

بررسی خواص الکترونی و ساختاری ترکیب‌های کلکوپریت، در حالت انبوه و نانولایه

حمداله صالحی، الهام گردانیان

گروه فیزیک، دانشگاه شهید چمران اهواز

(دریافت مقاله: ۹۵/۰۳/۰۹ - پذیرش مقاله: ۹۵/۱۰/۲۵)

چکیده

در این مقاله ویژگی‌های ساختاری و الکترونی ترکیب‌های سه تایی AgGaSe_2 و AgGaS_2 در حالت انبوه و نانولایه‌های آن در جهت [۱۱۲] با استفاده از نظریه تابعی چگالی و امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل، تحت برنامه Wien2k ، مورد بررسی قرار گرفته‌اند. محاسبات بادر نظر گرفتن ابرسلول‌های اورتورومبیک و شرایط مرزی دوره‌ای، میزان خلأ مناسب و کاهش نیروهای کل وارد بر اتم‌ها انجام شده‌اند. برای بررسی ویژگی‌های ساختاری و الکترونی در هر دو حالت انبوه و نانولایه از تقریب‌های مختلف استفاده شده است. به منظور بررسی خواص الکترونی، چگالی حالت‌های کل و چگالی ابر الکترونی برای حالت انبوه و نانولایه‌ها رسم شده‌اند. هر دو ساختار در حالت انبوه و نانولایه‌ها دارای گاف در نقطه Γ هستند که با تجربه در توافق است. برای بررسی پایداری این ساختارها انرژی هم‌دوسی محاسبه شده است. همچنین نقش پیوندهای آویزان و ضخامت نانولایه‌ها در پایداری و میزان گاف انرژی مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: نظریه تابعی چگالی، کلکوپریت، نانولایه، ویژگی‌های ساختاری و الکترونی.

Investigation of Structural and Electronic Properties of Chalcopyrite Semiconductors in Bulk and its Nanolayers: Ab initio Study

Hamdollah Salehi, Elham Gordanian

Shahid Chamran University of Ahvaz

(Received 29 May 2016, accepted 14 Jan 2017)

Abstract

In this paper structural and electronic properties of AgGaX_2 ($X=\text{S, Se}$) compounds in bulk and its nanolayers in [112] direction were calculated by using Full Potential Linear Augmented Plane Wave (FP-LAPW) based on density functional theory. The studied nanolayer were confined in the orthorhombic supercell and simulated in [112] direction. All calculations were done by applying the periodic boundary condition along nanolayer surfaces, for example x and y Cartesian coordinate and enough vacuum were provided to isolate the system from its neighbors. For investigation of structural and electronic properties of bulk and nano-layers several approximation were used and the results were in good agreement to the experiment and all materials were semiconductors. The effects of dangling bonds and nanolayer thickness on the electronic properties were explored, also cohesive energy were calculated to investigate the structural stability.

Keywords: DFT, chalcopyrite, nanolayer, structural properties, electronic properties.

E-mail of corresponding author: elham.gordanian@gmail.com.

مقدمه

ترکیب‌های سه تایی نیم‌رسانا با فرمول کلی $A^I B^{III} C_2^{VI}$ به دلیل خواص ویژه الکترونی و اپتیکی آن‌ها، مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱، ۲]. تا کنون این گروه از مواد به روش تجربی به صورت گسترده بررسی شده‌اند. این ترکیب‌ها دارای ساختار کلکوپریت^۱ با گروه فضایی I42d هستند. بیشتر ترکیب‌های سه تایی این گروه، گاف مستقیم در نقطه Γ دارند و میزان این گاف به اندازه‌ای است که می‌توانند در ساخت سلول‌های خورشیدی استفاده شوند. از این نیم‌رساناها می‌توان در تولید دیودهای ساطع کننده نور (LED)، سلول‌های خورشیدی و دستگاه‌های اپتیکی استفاده کرد [۳]. یکی از دلایل خصوصیات ویژه این ترکیب‌ها، میزان انحراف آن‌ها از ساختار تتراگونال است که با توجه به نسبت طول شبکه ($\eta = c/a$) که در حالت ایده‌آل برابر با ۲ است، مشخص می‌شود. دلیل دیگر، وجود دو نوع مختلف آنیون به عنوان مثال نقره و گالیوم در این ساختارها است [۴]. در این مقاله، ساختارهای $AgGaS_2$ و $AgGaSe_2$ در حالت انبوه و سطح شبیه‌سازی شده و خواص ساختاری و الکترونی آن‌ها با استفاده از نظریه تابعی چگالی بررسی شده‌اند. لازم به ذکر است که برخی از نتایج حالت انبوه در مقاله‌ای در نشریه Material Science in Semiconductor Processing توسط نویسنده‌های این مقاله به چاپ رسیده [۵] که به دلیل نیاز به آن‌ها برای مقایسه با نتایج حاصل از سطوح، از آن‌ها استفاده شده است. از طرف دیگر با توجه به داده‌های تجربی در مورد رشد نانولایه‌های ترکیب‌های $AgGaS_2$ و $AgGaSe_2$ ؛ این ترکیبات در جهت [۱۱۲] بیشترین رشد را داشته‌اند [۶؛ ۷]. علاوه بر این از بررسی‌های انجام شده در جهت‌های مختلف، این نتیجه به دست آمد که تعداد اتم‌های بیشتری در جهت [۱۱۲] نسبت به جهت‌های دیگر وجود دارد. لذا

در این مقاله نانولایه‌ها در این جهت شبیه‌سازی شده‌اند.

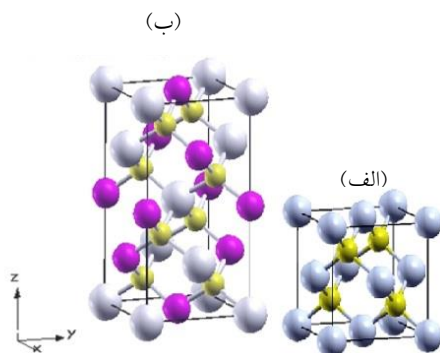
جزئیات محاسبات

برای انجام محاسبه‌ها از کد محاسباتی Wien2k که بر نظریه تابعی چگالی استوار است، استفاده شده است [۸]. برای حل معادله‌های کوهن-شم حاکم بر مسأله، روش امواج تخت بهبود یافته به علاوه اربیتال‌های موضعی (APW+lo) بکار رفته است [۹] که با انتخاب کره‌های مافین-تین مناسب حول هر یک از اتم‌ها، فضای درون هر یاخته را به دو بخش قسمت می‌کند. در حالت انبوه مقدار شعاع کره‌های مافین-تین برای اتم‌های نقره، گالیوم، سولفور و سلنیوم به ترتیب برابر با ۲/۵، ۲/۳۶، ۲/۰۳ و ۲/۲۸ بوهر است ولی در مورد نانولایه‌ها، شعاع کره‌های مافین-تین در هر لایه با لایه‌های قبلی متفاوت است که دلیل آن، واهلش ساختارها و جابجایی زیاد اتم‌های روی سطح نانولایه است. محاسبه شعاع کره‌های مافین-تین با در نظر گرفتن اینکه کره‌ها نباید با یکدیگر همپوشانی داشته باشند و با توجه به فاصله نزدیک‌ترین همسایه‌ها و میزان نشت بار خارج از کره‌ها، توسط کد Wien2k صورت گرفته است. در این پژوهش برای محاسبه ویژگی‌های ساختاری در حالت انبوه، تقریب‌های $GGA(PBE)$ [۱۰]، $GGA(WC)$ و LDA [۱۱] و برای بررسی خواص الکترونی تقریب‌های EV [۱۲] و MBJ [۱۳] نیز بکار رفته‌اند و با توجه به اینکه نتایج تقریب GGA برای خواص ساختاری و تقریب MBJ برای خواص الکترونی به تجربه نزدیک‌تر بود، در محاسبه خواص نانولایه‌ها از این دو تقریب استفاده شده است. به‌طور کلی یکی از نقاط ضعف نظریه تابعی چگالی، پیش بینی کمتر گاف نواری برای نیم‌رسانا از مقدار تجربی است. روش‌های دیگری برای تخمین گاف نواری مانند توابع هیبریدی وجود دارند؛ اما حجم محاسبات در این روش‌ها بالا است و در همه موارد رضایت‌بخش نیست.

^۱ Chalcopyrite

GGA	۵/۶۷۸	۱۰/۵۸۳
WC	۵/۶۳۳	۱۰/۶۴۷
Other work	۵/۵۸۷ ^a , ۵/۷۷ ^b	۱۰/۴۰۱ ^a , ۱۰/۵۷۸ ^b
Exp ^a	۵/۹۹۲	۱۰/۸۸۶
AgGaSe ₂		
	a=b(Å)	C(Å)
LDA	۵/۸۷۸	۱۱/۳۱۳
GGA	۵/۹۱۵	۱۱/۱۷۲
WC	۵/۸۹۵	۱۱/۳۴۶
Other work	۵/۸۳۸ ^a , ۶/۰۵ ^b	۱۱/۰۲۲ ^a , ۱۱/۲۱ ^b
Exp ^a	۵/۹۹۲	۱۰/۸۸۶
	b=[۱۵]	a=[۱۶]

مقادیر ثابت شبکه محاسبه شده با تقریب‌های مختلف و همچنین نتایج دیگران در جدول (۱) بیان شده‌اند. با واهلش ساختارهای حالت انبوه و نانولایه‌ها، نیروهای کل برای همه اتم‌ها به کمتر از $2 \frac{mRy}{bohr}$ کاهش داده شده‌اند و طول پیوندها قبل و بعد از واهلش برای هر دو ساختار در حالت انبوه و نانولایه‌ها در جدول‌های (۲)؛ (۳) و (۴) مشخص شده‌اند. برای بررسی خواص نانولایه، شش لایه اول برای هر دو ترکیب شبیه سازی و در شکل (۲) نشان داده شده‌اند.



شکل ۱. الف) بلند روی، ب) کلکوپریت. رنگ سبز نقره، قرمز گالیوم و زرد سلنیوم (سولفور) را نشان می‌دهند.

با این وجود روش پتانسیل MBJ یکی از روش‌های مناسب در چارچوب کوهن-شم است. پتانسیل تبدیلی MBJ فقط یک پتانسیل است و یک تابعی انرژی نیست. در حقیقت کد Wien2k برای محاسبات ساختار نواری با پتانسیل تبدیلی MBJ از تابعی انرژی GGA یا LDA استفاده می‌کند اما با چگالی الکترونی متناظر با پتانسیل MBJ. در مورد تقریب EV می‌توان گفت که نسبت به تقریب‌های GGA و LDA نتایج بهتری ارائه می‌دهد. در واقع این تقریب فقط چگالی حالت‌ها و ساختار نواری نوار رسانش را اندکی تغییر می‌دهد و گاف نواری را به مقدار ناچیزی افزایش می‌دهد. در محاسبه‌های حالت انبوه و نانولایه‌ها به ترتیب، با استفاده از همگرایی انرژی، پارامتر RK_{max} برابر با ۷ و ۷/۵ و پارامتر عامل ترکیب^۱ برابر با ۰/۲ و ۰/۵ در نظر گرفته شده‌اند. مقدار بهینه^۱ k برای حالت انبوه شبکه ۷×۷×۷ است و برای محاسبه خواص نانولایه‌ها با توجه به اینکه خلأ در راستای z در نظر گرفته شده، شبکه ۷×۷×۱ بکار رفته است. با توجه به این‌که ساخت نانولایه‌ها در جهت [۱۱۲] به صورت دستی امکان‌پذیر نیست، برای شبیه‌سازی نانولایه‌ها از نرم‌افزار VESTA استفاده شده است [۱۴].

خواص ساختاری ترکیب‌های AgGaX₂ (X=S, Se) در حالت انبوه و نانولایه

بلورهای AgGaX₂ (X=S, Se) ساختار تتراگونال دارند و گروه فضایی آن‌ها $I\bar{4}2d$ است. به این گروه از مواد کلکوپریت می‌گویند و شبیه به دو ساختار بلند روی هستند که در راستای محور z روی هم قرار گرفته‌اند، این دو ساختار در شکل (۱) نشان داده شده‌اند.

جدول ۱. ثابت‌های شبکه محاسبه شده برای AgGaX₂ (X=S, Se)

AgGaS ₂		
	a=b(Å)	C(Å)
LDA	۵/۶۴۰	۱۰/۷۳۴

^۱ Mixing factor

جدول ۲. طول پیوندها قبل و بعد از واهلش برای ترکیب $AgGaX_2$ ($X=S, Se$)

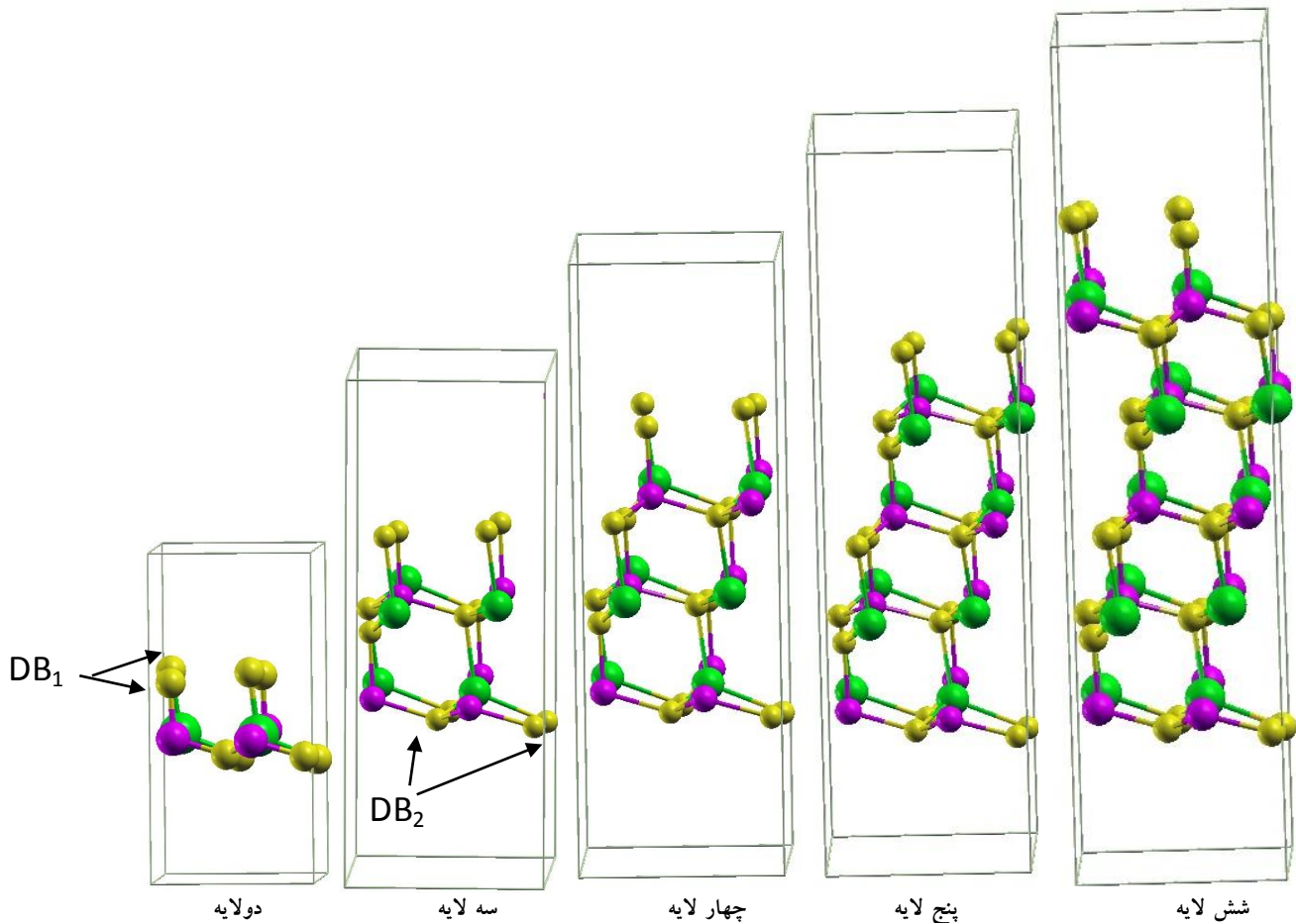
	$AgGaSe_2$	
	Ag-Se	Ga-Se
قبل از واهلش	۴/۹۱۹	۴/۵۹۵
بعد از واهلش	۴/۸۵۵	۴/۶۶۴
	$AgGaS_2$	
	Ag-S	Ga-S
قبل از واهلش	۴/۶۹	۴/۴۲
بعد از واهلش	۴/۶۸	۴/۴۱۶

جدول ۳. طول پیوند اتم‌های سطحی $AgGaS_2$ ، قبل و بعد از واهلش برحسب آنگستروم. d_s اتم روی سطح و d_c اتم در مرکز نانولایه و $d_{s,up}$ و $d_{s,dwn}$ به ترتیب لایه‌های بالا و پایین را مشخص می‌کنند.

قبل از واهلش							
تعداد لایه	$d_{s,up}$ (Ag-S)	$d_{s,dwn}$ (Ag-S)	d_c (Ag-S)	$d_{s,up}$ (Ga-S)	$d_{s,dwn}$ (Ga-S)	d_c (Ga-S)	
همه لایه‌ها	۲/۵۵	۲/۵۵	۲/۵۵	۲/۲۸	۲/۲۸	۲/۲۸	
بعد از واهلش							
تعداد لایه	ضخامت	$d_{s,up}$ (Ag-S)	$d_{s,dwn}$ (Ag-S)	d_c (Ag-S)	$d_{s,up}$ (Ga-S)	$d_{s,dwn}$ (Ga-S)	d_c (Ga-S)
دو لایه	۳/۳۴۵	۲/۵۳	۲/۷۳	۲/۷۰	۲/۳۳	۲/۳۳	۲/۳۴
سه لایه	۶/۶۳	۲/۴۹	۲/۵۰	۲/۴۲	۲/۳۴	۲/۲۸	۲/۳۴
چهار لایه	۱۰/۰۳	۲/۶۹	۲/۳۷	۲/۴۴	۲/۳۹	۲/۳۲	۲/۲۸
پنج لایه	۱۳/۳۸	۲/۶۹	۲/۳۷	۲/۴۴	۲/۳۹	۲/۳۲	۲/۳۲
شش لایه	۱۶/۷۲	۲/۶۹	۲/۳۷	۲/۴۴	۲/۳۴	۲/۳۲	۲/۲۹

جدول ۴. طول پیوند اتم‌های سطحی $AgGaSe_2$ ، قبل و بعد از واهلش برحسب آنگستروم. d_s اتم روی سطح و d_c اتم در مرکز نانولایه و $d_{s,up}$ و $d_{s,dwn}$ به ترتیب لایه‌های بالا و پایین را مشخص می‌کنند.

قبل از واهلش							
	$d_{s,up}$ (Ag-Se)	$d_{s,dwn}$ (Ag-Se)	d_c (Ag-Se)	$d_{s,up}$ (Ga-Se)	$d_{s,dwn}$ (Ga-Se)	d_c (Ga-Se)	
همه لایه‌ها	۲/۷۰	۲/۷۰	۲/۷۰	۲/۳۶	۲/۳۶	۲/۳۶	
بعد از واهلش							
تعداد لایه	ضخامت	$d_{s,up}$ (Ag-Se)	$d_{s,dwn}$ (Ag-Se)	d_c (Ag-Se)	$d_{s,up}$ (Ga-Se)	$d_{s,dwn}$ (Ga-Se)	d_c (Ga-Se)
دو لایه	۳/۳۴۵	۲/۴۹	۲/۶۳	۲/۵۵	۲/۵۱	۲/۴۷	۲/۴۸
سه لایه	۶/۶۳	۲/۶۳	۲/۶۵	۲/۵۸	۲/۴۸	۲/۴۷	۲/۴۸
چهار لایه	۱۰/۰۳	۲/۵۶	۲/۵۱	۲/۵۷	۲/۴۹	۲/۴۷	۲/۴۶
پنج لایه	۱۳/۳۸	۲/۵۴	۲/۵۰	۲/۵۲	۲/۴۶	۲/۴۸	۲/۴۵
شش لایه	۱۶/۷۲	۲/۵۳	۲/۵۰	۲/۵۲	۲/۴۶	۲/۹۷	۲/۴۶



شکل ۲. نانولایه‌های $AgGaX_2$ ($X=S, Se$) و پیوندهای آویزان. (اتم‌های سبز رنگ Ag ، بنفش Ga و زرد S و Se را نشان می‌دهند.

انرژی هم‌دوسی ترکیب‌های $AgGaX_2$ ($X=S, Se$)

در حالت انبوه و نانولایه

برای بررسی پایداری ساختارها از انرژی هم‌دوسی^۱ که عبارت است از مقدار انرژی مورد نیاز برای شکستن پیوند بین اتم‌ها و تبدیل آن‌ها به اتم‌های منزوی استفاده می‌شود که از رابطه زیر به دست می‌آید [۱۷]:

$$E_c = (E_{tot} - \sum_i n_i E_i) / n_{tot} \quad (1)$$

E_c انرژی هم‌دوسی، E_{tot} انرژی کل، n_i و n_{tot} به ترتیب تعداد اتم‌های نوع i و تعداد کل اتم‌ها در ساختار و E_i انرژی اتم‌های منزوی نوع i هستند. جمع بندی روی اتم‌های مختلف درون ساختار انجام می‌شود و این تعریف

برای هر نوع ساختار دوره‌ای از مواد، مانند نانولایه نیز قابل استفاده است. مقادیر انرژی هم‌دوسی محاسبه شده برای حالت انبوه و نانولایه‌های هر دو ترکیب در جدول (۵) بیان شده‌اند. همان‌گونه که مشخص است، انرژی هم‌دوسی همه لایه‌ها از حالت انبوه کمتر است که نشان می‌دهد حالت انبوه پایدارتر از نانولایه‌ها است. علت این موضوع وجود پیوند آویزان در نانولایه‌ها است که پس از برش آن‌ها از میان انبوه وجود آمده و ابر الکترونی که قبلاً در پیوند با ابر الکترونی اتم مجاور بود، اکنون بلون پیوند رها شده است. این موضوع با توجه به معادله زیر که رابطه میان انرژی هم‌دوسی حالت انبوه و نانولایه‌ها، با انرژی پیوندهای آویزان را نشان می‌دهد، به وضوح قابل مشاهده است [۱۷]:

$$E_c^{nanolayer} = E_c^{bulk} - \sum_i \frac{n_{DBi}}{n_{tot}} E_{DBi} \quad (2)$$

^۱ Cohesive energy

تحقیق برای محاسبه گاف انرژی در هر سه ترکیب از تقریب‌های GGA، EV و MBJ استفاده شده است و نتیجه به دست آمده با پتانسیل MBJ به تجربه نزدیک‌تر است به همین دلیل برای بررسی خواص الکترونی نانولایه‌ها از این تقریب استفاده شده است و مقادیر محاسبه شده گاف انرژی در حالت انبوه و نانولایه‌ها با استفاده از تقریب MBJ در جدول (۶) بیان شده‌اند.

جدول ۵. انرژی هم‌دوسی محاسبه شده برای ترکیب‌های $AgGaX_2$ (X=S, Se) در حالت انبوه و نانولایه‌ها.

AgGaS ₂		
انرژی هم‌دوسی (eV/atom)	ضخامت (Å)	تعداد لایه
۳/۶۶۴	۳/۳۴۵	دو لایه
۳/۷۴۵	۶/۶۳	سه لایه
۳/۷۶۰	۱۰/۰۳	چهار لایه
۳/۸۵۹	۱۳/۳۸	پنج لایه
۳/۸۶۲	۱۶/۷۲	شش لایه
۳/۸۹۴		انبوه
AgGaSe ₂		
انرژی هم‌دوسی (eV/atom)	ضخامت (Å)	تعداد لایه
۳/۲۴۰	۳/۳۴۵	دو لایه
۳/۳۳۷	۶/۶۳	سه لایه
۳/۳۴۴	۱۰/۰۳	چهار لایه
۳/۳۴۸	۱۳/۳۸	پنج لایه
۳/۳۵۱	۱۶/۷۲	شش لایه
۳/۳۶۲		انبوه

در حالت کلی می‌توان بیان کرد که در همه نانوساختارها از قبیل نانولایه، نانوسیم و نانوذره، هر چه تعداد و نوع پیوندهای آویزان کمتر باشد نانوساختار پایدارتر است. در این نوع از نانولایه‌ها دو نوع پیوند آویزان وجود دارد که در شکل (۲) نشان داده شده‌اند. نوع اول که روی سطح بالایی قرار گرفته و با DB₁ و نوع دوم که روی سطح پایین قرار گرفته و با DB₂ مشخص شده‌اند. در نوع اول

که $E_c^{nanolayer}$ انرژی هم‌دوسی کل ساختار، E_c^{bulk} انرژی هم‌دوسی حالت انبوه، n_{DBi} و E_{DBi} به ترتیب تعداد پیوندهای آویزان نوع i و انرژی لازم برای تولید پیوندهای آویزان نوع i و n_{tot} تعداد کل اتم‌ها در ساختار هستند. در واقع اختلاف انرژی هم‌دوسی حالت انبوه و نانولایه، با مجموع انرژی پیوندهای آویزان برابر است و با افزایش ضخامت نانولایه‌ها، مقدار کل اتم‌ها افزایش یافته و جمله دوم در طرف راست معادله (۲) کاهش می‌یابد و بنابراین انرژی هم‌دوسی نانولایه به مقدار آن در حالت انبوه نزدیک و ساختارها پایدارتر می‌شوند. در حالت کلی می‌توان بیان کرد که در همه نانوساختارها از قبیل نانولایه، نانوسیم و نانوذره، هر چه تعداد و نوع پیوندهای آویزان کمتر باشد نانوساختار پایدارتر است. در این نوع از نانولایه‌ها دو نوع پیوند آویزان وجود دارد که در شکل (۲) نشان داده شده‌اند. نوع اول که روی سطح بالایی قرار گرفته و با DB₁ و نوع دوم که روی سطح پایین قرار گرفته و با DB₂ مشخص شده‌اند. در نوع اول اتم‌های سولفور و سلنیوم، سه پیوند شکسته شده و در نوع دوم، یک پیوند شکسته شده دارند. به دلیل پیوندهای آویزان، پس از واهلش، بیشترین جابجایی مربوط به اتم‌های سطحی و نزدیک سطح است. اتم‌های سولفور و سلنیوم که روی سطح بالایی قرار دارند به یکدیگر نزدیک شده زیرا تمایل دارند که عدم رها شدگی ابر الکترونی را به طریقی جبران کنند.

خواص الکترونی ترکیب‌های $AgGaX_2$ (X=S, Se) در

حالت انبوه و نانولایه

روش‌های محاسبه که بر پایه نظریه تابعی چگالی (DFT) بنا شده‌اند، برای بررسی خواص ساختاری جامدها مناسب هستند، اما یکی از مشکلات این روش، محاسبه گاف نواری دقیق است که در واقع نمی‌توانند گاف نواری جامدها را نزدیک به مقدار تجربی، پیش بینی کنند. در این

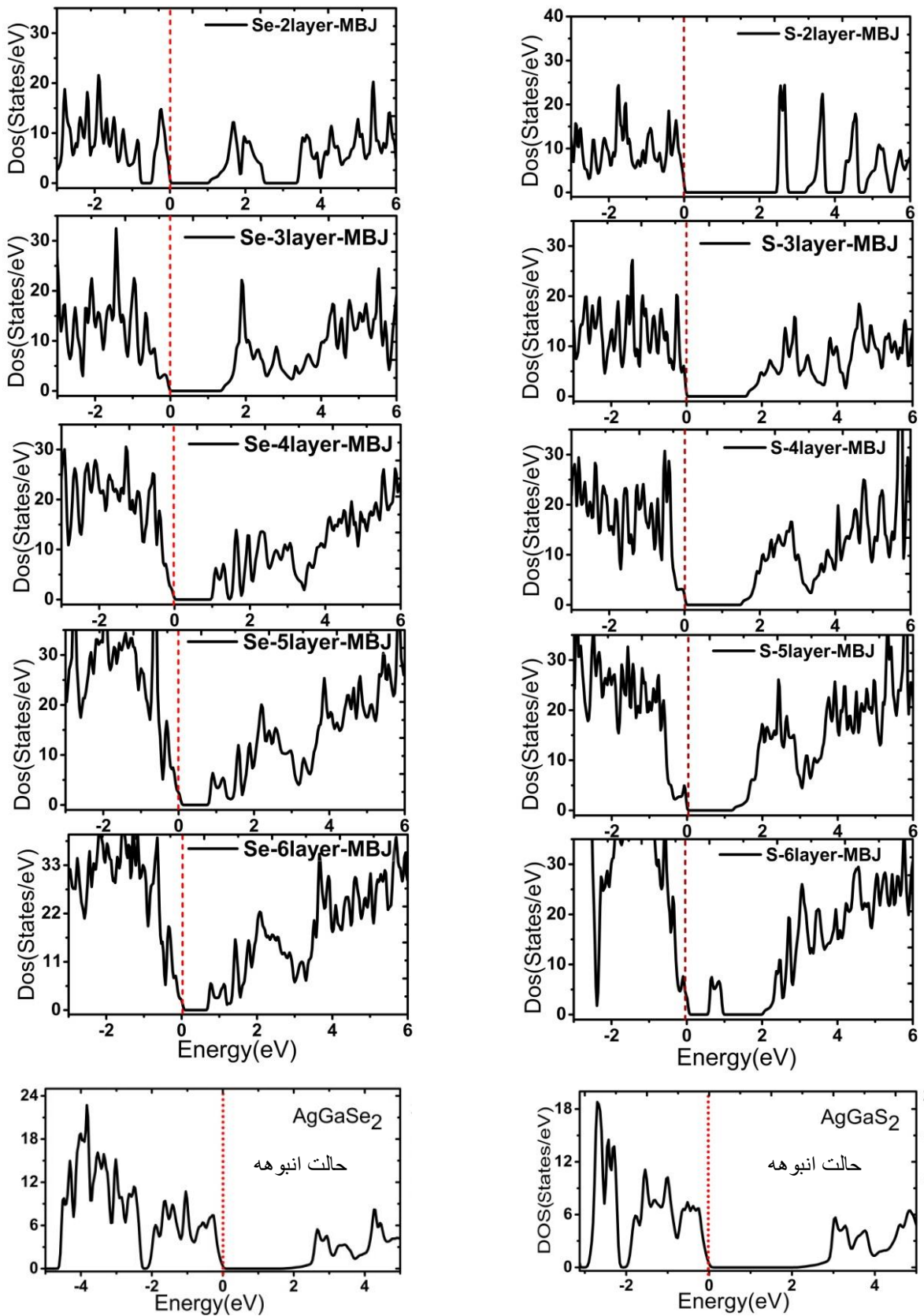
گاف نواری افزایش یافته است که این نتیجه انتظار می‌رود زیرا با افزایش ضخامت، نانولایه‌ها به حالت انبوهه نزدیک می‌شوند و بنابراین باید گاف آن‌ها نیز به مقدار گاف نواری انبوهه نزدیک شود و این رفتار در نانوسیم‌های InAs نیز گزارش شده است [۱۸]. چگالی حالت‌های کل برای نانولایه‌ها و حالت انبوهه هر دو ساختار در شکل (۳) رسم شده‌اند. همچنین نمودار ساختار نواری با استفاده از تقریب MBJ و EV برای حالت انبوهه در شکل (۴) رسم شده است با مقایسه نمودارها می‌توان نتیجه گرفت که روش MBJ باعث می‌شود که حالت‌های اشغال نشده به سمت انرژی‌های بالاتر و دورتر از سطح فرمی، نسبت به حالت‌های نوار رسانش با تقریب EV جابه‌جا شوند.

اتم‌های سولفور و سلیوم، سه پیوند شکسته شده و در نوع دوم، یک پیوند شکسته شده دارند. به دلیل پیوندهای آویزان، پس از واهلش، بیشترین جابجایی مربوط به اتم‌های سطحی و نزدیک سطح است. اتم‌های سولفور و سلیوم که روی سطح بالایی قرار دارند به یکدیگر نزدیک شده زیرا تمایل دارند که عدم رها شدگی ابر الکترونی را به طریقی جبران کنند.

خواص الکترونی ترکیب‌های $AgGaX_2$ ($X=S, Se$) در

حالت انبوهه و نانولایه

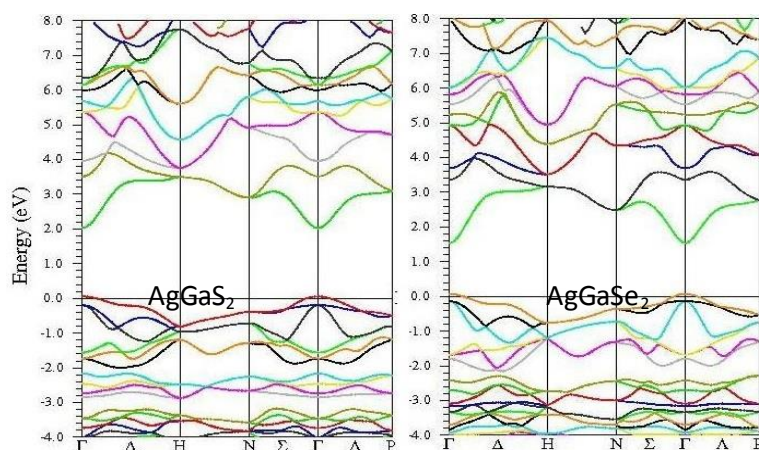
روش‌های محاسبه که بر پایه نظریه تابعی چگالی (DFT) بنا شده‌اند، برای بررسی خواص ساختاری جامدها مناسب هستند، اما یکی از مشکلات این روش، محاسبه گاف نواری دقیق است که در واقع نمی‌توانند گاف نواری جامدها را نزدیک به مقدار تجربی، پیش‌بینی کنند. در این تحقیق برای محاسبه گاف انرژی در هر سه ترکیب از تقریب‌های GGA، EV و MBJ استفاده شده است و نتیجه به دست آمده با پتانسیل MBJ به تجربه نزدیک‌تر است به همین دلیل برای بررسی خواص الکترونی نانولایه‌ها از این تقریب استفاده شده است و مقادیر محاسبه شده گاف انرژی در حالت انبوهه و نانولایه‌ها با استفاده از تقریب MBJ در جدول (۶) بیان شده‌اند. با افزایش ضخامت لایه‌ها (به استثنای لایه دوم ترکیب $AgGaSe_2$)، گاف نواری کاهش یافته است که می‌تواند به دلیل کاهش تعداد پیوند آویزان نسبت به کل پیوندها در ابرسلول بررسی شده باشد. زیرا اتم‌های سطحی که پیوند خود را از دست داده‌اند، رفتاری شبیه به اتم منزوی دارند و این حالت با توجه به نمودار چگالی حالت‌های لایه دوم، شکل (۴)، که دارای قله‌های تیز فراوان است، قابل توجه است و با افزایش ضخامت نانولایه، تعداد قله‌های تیز کاهش می‌یابد و نمودار چگالی حالت‌ها به نمودار چگالی حالت‌های انبوهه شبیه می‌شود. از طرفی در هر دو ساختار بررسی شده، از لایه پنجم تا ششم،



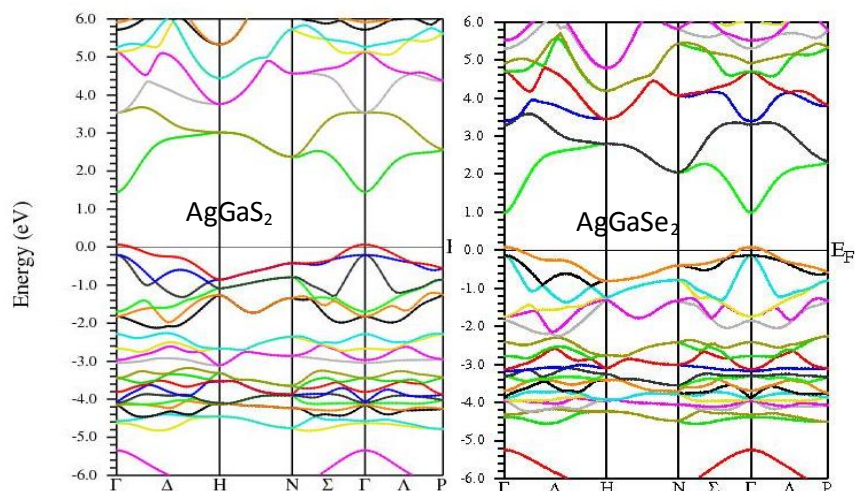
شکل ۳. نمودارچگالی حالت های کل برای حالت انبوه و نانولایه‌های ترکیب‌های $AgGaX_2$ (X=S, Se).

جدول ۶. گاف نواری بدست آمده برای ترکیب‌های AgGaX_2 ($X=\text{S}, \text{Se}$) در حالت انبوهه و نانولایه با تقریب MBJ.

AgGaS_2			AgGaSe_2		
تعداد لایه	ضخامت (Å)	گاف انرژی (eV)	تعداد لایه	ضخامت (Å)	گاف انرژی (eV)
دو لایه	۳/۳۴۵	۲/۳۹	دو لایه	۳/۳۴۵	۱/۰۹
سه لایه	۶/۶۳	۱/۵۸	سه لایه	۶/۶۳	۱/۳۹
چهار لایه	۱۰/۰۳	۱/۴۱	چهار لایه	۱۰/۰۳	۱/۰۰
پنج لایه	۱۳/۳۸	۱/۲۱	پنج لایه	۱۳/۳۸	۰/۸۱۰
شش لایه	۱۶/۷۲	۱/۹۰	شش لایه	۱۶/۷۲	۱/۲۱
انبوهه		۲/۱۳۱	انبوهه	۱/۶۸	
تجربه انبوهه [۱۳]		۲/۵۱	تجربه انبوهه [۱۳]	۱/۸۲	



(الف)

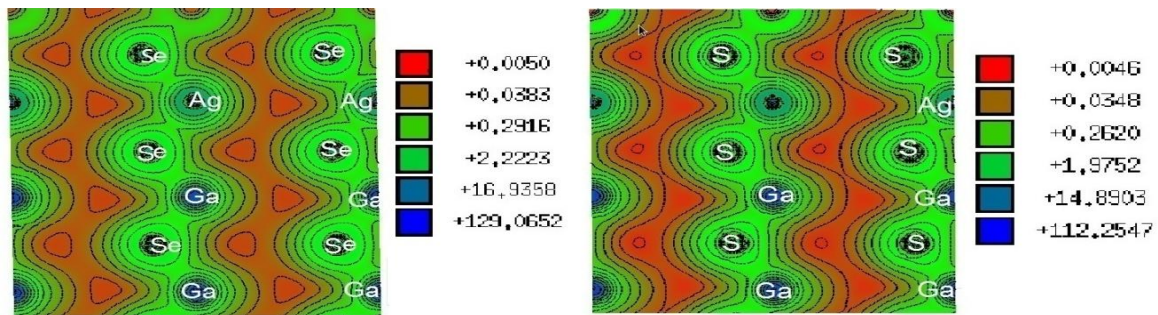


(ب)

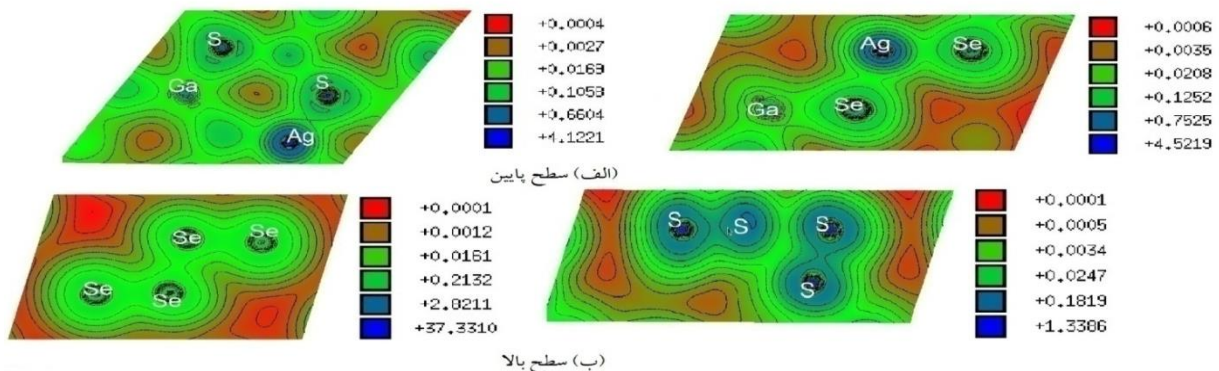
شکل ۴. نمودار چگالی حالت‌های کل برای اسپین بالا و پایین. (الف) MBJ، (ب) EV

اتم‌های سولفور (سلنیوم) است، توزیع ابر الکترونی در نزدیکی دو اتم سولفور (سلنیوم) از حالت کروی خارج شده و نشان دهنده وجود پیوند بین اتم‌های سولفور (سلنیوم) با یکدیگر است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که پس از واهلش نانوساختارها، اتم‌های سولفور (سلنیوم) روی سطح بالا که پیوند خود را از دست داده‌اند، به یکدیگر نزدیک شده و با هم پیوند داده‌اند. کروی بودن چگالی ابر الکترونی در نواحی اطراف اتم‌های سولفور (سلنیوم) روی سطح، پیوند آویزان را نشان می‌دهد. در مورد سطح پایین نیز در مکان‌هایی که تقارن کروی ابر الکترونی شکسته شده است، وجود پیوند بین اتم‌های نقره و گالیوم با اتم‌های سولفور (سلنیوم) را نشان می‌دهد. در صورتی که نمودار چگالی ابر الکترونی برای دو لایه همسایه رسم شود، در ناحیه خلأ بین دو لایه، ابر الکترونی صفر است که نشان می‌دهد میزان خلأ انتخاب شده برای جلوگیری از برهمکنش لایه‌های مجاور، مناسب است.

خواص فضایی ساختار الکترونی، بوسیله چگالی ابر الکترونی نشان داده می‌شود. در شکل (۵) چگالی ابر الکترونی برای حالت انبوهه هر دو ترکیب با استفاده از پتانسیل MBJ در صفحه (۱۱۲) که بیشترین تعداد اتم را دارد نشان داده شده‌اند. همان گونه که مشخص است، قطبش ابر الکترونی بین اتم‌های نقره و سولفور (سلنیوم) و همچنین بین اتم‌های گالیوم و سولفور (سلنیوم) بسیار قوی است که باعث شده توزیع ابر الکترونی در اطراف این اتم‌ها از حالت کروی خارج شود و توزیع چگالی ابر الکترونی به سمت اتم‌های نقره و سولفور (سلنیوم) و همچنین به سمت اتم‌های گالیوم و سولفور (سلنیوم)، قطبیده شود. این نواحی وجود پیوند بین اتم‌های نقره و سولفور (سلنیوم) و همچنین بین اتم‌های گالیوم و سولفور (سلنیوم) را نشان می‌دهند. همچنین چگالی ابر الکترونی لایه ششم، برای سطح بالا و پایین هر دو ترکیب که دارای پیوند قطع شده هستند در شکل (۶) رسم شده‌اند. همان گونه که مشخص است، در سطح بالایی که شامل



شکل ۵. چگالی الکترونی برای ترکیب‌های الف) AgGaS_2 و ب) AgGaSe_2 در حالت انبوهه با استفاده از پتانسیل MBJ در صفحه (۱۱۲).



شکل ۶. چگالی ابر الکترونی برای سطح پایین (الف) و بالا (ب) در نانولایه‌های AgGaSe_2 و AgGaS_2 .

نتیجه‌گیری

در این مقاله خواص ساختاری و الکترونی ترکیب‌های $AgGaSe_2$ و $AgGaS_2$ در حالت انبوه و نانولایه‌ها بررسی شده است. با توجه به مقادیر بدست آمده برای انرژی همدموسی، بالاترین مقدار مربوط به حالت انبوه است و انرژی همدموسی نانولایه‌ها کمتر از حالت انبوه می‌باشد که نشان می‌دهد وجود پیوند آویزان باعث ناپایداری ساختارها می‌شود. با افزایش تعداد لایه‌ها، انرژی همدموسی افزایش می‌یابد و به انرژی حالت انبوه نزدیک می‌شود و بنابراین ساختارها پایدارتر می‌شوند. با رسم چگالی حالت‌ها در حالت انبوه و نانو ساختارها، مشخص است که همگی نیم‌رسانا می‌باشند و با افزایش ضخامت، گاف نواری به گاف حالت انبوه نزدیک می‌شود و از مقایسه نتایج با تجربه می‌توتن بیان کرد که تقریب‌های GGA و MBJ به ترتیب برای بررسی خواص ساختاری و الکترونی این ترکیب‌ها مناسب هستند. از طرفی رسم چگالی ابر الکترونی برای نانولایه‌ها، وجود پیوند بین برخی از اتم‌های روی سطح، پس از واهلش را نشان می‌دهد.

مراجع

chalcopyrite semiconductor, Journal of Applied Physics 86 (1999) 94.

5. H. Salehi, and E. Gordanian, *Ab initio study of structural, electronic and optical properties of ternary chalcopyrite semiconductors*, Materials Science in Semiconductor Processing 47 (2016) 51.

6. H. Karaagac, and M. Parlak, *Deposition of $AgGaS_2$ thin films by double source thermal evaporation technique*, J Mater Sci: Mater Electron 22 (2011) 1426–1432.

7. Y S Murthy, B S Naidu and P J Reddy, *Optical absorption of single phase $AgGaSe_2$ thin films*, Vacuum, 41 (1990) 1448-1450.

8. P. Hohenberg, and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Physical Review 136 (1964) B864.

9. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *An Augmented Plane-Wave Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, in Vienna University of Technology (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 1999).

10. D. C. Langreth, and J. P. Perdew, *Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works*, Physical Review B 21 (1980) 5469.

11. J. P. Perdew, and Y. Wang *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy* physical Review B 45 (1992) 13244.

12. P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, *Application of Engel Vosko's generalized gradient approximation in solids* Physical Review B 50 (1994) 7279.

13. F. Tran, and P. Blaha, *"Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential"* physical Review letters 102 (2009) 226401.

14. <http://jp-inerals.org/vesta/en/download.html>

15. S. Chen, X. Gong, and S.-H. Wei, *Band-structure anomalies of the chalcopyrite semiconductors $CuGaX_2$ versus $AgGaX_2$ ($X=S$ and Se) and their alloys*, Physical Review B 75 (2007) 205209.

16. A. Chahed, O. Benhelal, S. Laksari, B. Abbar, B. Bouhafs, and N. Amrane, *"First-principles calculations of the structural, electronic and optical properties of $AgGaS_2$ and $AgGaSe_2$ "* Physica B 367 (2005) 435.

1. C. A. Arredondo, J. Clavijo, and G. Gordillo, *Investigation of $AgInS$ thin films grown by coevaporation*, Journal of Physics 167 (2009) 012050.

2. O. Aïssaoui, S. Mehdaoui, L. Bechiri, M. Benabdeslem, N. Benslim, A. Amara, L. Mahdjoubi, and G. Nouet, *Synthesis and material properties of Cu -III-VI2 chalcopyrite thin films*, Journal of Physics 40 (2007) 5663.

3. H. J. Hou, F. J. Kong, J. W. Yang, L. H. Xie, and S. X. Yang, *First-principles study of the structural, optical and thermal properties of $AgGaSe_2$* , Physica Scripta 89 (2014) 065703 .

4. M. C. Ohmer, J. T. Goldstein, D. E. Zelmon, A. W. Saxler, S. M. Hegde, J. D. Wolf, P. G. Schunemann, and T. M. Pollack, *Infrared properties of $AgGaTe_2$, a nonlinear optical*

۱۷. ۱. گردانیان، "بررسی خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی بلور و نانوسیمهای نازک ایندیوم آرسناید در دو فاز زینک بلند و ورتسایت با استفاده از نظریه تابعی چگالی،" رساله کارشناسی ارشد، اصفهان دانشگاه اصفهان (تابستان ۱۳۹۰).

18. E. Gordanian, S. Jalali-Asadabadi, IftikharAhmad, S. Rahimi, and M. Yazdani-Kacoei, *Effect of dangling bonds and diameter on the electronic and optical roperties of InAs nanowires*, RSC Advances 5 (2015) 23320.