

بررسی ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی ترکیبات $CuSbX_2$ ($X = Se, S, Te$) در حالت سطح در راستای (۰۰۱) با استفاده از نظریه تابعی چگالی

حمد اله صالحی، روح اله زارع حسن آباد، پیمان امیری

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

(دریافت مقاله: ۹۵/۱۱/۱۷ - پذیرش مقاله: ۹۶/۰۴/۱۲)

چکیده

در این مقاله خواص الکترونی و اپتیکی ترکیبات کلکوژنید $CuSbX_2$ ($X = Se, S, Te$) در حالت سطح در راستای (۰۰۱) مورد مطالعه قرار گرفته است. محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) با استفاده از نرم افزار کوانتوم اسپرسو با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) انجام شده است. گاف نواری ترکیبات $CuSbX_2$ ($X=Se, S$) در حالت انبوه به ترتیب ۰٫۸۰ و ۰٫۹۳ الکترون ولت است اما در حالت سطح این ترکیبات فاقد گاف نواری هستند که علت آن پیوندهای آویزان سطحی هستند که گاف نواری را پوشانده است. محاسبات نشان داد که ترکیب $CuSbTe_2$ در هر دو حالت انبوه و سطح فلز است. همچنین انرژی سطح، تابع کار، چگالی حالت‌ها و ویژگی‌های اپتیکی در حالت سطح در راستای (۰۰۱) با سه برابر تکرار لایه‌ها و خلأ ۱۵ آنگستروم محاسبه شده است. واژه‌های کلیدی: نظریه تابعی چگالی، خواص اپتیکی، کلکوژنید و پیوندهای آویزان.

Investigation of Optical and Electronic Properties of $CuSbX_2$ ($X = Se, S, Te$) Compounds in The Surface State at (001) Direction Using Density Functional Theory

Hamdollah Salehi, Rohollah Zare Hasanabad, Peiman Amiri

Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

(Received 5 February 2017, accepted 3 July 2017)

Abstract

In this paper, electronic and optical properties of chalcogenid $CuSbX_2$ ($X = Se, S, Te$) compounds have been studied in the surface state at (001) direction. Calculations done using pseudo-potential method within the framework of density functional theory (DFT) by using Quantum-Espresso software with the generalized gradient approximation (GGA). Band gap of $CuSbX_2$ ($X = Se, S$) in the bulk state is 0.81 and 0.93 eV respectively but in the surface state these compounds are no band gap, which the surface dangling bonds are covered the band gap. Calculations showed that the $CuSbTe_2$ in the bulk and surface states is metal. The surface energy, work function, density of states and optical properties in the surface state in the (001) direction are calculated with the three times of duplication layers and a 15 angstrom vacuum respectively. The experimental and theoretical results of these compound in the surface state are not available to comparison this calculation with them.

Keywords: Density functional theory, optical properties, chalcogenid, dangling bonds.

E-mail of Corresponding author: zare.rohollah@gmail.com.

مقدمه

$$\sigma = \frac{1}{A} [E_{slab} - nE_{bulk}] \quad (1)$$

که در آن E_{slab} انرژی کل مدل بره برای سطح، E_{bulk} انرژی یک اتم، n تعداد اتم‌ها یا واحدهای فرمولی در مدل بره و A مساحت کل سطح‌ها (بالا و پایین) است. یکای انرژی سطح به صورت ماکروسکوپی معمولاً $\frac{j}{m^2}$ و در محاسبات نظریه تابعی چگالی $\frac{eV}{A^2}$ است (هر $\frac{j}{m^2}$ برابر با ۱۶/۰۲ است).

روش انجام محاسبات

محاسبات با استفاده از نظریه تابعی چگالی و بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام گرفته است [۴]. در ابتدا ساختار سطح هر یک از ترکیبات $CuSbX_2$ ($X = Se, S, Te$) با سه برابر تکرار لایه‌ها ساخته شد و سپس ساختار سطح را در راستای محور z و اهلس داده شد تا ساختار بهینه شود. محاسبات با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته GGA و شبه پتانسیل‌هایی از نوع بار پایسته انجام شده است. شبه پتانسیل‌های اتمی مورد استفاده از نوع بار پایسته بوده‌اند [۵]. در شبه پتانسیل اتم Cu اربیتال‌های $4d^9$ ، $4p^0$ و $4s^1$ ، در شبه پتانسیل اتم Sb اربیتال‌های $5p^3$ و $5s^2$ ، در شبه پتانسیل اتم Se اربیتال‌های $4p^4$ و $4s^2$ ، در شبه پتانسیل اتم S اربیتال‌های $3p^4$ و $3s^2$ و در شبه پتانسیل اتم Te اربیتال‌های $5p^4$ و $5s^2$ مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۶]. انبوهه برخی از این ترکیبات نیم‌رسانا هستند و دارای گاف نواری‌اند این تقریب گاف نواری حالت انبوهه را کوچک‌تر از مقدار تجربی محاسبه می‌نمود. با توجه به این که اتم Cu این ترکیبات دارای الکترون‌های d است، روش تصحیح هابارد اعمال و باعث افزایش گاف نواری شد. برای محاسبات سطح خلأ مورد نیاز ۱۵ آنگستروم است. درون سلول واحد هر یک از ترکیبات $CuSbX_2$ ($X = Se, S, Te$) در حالت انبوهه ۱۶ اتم و در حالت سطح ۴۸ اتم قرار دارد. درون یاخته سطحی ترکیب $CuSbSe_2$ تعداد ۱۲ اتم Cu، ۱۲ اتم Sb، و ۲۴ اتم Se

عملکرد ابزارهای مدرن الکترونیکی و سلول‌های خورشیدی به شدت تحت تأثیر هندسه و خواص فوتوالکتریک سطوح ترکیبات نیم‌رسانای کلکوژنید است. بنابراین مطالعه سطوح این ترکیبات دارای اهمیت اساسی هستند. با وجود کاربردهای صنعتی این سطوح، به دلیل سختی و پیچیدگی در اندازه‌گیری، تاکنون هیچ کار تجربی و نظری بر روی سطح ترکیبات کلکوژنید $CuSbX_2$ ($X = Se, S, Te$) انجام نشده و بیشتر کارهای انجام شده روی لایه نازک ترکیب $CuSbS_2$ است [۱،۲]. کاربرد ترکیبات $CuSbX_2$ ($X = Se, S, Te$) بیشتر در سلول‌های خورشیدی، آشکارسازهای مادون قرمز و صنعت ترموالکتریک است، لذا در این بخش خواص الکترونی و اپتیکی سطوح این ترکیبات را بررسی می‌کنیم. فاز انبوهه ترکیبات کلکوژنید $CuSbX_2$ ($X = Se, S, Te$) در فاز اورتورومبیک پایدار هستند. ترکیبات $CuSbX_2$ ($X = Se, S$) دارای خاصیت نیم‌رسانایی و ترکیب $CuSbTe_2$ خاصیت فلزی از خود نشان می‌دهد. محاسبات خواص دینامیکی انجام شده روی ترکیب‌های $CuSbX_2$ ($X = Se, S, Te$) نشان می‌دهد که این مواد دارای فرکانس‌های فونونی مثبت بودند که دلیلی بر پایداری آن‌ها است. دو پارامتر ضروری برای شناخت کامل سطوح تابع کار ϕ و انرژی سطح σ هستند. امروزه کاربرد سطوح ترکیبات کلکوژنید در سلول‌های خورشیدی، تجهیزات ولتانوری و لایه‌های نازک، در حال پیشرفت و گسترش است. سطوح می‌توانند با شکاف در امتداد صفحاتی در ماده انبوهه ایجاد شود. انرژی سطح به عنوان تفاوت بین انرژی آزاد اتم سطح و اتمی که درون جامد است، و یکی از ویژگی‌های بنیادی برای توصیف پایداری سطح است. تابع کار ابتدا توسط انیشتین در آزمایش اثر فوتوالکتریک مطرح و به عنوان کار کمینه مورد نیاز برای جدا کردن الکترون آزاد از سطح یک جامد به خلأ تعریف شد. انرژی سطح، σ ، انرژی مورد نیاز برای شکافت بلور انبوهه است که با رابطه زیر بیان می‌شود [۳].

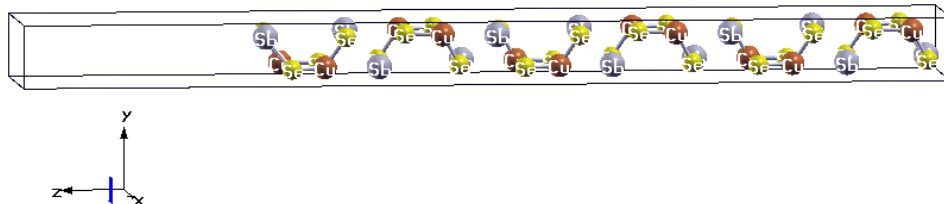
آنگستروم را در بالای سطوح اعمال نمودیم. ابتدا سطح را واهلش دادیم سپس متوجه شدیم که در لایه‌های آخر سطح واهلش یافته تغییراتی در طول پیوندهای لایه سطحی ایجاد شده است. طول پیوند اتم‌های روی لایه سطحی قبل و بعد از واهلش در جدول‌های (۱) تا (۳) آورده شده است. از مقادیر به دست آمده برای طول پیوندها در این جداول مشاهده می‌شود که طول پیوندها بعد از واهلش کمتر شده‌اند یعنی پیوندها بعد از واهلش نسبت به حالت واهلش نیافته کوتاهتر شده‌اند. همچنین ابر سلول واهلش یافته ترکیبات $CuSbX_2$ ($X = Se, S, Te$) با نرم‌افزار xcrystden رسم شده‌اند. در شکل‌های (۱) تا (۳) ابر سلول ساخته شده ترکیبات $CuSbX_2$ ($X = Se, S, Te$) در راستای (۰۰۱) آورده شده است.

وجود دارد. همچنین درون یاخته سطحی ترکیب $CuSbS_2$ تعداد ۱۲ اتم Cu، ۱۲ اتم Sb و ۲۴ اتم S و درون یاخته سطحی ترکیب $CuSbTe_2$ تعداد ۱۲ اتم Cu، ۱۲ اتم Sb و ۲۴ اتم Te وجود دارد. همگرایی انرژی از مرتبه 10^{-6} ری‌دبرگ است و بعد از ۳۲ چرخه، همگرایی مورد نظر به دست می‌آید.

نتایج

الف: واهلش سطح (۰۰۱)

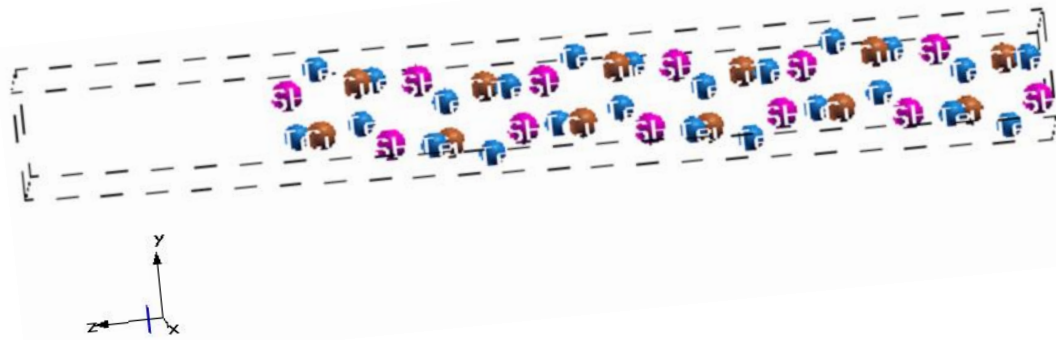
با توجه به پیچیدگی سطوح این ترکیبات فقط سطح (۰۰۱) را بررسی می‌کنیم و نتایج حاصل از آن را می‌آوریم. سطوح ترکیبات $CuSbX_2$ ($X = Se, S, Te$) را در فاز اورتورومبیک در جهت (۰۰۱) و با انتخاب سه لایه از این ترکیبات ابر سلول آن‌ها شبیه‌سازی شده است. برای جلوگیری از برهم‌کنش همسایه‌های اول خلأ ۱۵



شکل ۱. ابر سلول ساخته شده ترکیب $CuSbSe_2$ در جهت (۰۰۱).



شکل ۲. ابر سلول ساخته شده ترکیب $CuSbS_2$ در جهت (۰۰۱).



شکل ۳. ابرسلول ساخته شده ترکیب $CuSbTe_2$ در جهت (۰۰۱).

جدول ۱. طول پیوند اتم‌های سطحی ترکیب $CuSbSe_2$ قبل و بعد از واهلش.

$CuSbSe_2$					
طول پیوند اتم‌ها قبل از واهلش برحسب آنگستروم					
	Cu-Sb	Cu-Se1	Cu-Se2	Sb-Se1	Sb-Se2
لایه سطحی	۳,۳۸۰۰۹۳	۰,۸۰۸۸۳۶	۰,۸۰۲۱۴۷	۲,۵۷۷۹۴	۰,۶۷۰۰۱۲
طول پیوند اتم‌ها بعد از واهلش برحسب آنگستروم					
لایه سطحی	۳,۱۳۵۴۶۷	۰,۷۸۷۶۵۴	۰,۷۹۰۰۳۲	۲,۴۹۸۷۶	۰,۴۹۴۴۵۶

جدول ۲. طول پیوند اتم‌های سطحی ترکیب $CuSbS_2$ قبل و بعد از واهلش.

$CuSbS_2$					
طول پیوند اتم‌ها قبل از واهلش برحسب آنگستروم					
	Cu-Sb	Cu-S1	Cu-S2	Sb-S2	Sb-S2
لایه سطحی	۱,۵۵۶۰۲	۱,۱۰۴۲۴	۲,۱۶۸۵۱	۱,۶۰۱۷۹	۰,۴۵۱۸۰
طول پیوند اتم‌ها بعد از واهلش برحسب آنگستروم					
لایه سطحی	۱,۴۸۳۵۳	۱,۱۰۰۳۳	۲,۰۵۶۴۸	۱,۵۸۰۸۷	۰,۲۷۵۲۲

جدول ۳. طول پیوند اتم‌های سطحی ترکیب $CuSbTe_2$ قبل و بعد از واهلش.

$CuSbTe_2$					
طول پیوند اتم‌ها قبل از واهلش برحسب آنگستروم					
	Cu-Sb	Cu-Te1	Cu-Te2	Sb-Te1	Sb-Te2
لایه سطحی	۱,۹۱۵۹۴۶	۰,۲۶۲۵۵۶	۱,۵۴۹۰۰۳	۰,۳۶۶۹۴	۲,۱۷۸۵۰۳
طول پیوند اتم‌ها بعد از واهلش برحسب آنگستروم					
لایه سطحی	۱,۸۳۴۵۳۱	۰,۲۵۵۷۶۹	۱,۴۴۷۶۶۱	۰,۳۳۵۶۷	۲,۱۶۵۴۴۳

وضعیت و هندسه سطح قرار دارد. در حضور مقدار اندکی ناخالصی تابع کار سطح می‌تواند به مقدار قابل ملاحظه‌ای تغییر کند. در فلزات انرژی یونیزاسیون و تابع کار شبیه به

تابع کار

تابع کار بیان‌گر اختلاف بین انرژی فرمی و انرژی خلأست. تابع کار یک سطح به شدت تحت تاثیر

جدول ۴. انرژی سطح و تابع کار ترکیبات $CuSbX_2$ ($X = Se, S, Te$) با تقریب GGA+U.

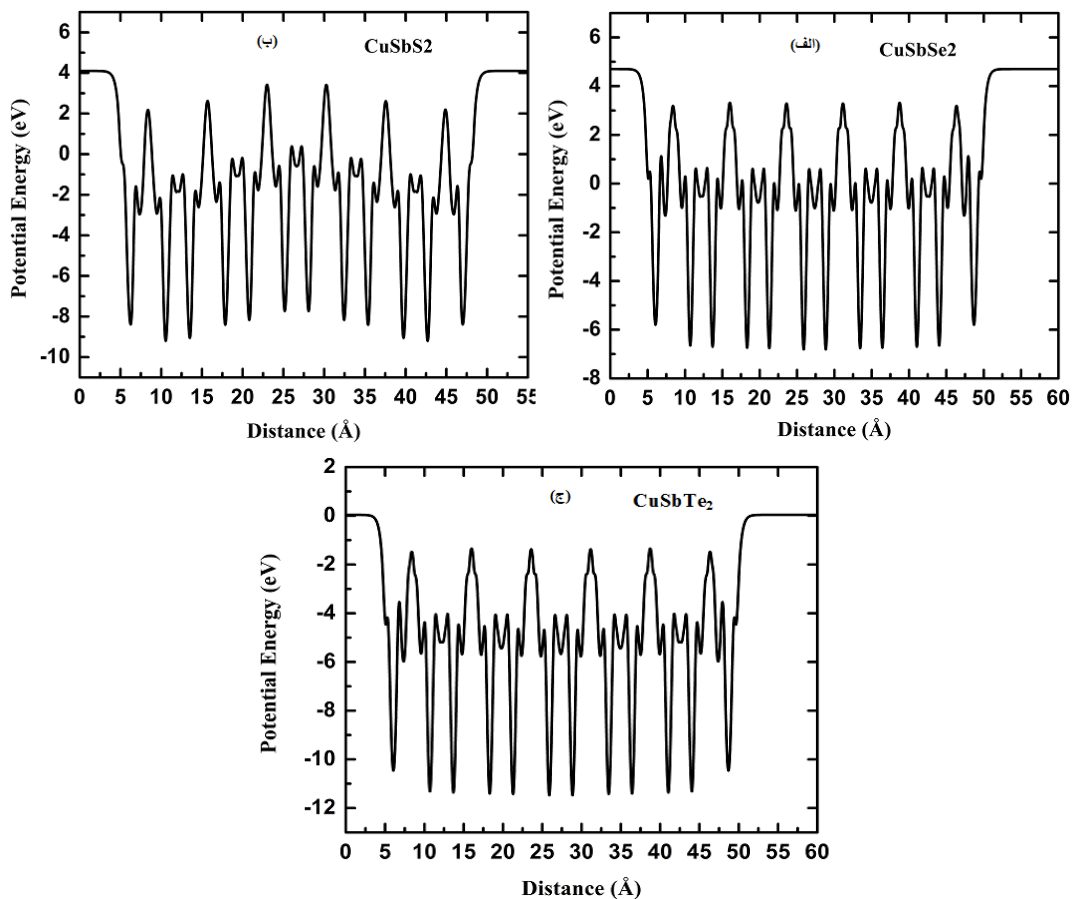
$CuSbTe_2$	$CuSbS_2$	$CuSbSe_2$	
۰٫۹۵۸	۱٫۷۶	۱٫۳۵	انرژی سطح
۱٫۲۱	۴٫۵۹	۳٫۶۵	تابع کار (eV)

از محاسبات تابع کار و انرژی سطح در ترکیبات $CuSbX_2$ ($X = Se, S, Te$) نتیجه می‌گیریم که با افزایش عدد اتمی عنصر X تابع کار و انرژی سطح افزایش می‌یابد. تابع انرژی پتانسیل بر حسب فواصل بین اتمی که در مقیاس آنگستروم هستند محاسبه و در شکل (۴) نمودار آن آورده شده است. در محل هر اتم یک چاه درست می‌شود که هر چقدر اتم سنگین‌تر باشد، چاه پتانسیل عمیق‌تر خواهد بود. هم‌چنین انرژی پتانسیل الکتروستاتیکی از دو طرف به خلأ می‌رسد.

هم هستند. تغییرات تابع کار از مرتبه 1 eV برای فلزات و نیم‌رساناها به وضعیت سطح وابسته است. رابطه تابع کار به صورت زیر است [۷]:

$$\phi = E_{vac} - E_F \quad (2)$$

در رابطه فوق ϕ تابع کار، E_F انرژی فرمی و E_{vac} انرژی خلأ است. تابع کار ترکیبات $CuSbX_2$ ($X = Se, S, Te$) محاسبه و در جدول (۴) آورده شده‌اند.



شکل ۴. نمودار پتانسیل الکتروستاتیکی بر حسب فاصله ترکیبات (الف) $CuSbSe_2$ (ب) $CuSbS_2$ (ج) $CuSbTe_2$.

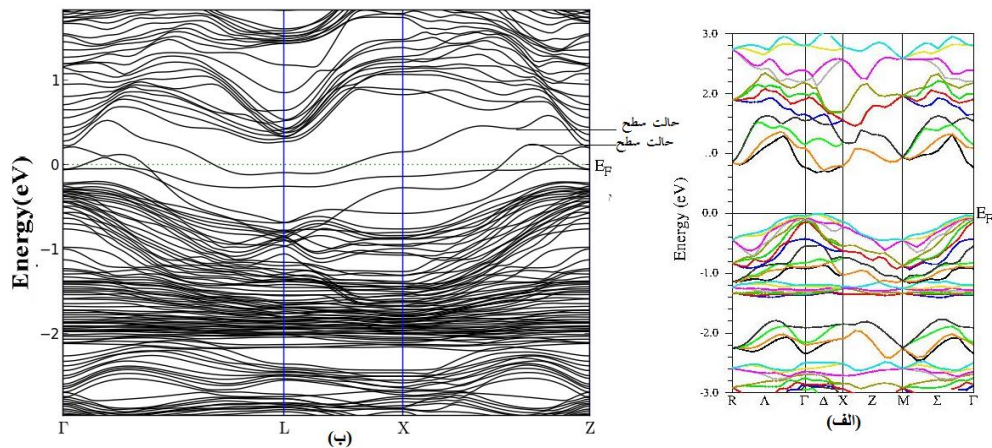
ج: ساختار نواری

ساختار نواری سطوح ترکیبات $CuSbX_2$ ($X = Se, S, Te$) در راستای (۰۰۱) با تکرار سه برابر تعداد لایه‌ها با استفاده از تقریب‌های $GGA+U$ و GGA بررسی شده است. نمودارهای ساختار نواری حالت انبوه نشان می‌دهد که ترکیبات $CuSbX_2$ ($X = Se, S$) نیم‌رسانا با گاف نواری باریک هستند اما در حالت سطح گاف نواری آن‌ها از بین می‌رود که علت آن وجود پیوندهای آویزان سطحی متعلق به اتم‌های روی سطح یعنی Sb ، Se و S است. ترکیب $CuSbTe_2$ در هر دو حالت انبوه و سطح فلز می‌ماند. در شکل‌های (۵) تا (۷) ساختار نواری ترکیبات $CuSbX_2$ ($X = Se, S, Te$) در راستای (۰۰۱) آورده شده است. در نمودار ساختار نواری در حالت سطح حالت‌های

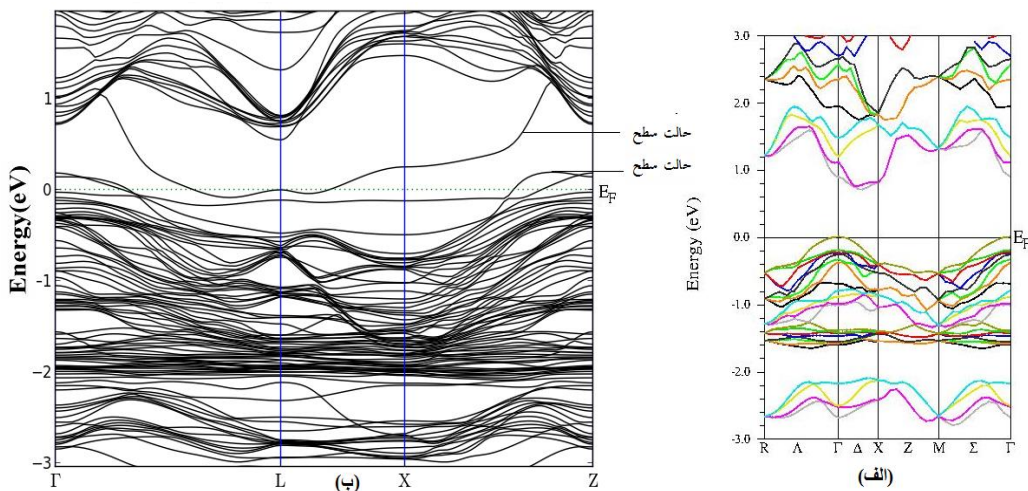
سطح که در اثر پیوندهای آویزان سطح ایجاد شده‌اند نشان داده شده است.

د: ویژگی‌های اپتیکی

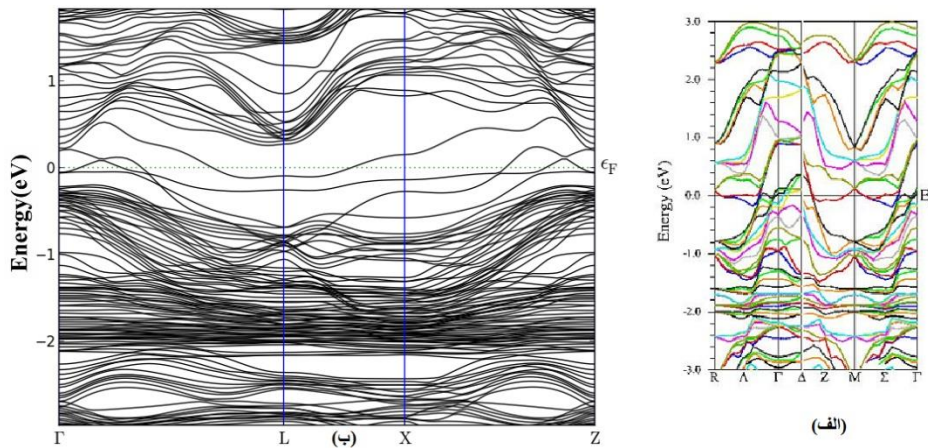
در این قسمت ویژگی‌های اپتیکی ترکیبات کلکوژنید $CuSbX_2$ ($X = Se, S, Te$) در حالت سطح با استفاده از تقریب $GGA+U$ با نرم‌افزار کوانتوم اسپرسو بررسی شده است. با توجه به این‌که تمام ویژگی‌های اپتیکی از روی تابع دی‌الکتریک به دست می‌آید نمودار سهم حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک این ترکیبات محاسبه و در شکل‌های (۸) تا (۱۰) آورده شده است.



شکل ۵. ساختار نواری انرژی ترکیب $CuSbSe_2$ (الف) در حالت انبوه (ب) در حالت سطح در راستای (۰۰۱).



شکل ۶. ساختار نواری انرژی ترکیب $CuSbS_2$ (الف) در حالت انبوه (ب) در حالت سطح در راستای (۰۰۱).

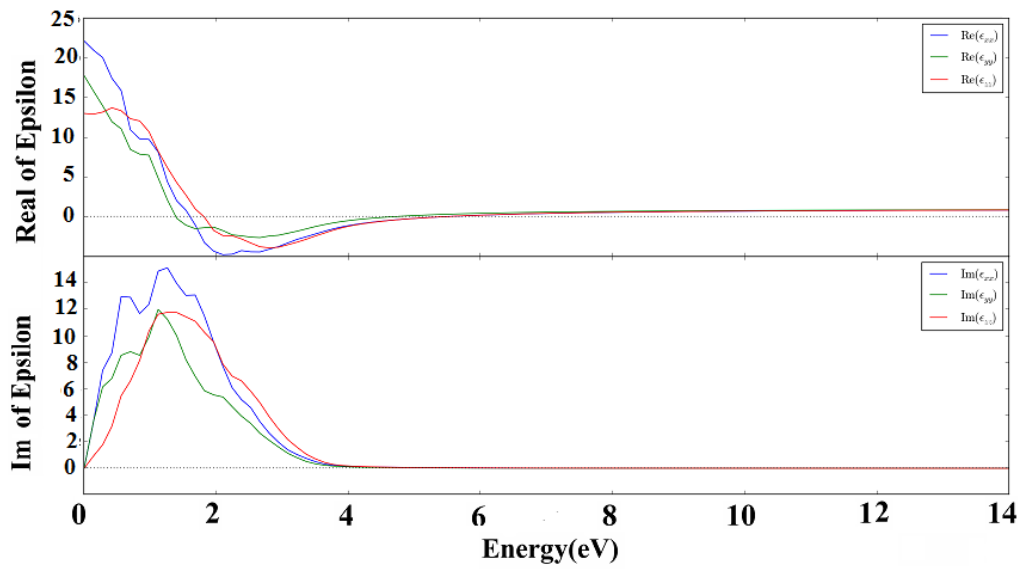


شکل ۷. ساختار نوار انرژی ترکیب CuSbTe_2 (الف) در حالت انبوه (ب) در حالت سطح در راستای (001) .

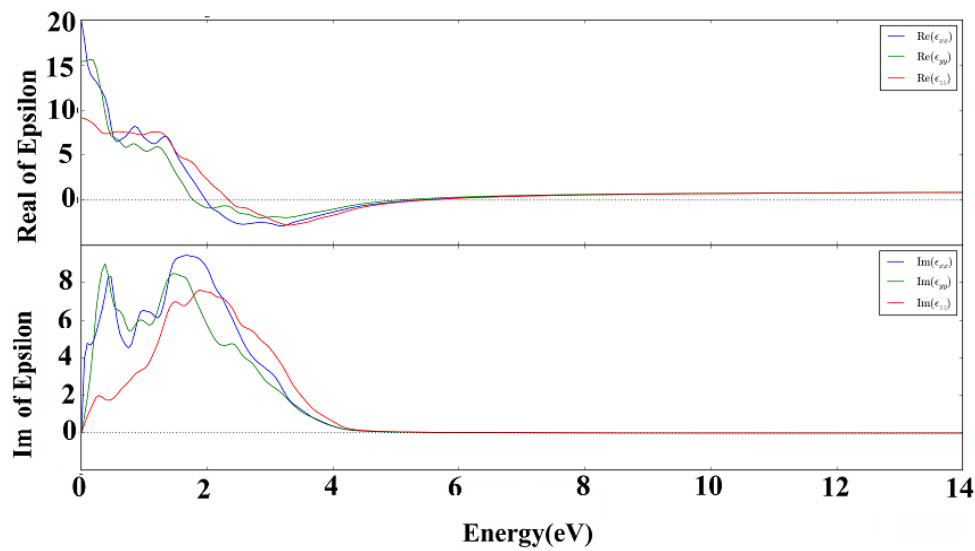
از سهم موهومی این نمودارها مشاهده می‌شود که سطوح این ترکیبات فاقد گاف اپتیکی هستند که با نتایج الکترونی و ساختار نواری سازگاری دارد. سهم موهومی تابع دی‌الکتریک برای ترکیبات CuSbSe_2 ، CuSbS_2 و CuSbTe_2 به ترتیب در انرژی‌های بالاتر از ۴، ۴/۳۲ و ۳ الکترون ولت صفر می‌شود یعنی در این نواحی این مواد شفاف نیستند و ماده تاریک است و هیچ موج الکترومغناطیسی در آن‌ها نفوذ نمی‌کند، لذا به عنوان یک ماده جاذب می‌توان از آن‌ها استفاده کرد. در ناحیه صفر تا ۳ الکترون ولت سهم موهومی تابع دی‌الکتریک ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد یعنی در این ناحیه گذار بین نواری در سطوح این ترکیبات رخ می‌دهد. سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک در بازه ۱ تا ۴ الکترون ولت منفی است، لذا در این ناحیه موجی در ترکیبات CuSbSe_2 .

جدول ۵. مقادیر ضریب شکست و تابع اتلاف ترکیبات CuSbX_2 ($X=\text{Se}, \text{S}, \text{Te}$) در حالت انبوه و سطح با تقریب GGA+U.

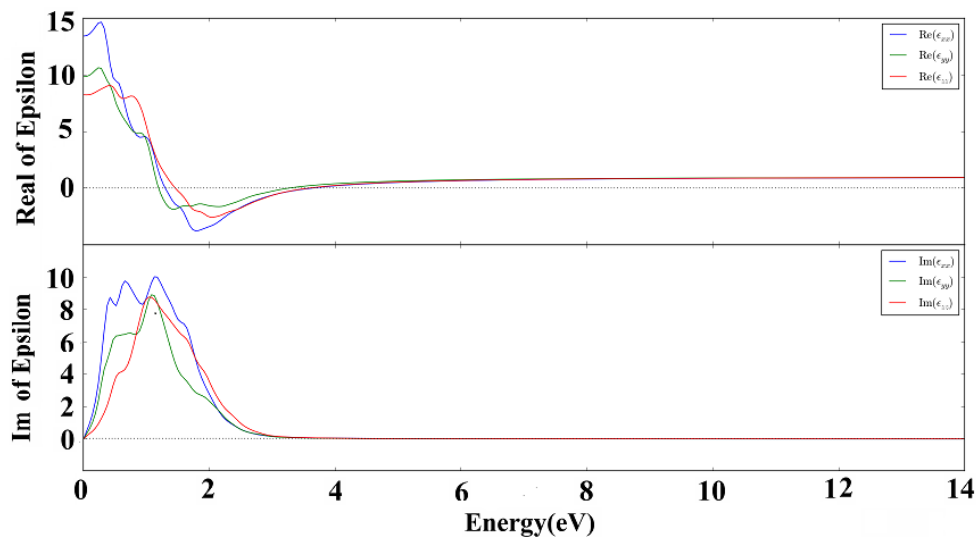
	Eloss						Refraction					
	انبوه			سطح			انبوه			سطح		
	x	y	z	x	y	z	x	Y	z	x	y	z
CuSbS_2	۱۲٫۶۷	۱۷٫۶۴	۱۲٫۴۲	۲٫۲۱	۱٫۶۹	۱٫۸۴	۳٫۹۷	۴٫۱۱	۳٫۹۱	۳٫۸۹	۳٫۹۶	۲٫۸۸
CuSbSe_2	۱۷٫۴۰	۱۸٫۳۱	۱۸٫۱۷	۱٫۹۲	۱٫۶۳	۱٫۶۷	۳٫۳۱	۳٫۹۴	۳٫۸۶	۳٫۲۶	۳٫۸۱	۳٫۴۶
CuSbTe_2	۱۳٫۲۶	۱۳٫۳۸	۱۳٫۲۹	۱٫۴۷	۱٫۵۷	۱٫۶۱	۴٫۸۱	۵٫۹۷	۵٫۹۰	۳٫۰۲	۲٫۹۴	۲٫۵۷



شکل ۸. نمودار سهم‌های مختلف تابع دی‌الکتریک ترکیب CuSbSe_2 در راستای (001) (الف) سهم حقیقی (ب) سهم موهومی در سه جهت با استفاده از تقریب GGA+U.



شکل ۹. نمودار سهم‌های مختلف تابع دی‌الکتریک ترکیب CuSbS_2 در راستای (001) (الف) سهم حقیقی (ب) سهم موهومی در سه جهت با استفاده از تقریب GGA+U.



شکل ۱۰. نمودار سهم‌های مختلف تابع دی‌الکتریک ترکیب CuSbTe_2 در راستای (۰۰۱) (الف) سهم حقیقی (ب) سهم موهومی در سه جهت با استفاده از تقریب GGA+U.

مراجع

1. M. Kumar, C. Persson, *CuSbS₂ and CuBiS₂ as potential absorber materials for thin-film solar cells*, J.Rene.Sust.En, 5(2013).
2. D.Tang, J.Yang, F.Liu, Y.Lai, *Growth and characterization of CuSbSe₂ thin films prepared by electrodeposition*, J.Electrochim.Acta76(2012)480– 486.
3. Q. Jiang, D. S. Zhao and M. Zhao, *Size-dependent interface energy and related interface stress*, ActaMaterialia, 49(2001)3143-3147.
4. <http://www.quantum-espresso.org>.
5. D. R. Hamann, M. Shluter, and C.Chiang, *Norm-Conserving pseudopotentials*, Phys.Rev.Lett, 43(1979)1494-1497.
6. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L.Chiarotti, M. Cococcioni and I. Dabo, *Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*, J. Phys.Cond. Matt. 21(2009)395502.
7. D. Y. Li and W. Li, *Electron work function: A parameter sensitive to the adhesion behavior of crystallographic surfaces*, Appl.Phys.Lett., 79(2001)4337-4338.

نتیجه‌گیری

محاسبات انجام شده در این مقاله بر روی ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی ترکیبات کلکوژنید با پایه مس است. این محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو با تقریب GGA+U انجام شده است. نتایج حاصل از محاسبات تابع کار و انرژی سطح در ترکیبات CuSbX_2 ($X = \text{Se}, \text{S}, \text{Te}$) نشان می‌دهد که با افزایش عدد اتمی عنصر X تابع کار و انرژی سطح افزایش می‌یابد. در نمودار تابع انرژی پتانسیل بر حسب فواصل بین اتمی، در محل هر اتم یک چاه درست می‌شود که هر چقدر اتم سنگین‌تر باشد، چاه پتانسیل عمیق‌تر خواهد بود. چاه‌های عمیق‌تر مربوط به اتم Sb است. در محاسبات ساختار نواری، گاف نواری پوشانده شده است که علت آن پیوندهای آویزان روی سطوح یعنی S, Se, Sb و Te است. در محاسبات اپتیکی مقادیر ضریب شکست و تابع اتلاف در حالت سطح نسبت به حالت انبوه کاهش پیدا می‌کند که علت آن شکسته شدن پیوندها در حالت سطح است.