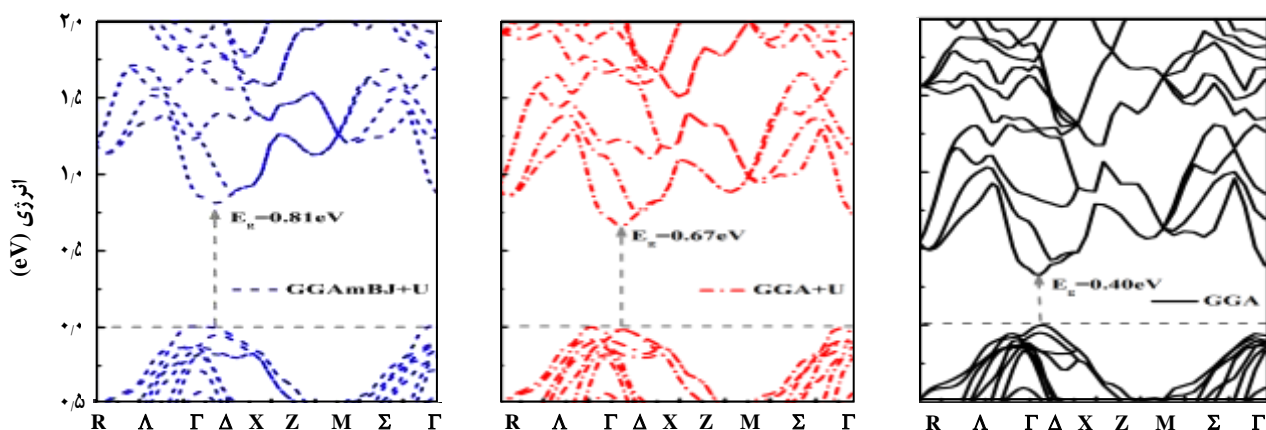
که این ترکیب دارای گاف نواری غیر مستقیم در راستای  $\Gamma$ -X به اندازه  $0,93 \text{ eV}$  می‌باشد، در نتیجه نیم‌رسانا بودن ترکیب تأیید می‌شود. همچنین مقدارهای گاف نواری تجربی این ترکیب  $1,38$  تا  $1,52$  الکترون‌ولت است [۱۰]. پراکندگی نوارها در راستای  $\Gamma$  تا X نسبت به بقیه راستاها کمتر است. محاسبه‌های ساختار نواری نشان می‌دهد با جانشینی عنصر سلنیوم به جای گوگرد یعنی با افزایش عدد اتمی عنصر x در ترکیب‌های  $\text{CuSbX}_2$  ( $X=\text{Se, S}$ ) گاف نواری کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان بیان کرد که با افزایش شعاع آنیون در ترکیب‌های  $\text{CuSbX}_2$  ( $X=\text{S, Se, Te}$ ) گاف نواری کاهش یافته است. مقدار گاف نواری ترکیب  $\text{CuSbS}_2$

در نتیجه در نظر گرفتن قطبش اسپینی تأثیری در ساختار نواری ندارد. از این نمودار مشاهده می‌شود که گاف نواری به دست آمده برای ترکیب  $\text{CuSbTe}_2$  با تقریب‌های  $\text{GGA}+\text{U}$  و  $\text{GGAmBJ}+\text{U}$  همخوانی مناسب‌تری با نتیجه‌های تجربی دارد [۲۳]. در جدول ۷ گاف نواری ترکیب  $\text{CuSbTe}_2$  با استفاده از تقریب‌های گوناگون نشان داده شده و با مقدار تجربی مقایسه شده است.

بنابراین با توجه به نتیجه‌های به دست آمده برای پارامترهای ساختاری و گاف نواری در می‌یابیم که تقریب‌های  $\text{GGA}+\text{U}$  و  $\text{GGAmBJ}+\text{U}$  تقریب بهتری برای توصیف ویژگی‌های ترکیب  $\text{CuSbTe}_2$  هستند. همچنین ساختار نواری  $\text{CuSbS}_2$  بیانگر این است



شکل ۵ - ساختار نواری با استفاده از تقریب MBJ.

شکل ۶ - ساختار نواری ترکیب  $\text{CuSbSe}_2$  با استفاده از تقریب‌های GGA، GGA+U، و GGA+U+MBJ.

نشان داده شده‌است. همان گونه که مشخص است، قطبش ابر الکترونی بین اتم‌های نقره و سولفور (سلنیوم و تلوریوم) و همچنین بین اتم‌های گالیوم و سولفور (سلنیوم و تلوریوم) بسیار قوی می‌باشد که باعث شده توزیع ابر الکترونی در اطراف این اتم‌ها از حالت کروی خارج و توزیع چگالی ابر الکترونی به سمت اتم‌های نقره و گوگرد (سلنیوم و تلوریوم) و همچنین به سمت اتم‌های گالیوم و گوگرد (سلنیوم و تلوریوم) قطبیده شود. این ناحیه‌ها وجود پیوند بین اتم‌های نقره و سولفور (سلنیوم و تلوریوم) و همچنین بین اتم‌های گالیوم و سولفور (سلنیوم و تلوریوم) را نشان می‌دهند. با توجه به توزیع یکنواخت بار بین اتم‌های گالیوم و گوگرد (سلنیوم و تلوریوم) که مکان پیوند را نشان می‌دهد و این که ابر الکترونی به سمت اتم خاصی کشیده نشده است، نوع پیوند

با استفاده از تقریب‌های گوناگون برحسب الکترون ولت در جدول ۷ آورده شده است. همچنین ساختار نواری ترکیب  $\text{CuSbTe}_2$  بیانگر خاصیت فلزی آن است. همچنین در حالت کلی گاف نواری این ترکیب‌ها از گاف نواری ترکیب‌های  $\text{AgGaX}_2$  ( $X=\text{S, Se, Te}$ ) کم‌تر است و با افزایش شعاع آنیون در ترکیب‌های  $\text{AgGaX}_2$  ( $X=\text{S, Se, Te}$ ) نیز مانند ترکیب‌های  $\text{CuSbX}_2$  ( $X=\text{S, Se, Te}$ ) گاف نواری کاهش یافته است و روند تغییرهای ترکیب‌های سه تایی با افزایش شعاع اتمی عنصر X مشابه است.

### چگالی ابر الکترونی

در شکل‌های (۷-الف تا ۷-ج) چگالی ابر الکترونی در دو بعد برای هر سه ترکیب با استفاده از پتانسیل MBJ در صفحه (۱۱۲)

جدول ۷- گاف نواری ترکیب‌های  $\text{CuSX}_2$  ( $X=\text{S,Se}$ ) محاسبه شده با استفاده از تقریب‌های گوناگون همراه با دیگر داده‌های موجود.

CuSbSe <sub>2</sub>		
تقریب	گاف نواری بر حسب الکترون‌ولت	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی
GGA(PBE)	۰٫۶۰	۵۰
GGA+U	۰٫۸۰	۳۳
GGAmbJ	۰٫۶۱	۴۹
GGAmbJ+U	۰٫۸۱	۳۲
LSDA	۰٫۵۳	۵۵
PBEsol	۰٫۵۸	۵۱
GGA(WC)	۰٫۶۸	۴۳
EECE	۰٫۷۴	۳۸
Exp. [۲۳]	۱٫۲	-
CuSbS <sub>2</sub>		
تقریب	گاف نواری بر حسب الکترون‌ولت	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی
GGA(PBE)	۰٫۶۷	۵۱
GGA+U	۰٫۹۳	۳۲
GGAmbJ	۰٫۹۸	۲۸
LSDA	۰٫۵۳	۶۱
Exp. [۱۰]	۱٫۳۸	

عنصرها Cu و Sb برابر ۱۵، ۰، ۱۵، ۰، ۲۰ برابر Cu و Sb و عناصر Cu-Sb و Se و Sb برابر ۵۰، ۰ می‌باشد. در نتیجه پیوند Cu-Sb حدود ۱۰ درصد، پیوند Cu-Se در حدود ۱۵ درصد، پیوند Sb-Se حدود ۳۰ درصد یونی به حساب می‌آید، بنابراین عمده پیوندهای میان الکترون‌های ظرفیت این عنصرها به تقریب کووالانسی می‌باشند. الکترونگاتیوی عنصرهای تشکیل دهنده ترکیب‌های  $\text{CuSbSe}_2$ ،  $\text{CuSbS}_2$  و  $\text{CuSbTe}_2$  و اختلاف آن‌ها در جدول ۸ آورده شده است. اختلاف الکترونگاتیوی بین اتم‌های تلوریوم و آنتیموان در ترکیب  $\text{CuSbTe}_2$  و بین اتم‌های گوگرد و آنتیموان در ترکیب  $\text{CuSbS}_2$  خیلی کوچک است در نتیجه امکان تشکیل پیوند یونی ناچیز و عمده پیوند میان آن‌ها کووالانسی می‌باشد.

### نتیجه گیری

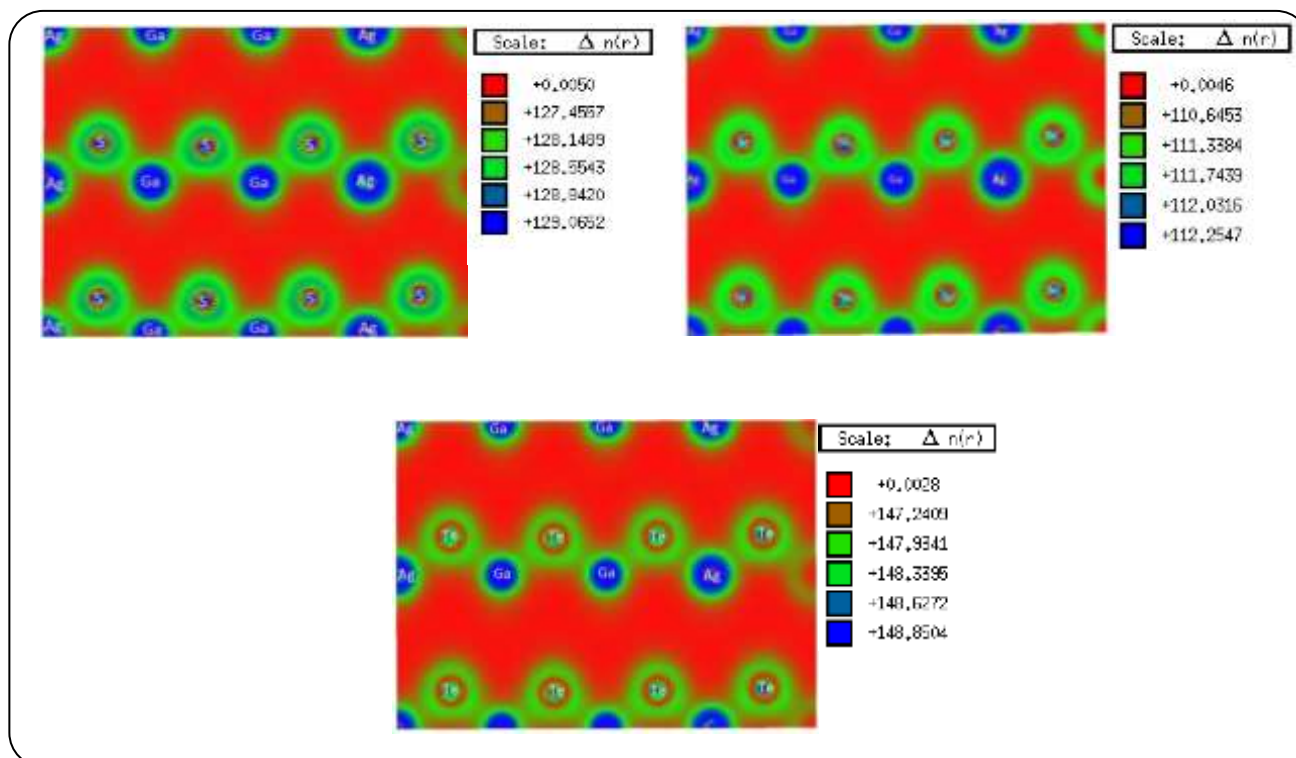
در این مطالعه برخی از ویژگی‌های ساختاری و الکترونی

می‌تواند کووالانسی باشد. طبق مقیاس الکترونگاتیوی ارایه شده توسط پائولینگ [۲۴] که بیانگر رابطه میان خصلت یونی پیوندها و اختلاف الکترونگاتیوی عنصرها است، در می‌یابیم که پیوند کاتیون - آنیون در ترکیب‌های  $\text{AgGaX}_2$  دارای ویژگی‌های پیوند کووالانسی است.

همچنین چگالی ابر الکترونی ترکیب‌های  $\text{CuSbX}_2$  ( $X=\text{S,Se,Te}$ ) در صفحه (۱۰۰) در حالت‌های دو بعدی و سه بعدی محاسبه و در شکل ۸ نشان داده شده است. چگالی بار اطراف اتم Cu کروی می‌باشد و منطقه میانی شامل الکترون‌های ۳d اتم Cu است، به طوری که چگالی بار ظرفیتی بالا و اطراف اتم Cu جایگزیده شده‌اند، همچنین همپوشانی میان اتم‌های Cu و Sb به تقریب همانند اتم‌های Se و Sb در ترکیب  $\text{CuSbSe}_2$  است. مقیاس الکترونگاتیوی بیانگر رابطه میان خصلت یونی پیوندها و اختلاف الکترونگاتیوی عنصرها است. اختلاف الکترونگاتیوی میان

جدول ۸ - اختلاف الکترونگاتیوی عناصر تشکیل دهنده ترکیبهای  $\text{CuSbTe}_2$  و  $\text{CuSbS}_2$ ،  $\text{CuSbSe}_2$ .

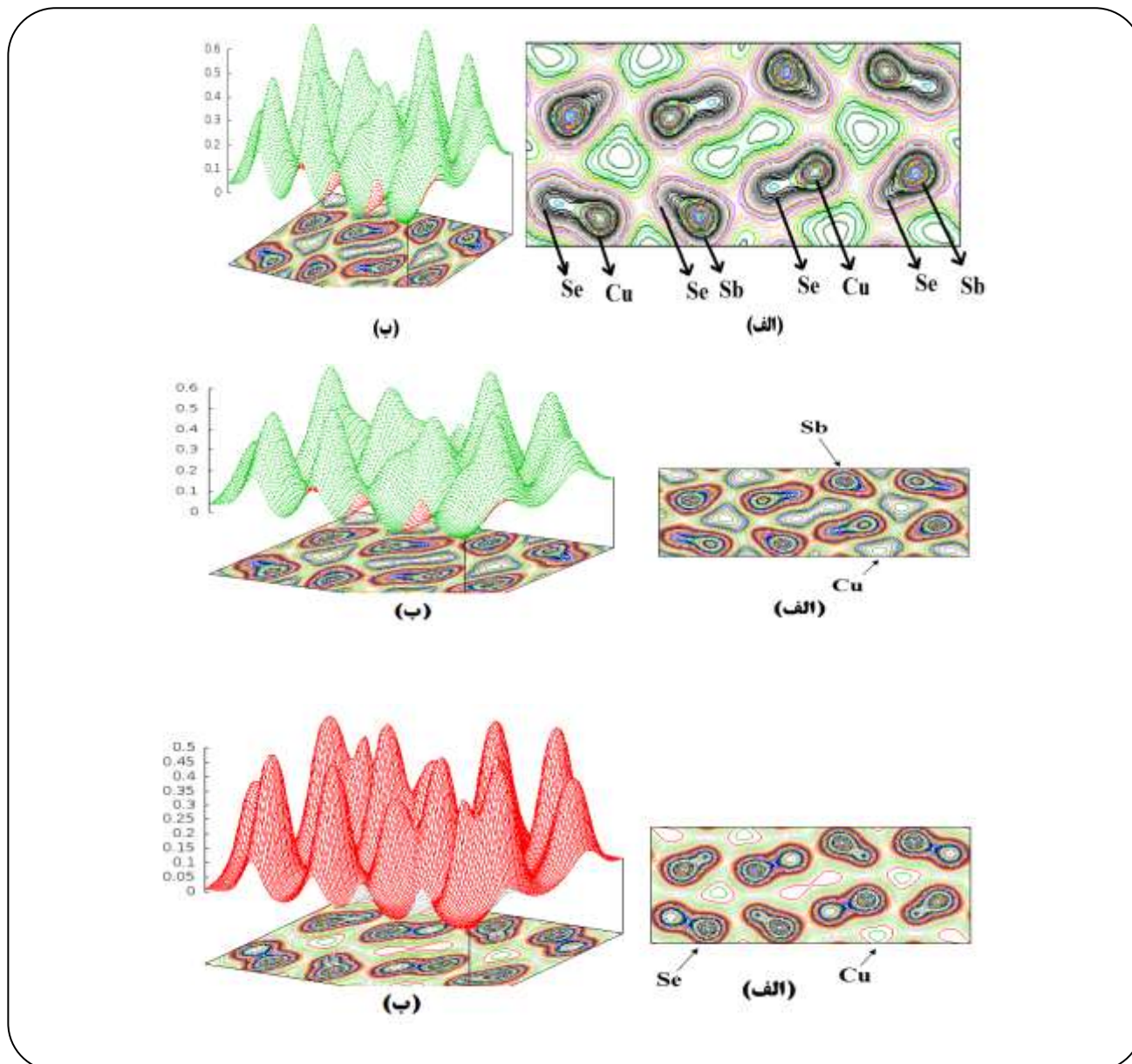
عنصر	Cu	Sb	Se	S	Te	
الکترونگاتیوی	۱٫۹۰	۲٫۰۵	۲٫۵۵	۲٫۵۸	۲٫۱۰	
اختلاف الکترونگاتیوی						
$\Delta_{el}(\text{Cu-Sb})$	$\Delta_{el}(\text{Cu-Se})$	$\Delta_{el}(\text{Sb-Se})$	$\Delta_{el}(\text{Cu-S})$	$\Delta_{el}(\text{S-Sb})$	$\Delta_{el}(\text{Cu-Te})$	$\Delta_{el}(\text{Te-Sb})$
۰٫۱۵	۰٫۶۵	۰٫۵۰	۰٫۶۸	۰٫۰۳	۰٫۲۰	۰٫۰۵

شکل ۷ - نمودار چگالی ابرالکترونی در صفحه (۱۱۲) در دو بعد با تقریب MBJ برای ترکیب (الف)  $\text{AgGaS}_2$ ، (ب)  $\text{AgGaSe}_2$  و (ج)  $\text{AgGaTe}_2$ .

حالت اتفاق افتاده برای ترکیبهای  $\text{AgGaX}_2$  ( $X=\text{S, Se, Te}$ ) است. همچنین پارامترهای شبکه ترکیبها  $\text{CuSbX}_2$  ( $X=\text{Se, S, Te}$ ) با افزایش عدد اتمی عنصر X افزایش می‌یابد. همچنین گاف نواری برای ترکیبهای  $\text{CuSbS}_2$  و  $\text{CuSbSe}_2$  به ترتیب ۰٫۸۱ و ۰٫۹۳ eV مشارکت کم‌تر اربیتال s اتم آنتیموان نسبت به اربیتالهای p اتمهای دیگر در نوار رسانش و ظرفیت است، اما اربیتالهای p اتمهای S، Se و Te سهم بیشتری در نوارهای رسانش و ظرفیت دارند. همچنین محاسبه‌های چگالی ابر الکترونی در حالت انبوه وجود پیوندهای کووالانسی در این ترکیبها را پیش‌بینی می‌نماید. در کل نتایج‌های به دست آمده با داده‌های موجود سازگار می‌باشد.

ترکیبهای  $\text{AgGaX}_2$  و  $\text{CuSbX}_2$  با استفاده از تقریب‌های گوناگون بررسی شده است. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده در هر سه ترکیب  $\text{AgGaX}_2$  با افزایش شعاع آنیون X، گاف نواری، مدول انبوه کاهش و ثابت‌های شبکه و تراکم‌پذیری افزایش می‌یابد. نتیجه‌های به دست آمده از چگالی حالت‌ها بیانگر این است که اربیتال‌های اتم گالیوم مشارکت کمتری نسبت به سه اتم دیگر دارد. اربیتال d اتم نقره بیش‌ترین سهم در حالت‌های الکترونی دارد. همچنین گاف نواری دو ترکیب  $\text{CuSbS}_2$  و  $\text{CuSbSe}_2$  با جانشینی عنصر سلنیوم به جای گوگرد افزایش می‌یابد، یعنی با افزایش شعاع آنیون X در ترکیب‌های  $\text{CuSbX}_2$  ( $X=\text{Se, S}$ )، گاف نواری افزایش می‌یابد که بر عکس





شکل ۸ - چگالی ابر الکترونی ترکیب‌های در (الف) دو بعد و (ب) سه بعد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۸/۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۱۶

## مراجع

- [1] Frank H., [Theoretical Investigation of the Electronic Energy band Structure of Solids](#), *Reviews of Modern Physics*, **30**: 102-121 (1958).
- [2] Grass G., Rensing C., Solioz M., [Metallic Copper as an Antimicrobial Surface](#), *Applied and Environmental Microbiology*, **77**: 1541-1547 (2011).



- [3] Karaagac H., Parlak M., [Deposition of AgGaS<sub>2</sub> Thin Films by Double Source Thermal Evaporation Technique](#), *J Mater Sci : Mater Electron*, **22**: 1426–1432 (2011).
- [4] Bai L., Lin Z., Wang Z., Chen C., Lee M.-H., [Mechanism of Linear and Nonlinear Optical Effects of Chalcopyrite AgGaX<sub>2</sub> \(X=S, Se, and Te\) Crystals](#), *Journal of Chemical Physics*, **120**: 8772-8778 (2004).
- [5] Tinoco T., Polian A., It J.P., Moya E., Gonzalez J., [Equation of State and Phase Transitions in AgGaS<sub>2</sub> and AgGaSe<sub>2</sub>](#), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **56**: 481-484 (1995).
- [6] Chemla D.S., Kupecek P.J., [Silver Thiogallate, A New Material with Potential for Infrared Devices](#), *Optics Communications*, **3**: 29-31 (1971).
- [7] J.L. Shay, Tell B., Kasper H.M., Schiavone L.M., [Electronic Structure of AgInSe<sub>2</sub> and CuInSe<sub>2</sub>](#), *Physical Review B*, **7**: 4485-4490 (1973).
- [8] Campe H.v., [Growth and Electrical Properties of AgGaS<sub>2</sub> Thin Films](#), *Thin Solid Films*, **111**: 17-35 (1984).
- [9] Merschjann C., Mews M., Mete T., Karkatzinou A., Rusu M., Korzun B., Schorr S., Schubert-Bischoff P., Seeger S., Schedel-Niedrig T., Lux-Steiner M., [AgGaSe<sub>2</sub> Thin Films Grown by Chemical Close-Spaced Vapor Transport for Photovoltaic Applications: Structural, Compositional and Optical Properties](#), *Journal of Physics: Condensed Matter*, **24**: 17580-17587 (2012).
- [10] Kumar M., Persson C., [CuSbS<sub>2</sub> and CuBiS<sub>2</sub> as Potential Absorber Materials for Thin-Film Solar Cells](#), *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, **5**: 031616 -6 (2013).
- [11] Belhadj M., Tadjer A., Abbar B., Bousahla Z., Aourag H., [Structural, Electronic and Optical Calculations of Cu\(In, Ga\)Se<sub>2</sub> Ternary Chalcopyrites](#), *Physica Status Solidi (b)*, **241**: 2516-2528 (2004).
- [12] Soliman L.I., Aboel A.M., Sammer A El Ghfar, [Structural and Electrical Properties of CuSbTe<sub>2</sub>, CuSbSe<sub>2</sub> and CuSbS<sub>2</sub> Chalcogenide Thin Films](#), *Fizika A*, **11** (4): 139-152 (2002).
- [13] Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D., Luitz J., [An augmented Plane-Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties \(Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 1999\)](#).
- [14] Langreth D. C., Perdew J. P., [Theory of Nonuniform Electronic Systems. I. Analysis of the Gradient Approximation and a Generalization that Works](#), *Physical Review B*, **21**: 5469 -5493 (1980).
- [15] Perdew J.P., Wang Y., [Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy](#), *Physical Review B*, **45**: 13244-13249 (1992).
- [16] Slater J.C., [Wave Functions in a Periodic Potential](#), *Physical Review*, **51**: 846-851 (1937).
- [17] Chahed A., Benhelal O., Laksari S., Abbar B., Bouhafs B., Amrane N., [First-Principles Calculations of the Structural, Electronic and Optical Properties of AgGaS<sub>2</sub> and AgGaSe<sub>2</sub>](#), *Physica B: Condensed Matter*, **367**: 142-151 (2005).

- [18] Chen S., Gong X.G., Wei S.-H., [Band-Structure Anomalies of the Chalcopyrite Semiconductors CuGaX<sub>2</sub> Versus AgGaX<sub>2</sub> \(X=S and Se\) and Their Alloys](#), *Physical Review B*, **75**: 205209-205218 (2007).
- [19] Andersen O.K., [Linear Methods in Band Theory](#), *Physical Review B*, **12**: 3060-3083 (1975).
- [20] Y. M. Ori, K. Takara, S. Iwamoto, S. Minomur, E. Niwa, K. M. b, [High Pressure Structural Study of I-III-VI<sub>2</sub> Chalcopyrites](#), *Physica Status Solidi*, **198**, 427-431 (1996).
- [21] Bai L., Lin Z., Wang Z., Chen C., [Mechanism of Linear and Nonlinear Optical Effects of Chalcopyrite AgGaX<sub>2</sub> \(X=S, Se, and Te\) Crystals](#), *Journal of Chemical Physics*, **120**: 27-29 (2004).
- [22] Becke A.D., Roussel M. R., Exchange Holes in Inhomogeneous Systems: A Coordinate-Space Model, *Physical Review A*, **39**: 3761-3767 (1989).
- [23] Colombara D., Peter L.M., Rogers K.D., Painter J.D., Roncallo S., [Formation of CuSbS<sub>2</sub> and CuSbSe<sub>2</sub> Thin Films via Chalcogenisation of Sb-Cu Metal Precursors](#), *Journal of Thin Solid Films*, **519**: 7438-7443(2011).
- [24] Pauling L., [The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry](#), *Cornell University Press*, **18**: 301-309 (1960).