

## مطالعه خواص الکترونی و اپتیکی کلکوژنیدهای چهارتایی

با  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$  (II=Zn, Cd; IV=Ge, Sn; VI=S, Se, Te)

استفاده از تقریب‌های GGA و mBJ-GGA

مهرداد دادستانی\*، راضیه مؤمنی فیلی، آزاده بیرانوند

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه لرستان، خرم‌آباد، ایران

### چکیده

در این مطالعه، با استفاده از روش امواج تخت به‌ساخته خطی با پتانسیل کامل در چارچوب نظریه تابعی چگالی، ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی کلکوژنیدهای چهارتایی ( $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$  (II=Zn, Cd; IV=Ge, Sn; VI=S, Se, Te) در ساختار حالت پایه بررسی و نتایج به‌دست آمده با داده‌های تجربی موجود مقایسه شده‌اند. ویژگی‌های اپتیکی با محاسبه قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک، طیف اتلاف انرژی الکترون و ضریب جذب با استفاده از تقریب فاز کاتوره‌ای (RPA) بررسی شده است. ضمن تحلیل ساختارهای اصلی در طیف‌های قسمت حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک و اتلاف انرژی الکترون، مقادیر ثابت دی‌الکتریک استاتیکی برای این ترکیبات محاسبه شده است. برجسته‌ترین ویژگی این ترکیبات، ضریب جذب بالا و طیف جذب پهن آنها می‌باشد که پارامتر مناسبی جهت به‌کارگیری در سلول‌های خورشیدی است. در بررسی خواص الکترونی، ساختار نواری ترکیبات با استفاده از سه تقریب PBE-GGA، EV-GGA و mBJ-GGA محاسبه و تأثیر تابعی تبدیلی-همبستگی بر روی گاف این ترکیبات بررسی شده است. در مقایسه با GGA، انرژی گاف از روش mBJ-GGA توافق بهتری با نتایج تجربی موجود دارد.

**کلیدواژگان:** کلکوژنیدهای چهارتایی، نظریه تابعی چگالی، خواص الکترونی و اپتیکی، GGA، mBJ

### مقدمه

به‌عنوان دسته جدیدی از نارسانا‌های توپولوژی و حتی به‌خاطر خواص مغناطوآپتیکی و فرویک چندگانه هنگام آلیاژ شدن با منگنز توجه گسترده‌ای را به‌خود جلب کرده‌اند [۳، ۴]. در زمینه میدان‌های فوتولتایی نیز، اخیراً خانواده نیم‌رساناهای چهارتایی بر پایه Cu، به‌عنوان جایگزینی برای مواد جاذب فیلم نازک سلول‌های خورشیدی  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS) و CdTe در کانون توجه قرار گرفته‌اند [۳]. علی‌رغم بازدهی بالای سلول‌های خورشیدی CdTe و CIGS، عناصر آنها مانند In، Ga و Te در پوسته زمین کمیاب هستند. لذا

کلکوژنیدهای چهارتایی  $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$  نخستین بار توسط گودمن [۱] و پامپلین [۲] از طریق جانشینی‌های کاتیونی در دستگاه‌های سه‌تایی I-III-VI<sub>2</sub> مطرح شدند. این کلکوژنیدها که از ترکیب عناصر مجاور گروه IVA استخراج می‌شوند، ترکیبات نیم‌رسانایی هستند که به‌علت داشتن پتانسیل لازم برای کاربرد در جاذب‌های خورشیدی، اپتیک غیرخطی، فرآیند تجزیه نوری آب به‌عنوان مواد فوتوکاتالیست، صنایع اسپینترونیک و ترموالکتریک و همچنین کاربرد

\* ایمیل نویسنده مسئول: dadsetani.m@lu.ac.ir

قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک، طیف اتلاف انرژی الکترون و ضریب جذب آن‌ها صورت گرفته است.

### جزئیات محاسباتی

محاسبات با استفاده از روش امواج تخت به‌ساخته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) و با استفاده از کد محاسباتی WIEN2k [۶] انجام شده است. پیش‌بینی گاف نواری دقیق، مبحثی جدال‌برانگیز در روش‌های مبتنی بر نظریه تابعی چگالی می‌باشد. در این پژوهش، در ارتباط با محاسبات ساختار الکترونی این کالکوژنیدها، برای محاسبه پتانسیل تبدلی-همبستگی از تقریب‌های شیب تعمیم‌یافته با تابعی پردو-بورک-انزروهوف (PBE-GGA) [۷]، تابعی انگل-وسکو (EV-GGA) [۸] (نسخه با شاخص  $\text{index}=25$  که شامل بخش تبدلی GGA و جمله همبستگی LSDA است) و همچنین تابعی اصلاح شده بک-جانسون (mBJ-GGA) [۹] استفاده کرده‌ایم. این امر زمینه‌ای برای مقایسه میزان تأثیر این تقریب‌ها فراهم آورده است که مقایسه با نتایج تجربی دلالت بر موفقیت بیشتر روش mBJ-GGA دارد. برای انجام محاسبات، تعیین پارامترهای اولیه ضروری است. برای این منظور، در این محاسبات تعداد توابع پایه در ناحیه بین جایگاهی با مقدار  $RK_{\max}=8$ ، شعاع کوچکترین کره موفین-تین و  $K_{\max}$ ، بردار موج قطع برای بسط تابع موج برحسب امواج تخت در ناحیه بین‌جایگاهی است) محدود شده است. چگالی‌های الکترونی و پتانسیل داخل کرات موفین-تین، برحسب توابع هماهنگ کروی با شعاع قطع  $l_{\max}=10$  و در ناحیه بین‌جایگاهی با استفاده از بسط فوریه محاسبه شده‌اند. بردار موج قطع برای بسط فوریه چگالی بار و پتانسیل،  $G_{\max}=12$  Bohr<sup>-1</sup> اختیار شده است. تعداد نقاط  $k$  در منطقه اول

ترکیبات چهارتایی برپایه Cu از جمله  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS)،  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) و  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  (CCTS) به‌علت داشتن خواص اپتیکی مناسب (انرژی گافی در حدود ۱٫۵ الکترون‌ولت و ضریب جذب بالا از مرتبه  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) و همچنین فراوانی می‌توانند جایگزین مناسبی برای نسل جدیدی از سلول‌های خورشیدی آینده باشند. تاکنون برای این کالکوژنیدها چندین ساختار بلوری پیشنهاد شده است که این امر باعث می‌شود خواص فیزیکی آنها در مقایسه با ترکیبات دوتایی و سه‌تایی تغییرپذیرتر باشد [۵]. گرچه از سوی دیگر، پیکربندی‌های ساختاری بیشتر و خواص ساختاری و الکترونی پیچیده‌تر این ترکیبات نسبت به ترکیبات دوتایی و سه‌تایی متناظرشان، مطالعه آنها از جمله تعیین ساختار بلوری‌شان را دشوارتر خواهد کرد. زیرا به‌دلیل زیاد شدن تعداد کاتیون‌هایی که در جدول تناوبی به یکدیگر نزدیک‌اند (I, II, IV) امکان تشخیص نادرست این کاتیون‌ها و در نتیجه تشخیص نادرست فاز نمونه‌های متبلور شده نیز وجود خواهد داشت. دلیل این امر نیز به روش‌های مورد بررسی این کالکوژنیدها برمی‌گردد. در بیشتر روش‌های تجربی مورد بررسی، از پراکندگی مرسوم پرتو X برای تشخیص ساختارهای بلوری استفاده می‌شود و لذا مشابه بودن فاکتور پراکندگی پرتو X برای کاتیون‌های نزدیک به هم، امکان تشخیص لایه‌های اتمی را با مشکل مواجه می‌کند. بنابراین به‌نظر می‌آید روش‌های محاسباتی در بررسی این ترکیبات بسیار کارآمد باشند. متأسفانه علی‌رغم کاربرد گسترده، همان‌طور که اشاره شد به‌دلیل پیچیدگی این ترکیبات در حال توسعه و همچنین فقدان اطلاعات موجود در زمینه خواص فیزیکی بنیادی‌شان، بررسی کاملی از آنها صورت نگرفته است. از این رو با توجه به اهمیت این ترکیبات، در کار حاضر یک بررسی جامع و کامل بر روی خواص الکترونی و اپتیکی آنها با محاسبه ساختار نواری،

موجب ایجاد فراساختارهایی با یک ساختار تتراگونال یا اورتورومبیک می‌شود. ساختارهای چهارگوشه استنیت (ST) و کستریت (KS) با گروه‌های فضایی  $I\bar{4}2m$  و  $I\bar{4}$ ، که از ساختار بلند روی با دو برابر کردن پارامتر شبکه در جهت محور C به دست می‌آیند و همچنین یاخته‌های راست‌گوشه ورتسایت-استنیت (WST) و ورتسایت-کستریت (WKS) که فراساختارهایی از یاخته ورتسایت هستند و به ترتیب دارای گروه‌های فضایی  $Pmn2_1$  و Pc می‌باشند، ساختارهایی هستند که براساس مطالعات نظری و تجربی به‌عنوان ساختارهای حالت پایه برای این ترکیبات گزارش شده است [۱۱،۳]. در میان ترکیبات مورد بررسی در این پژوهش، در مورد ساختار حالت پایه ترکیبات شامل Zn،  $Cu_2ZnMX_4$  (M=Ge, Sn; X=S, Se, Te) میان پژوهشگران نظری و تجربی اتفاق نظر وجود ندارد. در حالی که بررسی‌های تجربی نشان می‌دهند ST ساختار حالت پایه این ترکیبات است [۱۲]، مطالعات نظری پیش‌گویی می‌کنند که KS از نظر انرژی پایدارتر است [۱۱]. این اختلاف نظر از متفاوت بودن مکان اشغال کاتیون‌ها ناشی می‌شود. هر دو ساختار KS و ST شامل یک آرایه مکعبی تنگچین از آنیون‌ها، با کاتیون‌های قرار گرفته در نیمی از جاهای خالی تتراهدرال هستند. همچنین هر دو دارای دو واحد فرمولی می‌باشند. لذا این دو ساختار ارتباط خیلی نزدیکی با هم دارند و ممکن است با هم اشتباه گرفته شوند. همان‌طور که در بخش اول توضیح داده شد، در بیشتر روش‌های تجربی از پراکندگی مرسوم پرتو X برای تشخیص ساختارهای بلوری استفاده می‌شود و لذا مشابه بودن فاکتور پراکندگی پرتو X برای کاتیون‌های نزدیک به هم، امکان تشخیص لایه‌های اتمی را با مشکل مواجه می‌کند. در حالی که در روش‌های محاسباتی چنین مشکلی وجود ندارد.

بریلوئن بر مبنای همگرایی انرژی انتخاب شده‌اند. تعداد نقاط انتخابی برای ترکیبات  $Cu_2CdGeS_4$  و  $Cu_2ZnGeS_4$ ، ۵۰۰ و برای سایر ترکیبات ۱۰۰۰ نقطه می‌باشد. تعداد این نقاط با توجه به تقارن‌ها در ناحیه کاهش‌ناپذیر بریلوئن برای دو ترکیب ذکر شده در بالا به ترتیب ۱۲۸ و ۵۲، برای سایر ترکیبات شامل کادمیم ۱۵۸ و برای سایر ترکیبات شامل روی معادل ۱۴۴ نقطه است. در مطالعه خواص اپتیکی تعداد نقاط k به ۵۰۰۰ نقطه افزایش یافته است که برای ترکیبات شامل کادمیم به جز  $Cu_2CdGeS_4$ ، معادل ۶۹۳ نقطه و برای ترکیبات شامل روی معادل ۶۵۷ نقطه است. شبکه‌بندی براساس روش تتراهدرون [۱۰] می‌باشد. در این روش ناحیه بریلوئن به چهاروجهی‌هایی تقسیم می‌شود به گونه‌ای که در هر رأس این چهاروجهی‌ها یکی از نقاط k گزینش شده قرار دارند. با درونیابی، مقادیر k درون چهاروجهی‌ها تعیین شده و نتیجه این روش آن است که در نواحی حساس (حوالی سطح فرمی) که تعداد k های بیشتری انتخاب شده است، محاسبات نیز دقیق‌تر انجام می‌گیرد. همگرایی چرخه‌های خودسازگار بر مبنای بار تا دقت ۰٫۰۰۰۱ انتخاب شده است.

## نتایج و بحث

### خواص ساختاری

با گذشت بیش از ۴۰ سال از مطالعه کلکوژنیدهای چهارتایی ماهیت ساختار بلوری آنها هنوز به‌صورت دقیق مشخص نیست و برای برخی از این ترکیبات بین نتایج حاصل از مطالعات نظری و تجربی، و حتی در مواردی بین بررسی‌های تجربی با یکدیگر اختلافی وجود دارد. اما به‌طور کلی، بر اساس بررسی‌های صورت گرفته، ساختارهای این ترکیبات از یاخته‌های بلند روی (ZB) یا ورتسایت (WZ) با منظم شدن فلزات در مکان‌های کاتیونی استخراج می‌شوند. این امر

$$C_{11}+C_{12}>0, \quad C_{11}-C_{12}>0$$

$$C_{66}>0, \quad C_{44}>0, \quad C_{33}>0 \quad ۱$$

$$C_{ZZ} = C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}>0$$

به عبارت دیگر برآورده شدن این شرایط نشان دهنده پایداری کشسانی یک ترکیب در ساختار چهارگوشه خواهد بود. محاسبه منحنی‌های انرژی کل برحسب تغییر شکل‌های یاد شده و مشاهده مقادیر کمینه برای این منحنی‌ها، نشان از پایداری کشسانی فاز ST برای دو  $Cu_2CdGeTe_4$  و  $Cu_2CdSnTe_4$  دارد. لذا در تطابق با نتایج تجربی می‌توان فاز ST را به عنوان فاز پایدار دو ترکیب فوق در نظر گرفت. ثابت‌های کشسانی به دست آمده از تغییر شکل‌های اعمال شده، در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. ثابت‌های الاستیکی (GPa)، مدول حجمی (GPa) Bv، مدول برشی (GPa) Gv، مدول یانگ (GPa) Ev و ضریب پواسون  $\nu$  برای کالکوژنیدهای  $Cu_2CdGeTe_4$  و  $Cu_2CdSnTe_4$ .

| نام ترکیب | $Cu_2CdGeTe_4$ | $Cu_2CdSnTe_4$ |
|-----------|----------------|----------------|
| $C_{11}$  | ۵۳             | ۵۳٫۵           |
| $C_{12}$  | ۳۲             | ۳۲٫۳           |
| $C_{13}$  | ۳۳٫۱           | ۳۲٫۱           |
| $C_{33}$  | ۵۳٫۷           | ۵۲٫۲           |
| $C_{44}$  | ۳۸٫۵           | ۳۶٫۱           |
| $C_{66}$  | ۳۵٫۴           | ۳۶٫۹           |
| Bv        | ۳۹٫۶           | ۳۹٫۱           |
| Gv        | ۲۶٫۶           | ۲۵٫۹           |
| Ev        | ۶۵٫۲           | ۶۳٫۸           |
| $\nu$     | ۰٫۲۳           | ۰٫۲۳           |

همان‌طور که مشاهده می‌شود، این مقادیر در شرایط پایداری بلور چهارگوشه در رابطه ۱ صدق می‌کنند. با استفاده از تقریب وویت<sup>۱</sup> [۱۶]، می‌توان مقادیر مدول

گرچه بایستی اشاره کنیم که در مطالعات تجربی اخیر موافق با نتایج نظری، مشخص شده است که ساختار حالت پایه برای دو ترکیب  $Cu_2ZnSnS_4$  و  $Cu_2ZnSnSe_4$  کسرتیت می‌باشد که به دلیل بی‌نظمی در اشغال کاتیون‌های Cu و Zn ممکن است با ساختار استنیت اشتباه گرفته شود [۱۳]. در این مطالعه همسو با مطالعات نظری برای دسته ترکیبات شامل Zn فاز KS به عنوان فاز پایدار مورد بررسی قرار گرفته است. کالکوژنیدهای چهارتایی شامل Cd به جز  $Cu_2CdGeS_4$ ، در ساختار ST متبلور می‌شوند و ساختار حالت پایه برای  $Cu_2CdGeS_4$ ، WST است [۱۴، ۱۲، ۳]. فاز پایدار برای دو ترکیب  $Cu_2CdGeTe_4$  و  $Cu_2CdSnTe_4$  به صورت تجربی ST گزارش شده است [۱۴] در حالی که پایداری این ترکیبات به طور نظری بررسی نشده است. به همین منظور پایداری این دو ترکیب را از نظر کشسانی بررسی کرده‌ایم.

یک بلور چهارگوشه دارای شش ثابت کشسانی مستقل  $C_{11}$ ،  $C_{12}$ ،  $C_{13}$ ،  $C_{33}$ ،  $C_{44}$  و  $C_{66}$  است. برای تعیین این ثابت‌ها، به شش معادله نیاز داریم بنابراین شش نوع تغییر شکل به بلور چهارگوشه اعمال می‌کنیم. سه تایی این تغییر شکل‌ها، متناظر با تغییر پارامترهای شبکه a و c است (تغییر شکل چهارگوشه) دو تغییر شکل، راست‌گوشه و دیگری تغییر شکل تک‌میل است. برای هر یک از این تغییر شکل‌ها و به ازای درصد‌های مختلف، بایستی انرژی کل محاسبه شده و منحنی تغییرات انرژی برحسب کرنش رسم شود.

شرایط پایداری کشسانی برای یک شبکه چهارگوشه عبارتند از [۱۵]:

جدول ۲. ثابت شبکه تعادلی (Å) محاسبه شده برای کلکوژنیدهای  $\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$  و  $\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$  همراه با نتایج تجربی.

| نام ترکیب                    | a=b (Å)    |            | c (Å)      |            |
|------------------------------|------------|------------|------------|------------|
|                              | تجربی [۱۴] | نتایج حاضر | تجربی [۱۴] | نتایج حاضر |
| $\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$ | ۶,۲۵       | ۶,۱۲       | ۱۲,۴۴      | ۱۱,۹۲      |
| $\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$ | ۶,۳۴       | ۶,۱۹       | ۱۲,۸۶      | ۱۲,۲۶      |

مقایسه نتایج محاسباتی حاصل شده با مقادیر تجربی متناظر، برای این ترکیبات اختلاف اندکی را میان مقادیر محاسباتی و تجربی نشان می‌دهد که این مطلب نشان‌دهنده این است که استفاده از تقریب GGA برای محاسبه خواص ساختاری همچون پارامتر شبکه تعادلی، انتخاب مناسبی است. مقادیر پارامترهای محاسبه شده برای هر دو ترکیب بزرگتر از مقادیر تجربی متناظر آنها می‌باشند و تطابق خوبی میان آنها وجود دارد و همان‌طور که انتظار می‌رود، ثابت شبکه با افزایش عدد اتمی مربوط به اتم‌های شرکت‌کننده در ترکیب افزایش می‌یابد. یعنی شاهد پارامتر شبکه بزرگتری برای ترکیب  $\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$  نسبت به ترکیب  $\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$  هستیم.

### خواص الکترونی

بررسی خواص الکترونی شامل محاسبه ساختار نواری و طیف چگالی حالت‌های الکترونی این ترکیبات می‌باشد. ساختار نواری الکترونی یک جسم جامد (یا به‌طور مختصر ساختار نواری) توصیف کننده گستره‌های انرژی نواری مجاز و گاف‌های نواری است و با رسم ویژه مقادیر در دسترس برای الکترون‌های جسم جامد برحسب بردارهای موج  $k$  (نوارهای انرژی  $\epsilon_n(k)$ ) در طرح منطقه‌ای کاهش یافته، به‌دست می‌آید. در محاسبه ساختار نواری ترکیبات مورد نظر از تابعی‌های EV، PBE و همچنین تابعی mBJ استفاده شده است. ساختار نواری کلکوژنیدهای  $\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$ ،  $\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$  و  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  که هر

حجمی (B)، مدول برشی (G)، مدول یانگ (E) و ضریب پواسون (ν) را برای تقارن چهارگوشه از ثابت‌های کشسانی، طبق رابطه ۲ محاسبه نمود. این مقادیر نیز در جدول ۱ ذکر شده‌اند.

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + 2C_{13})$$

$$G_V = \frac{1}{15}(2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13}) + \frac{1}{5}(2C_{44} + C_{66}) \quad ۲$$

$$\nu_V = \frac{1}{2} \left[ \frac{B_V - (2/3)G_V}{B_V + (1/3)G_V} \right], \quad E_V = \frac{9B_V G_V}{G_V + 3B_V}$$

پس از بررسی فازهای پایدار و در ادامه بررسی خواص ساختاری مربوط به این کلکوژنیدها، پارامترهای شبکه متناظر با این ترکیبات بایستی بهینه شوند اما از آنجایی که در مطالعات نظری موجود پارامترهای شبکه تمامی ترکیبات به‌استثنای دو ترکیب  $\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$  و  $\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$  محاسبه شده است، ما از محاسبه مجدد این پارامترها اجتناب کرده و از نتایج مندرج در مقالات منتشر شده از این مطالعات استفاده کرده‌ایم [۳، ۱۱، ۲۱-۱۷]. پارامترهای شبکه برای دو ترکیب ذکر شده فقط توسط یک گروه از محققین، آن هم در حدود ۲۰ سال پیش به‌صورت تجربی گزارش شده است [۱۴] و نتیجه نظری برای این دو ترکیب موجود نمی‌باشد. لذا پارامترهای شبکه این دو ترکیب محاسبه نشده است. برای محاسبه ثابت شبکه این ترکیبات، نمودار تغییرات انرژی آنها برحسب حجم، با استفاده از معادله حالت مورناگان [۲۲] برازش شده است. نتایج مربوط به مقادیر محاسبه شده به‌همراه نتایج تجربی در جدول ۲ خلاصه شده است.

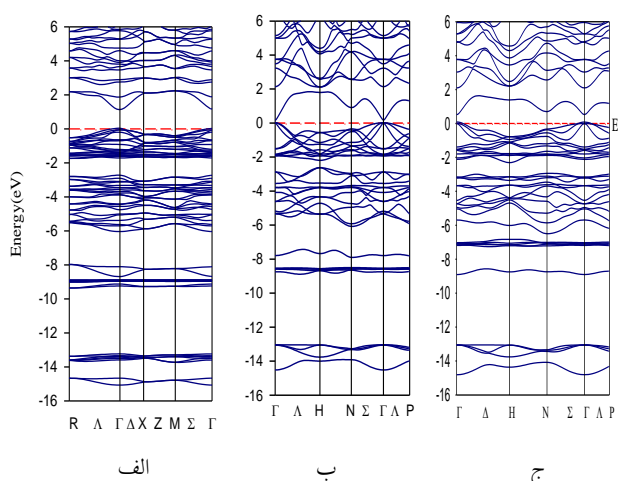
تکرار می‌شود اما در این بازه سهم عمده‌ای از اوربیتال‌های ۳d اتم Zn را خواهیم داشت. در بازه‌های انرژی بالاتر، یعنی از ۶٫۵- تا سطح فرمی و همچنین از سطح فرمی تا محدوده ۶ الکترون‌ولت در شکل ۱، فقط تپگنی‌هایی در نقاط  $\Gamma$  و H را خواهیم داشت. در بازه انرژی ۶٫۵- تا سطح فرمی سهم عمده‌ای از اوربیتال‌های ۳d اتم‌های Cu و ۳p اتم‌های S وجود دارد در حالی که در نوارهای بالاتر سهم‌هایی از اوربیتال‌های d و p اتم‌های S و p اتم Ge قابل مشاهده است.

مهم‌ترین پارامتر در بررسی ساختار نواری، گاف انرژی است. در بین این ترکیبات به جز کالکوژنیدهای  $\text{Cu}_2\text{ZnGeTe}_4$ ،  $\text{Cu}_2\text{ZnSnTe}_4$  و  $\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$  سایر ترکیبات دارای گاف نواری مستقیم در نقطه  $\Gamma$  هستند. گاف نواری ترکیبات مذکور غیرمستقیم بوده و بین نقاط  $\Gamma$  (محل قرارگیری لبه نوار ظرفیت) و N (محل قرارگیری لبه نوار رسانش) اتفاق می‌افتد. قابل ذکر است که در مورد ترکیب  $\text{Cu}_2\text{ZnGeTe}_4$  نوع گاف محاسبه شده با استفاده از تابعی PBE (مستقیم) و EV (غیرمستقیم) متفاوت است که این اختلاف با به‌کار بردن تابعی mBJ و مشخص شدن غیرمستقیم بودن گاف رفع گردیده است. همچنین در مورد ترکیب  $\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$  گاف غیرمستقیم به‌دست آمده با استفاده از تابعی‌های PBE و EV (بین نقاط  $\Gamma$  و N)، با استفاده از تابعی mBJ به گاف مستقیم تغییر کرده است. مقادیر گاف تعیین شده برای تمامی ترکیبات با استفاده از هر سه تابعی و نیز به‌همراه یک نمونه از مقادیر محاسباتی و تجربی موجود در جدول ۳ آورده شده است.

از مقایسه مقادیر موجود در جدول ۳ نتایج زیر برداشت می‌شود:

۱. مقایسه مقادیر گاف با تابعی‌های مختلف نشان می‌دهد به‌استثنای ترکیب  $\text{Cu}_2\text{ZnGeTe}_4$ ، در مورد سایر ترکیبات به‌ترتیب با تغییر تابعی از PBE به EV

کدام به‌ترتیب نمونه‌ای از ترکیباتی با ساختار WST، ST و KS هستند در شکل ۱ آورده شده است. در مورد ترکیباتی با ساختارهای ST و KS علاوه بر نمونه‌های ذکر شده، سایر ترکیبات نیز دارای ساختارهای نواری مشابهی هستند.



شکل ۱. ساختار نواری کالکوژنیدهای الف)  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  (ب)  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  (ج)  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$

همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود هر سه ساختار ترکیبات مورد نظر، مشابه نیم‌رسانا هستند. در زیر تراز فرمی این ساختارها، چندین مؤلفه نواری وجود دارد. بالای تراز فرمی برای ساختار WST دارای ساختار پیوسته‌ای است در حالی که برای ترکیباتی با ساختارهای ST و KS، آن‌گونه که مشخص است نوار رسانش شامل یک تک نوار است. با توجه به شکل ۱ در این ساختارها شاهد تپگنی‌هایی خواهیم بود. به‌عنوان نمونه تپگنی‌های مشاهده شده برای ترکیب  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  مطابق شکل ۱ به این صورت است: در محدوده انرژی ۱۴- تا ۱۳٫۶- الکترون‌ولت در نقاط  $\Gamma$ ، H و همچنین در یک نقطه میان نقاط H و N دارای تپگنی هستیم. محدوده ذکر شده شامل سهم عمده‌ای از اوربیتال‌های ۳s اتم‌های S است. این تپگنی‌ها بار دیگر در محدوده انرژی ۷٫۵- تا ۶٫۵- الکترون‌ولت

عدد اتمی کالکوزن از ۱۶ به ۳۴ و سپس به ۵۲، مقدار گاف انرژی کاهش می‌یابد. مبنای مقایسه تابعی mBJ است که ارائه دهنده تصویر بهتری از گاف می‌باشد.

جدول ۳. مقایسه گاف انرژی (eV) محاسبه شده برای کلکوزن‌های چهارتایی با نتایج تجربی موجود و محاسبات دیگران.

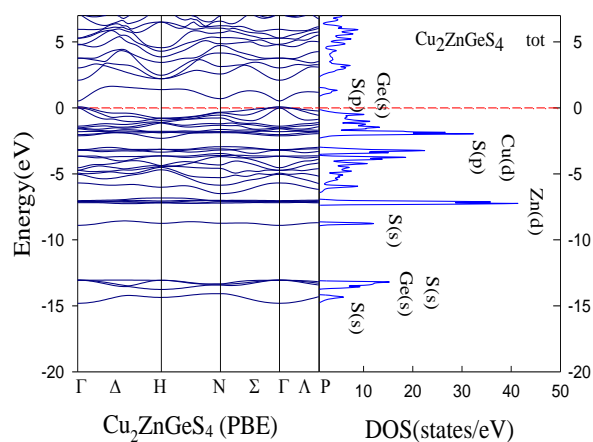
| نام ترکیب                           | PBE            | EV             | mBJ           | تجربی         | کار دیگران       |
|-------------------------------------|----------------|----------------|---------------|---------------|------------------|
| Cu <sub>2</sub> ZnGeS <sub>4</sub>  | ۰٫۴۳           | ۰٫۷۴           | ۱٫۱۱          | -             | ۰٫۵۳<br>[۱۱]     |
| Cu <sub>2</sub> ZnGeSe <sub>4</sub> | ۰٫۰۰۵          | ۰٫۳۴           | ۰٫۵           | -             | ۰٫۰۵<br>[۲۵]     |
| Cu <sub>2</sub> ZnGeTe <sub>4</sub> | ۰٫۰۰۴          | ۰٫۳۰<br>(ind)  | ۰٫۱۵<br>(ind) | -             | -۰٫۱۸<br>[۲۶]    |
| Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub>  | ۰٫۰۳           | ۰٫۳۵           | ۰٫۶۱          | ۱/۵<br>[۲۷]   | ۰٫۲۸<br>[۲۸]     |
| Cu <sub>2</sub> ZnSnSe <sub>4</sub> | ۰٫۰۰۴          | ۰٫۱۸           | ۰٫۲۸          | ۱/۴<br>[۲۹]   | ۰٫۰۲<br>[۲۸]     |
| Cu <sub>2</sub> ZnSnTe <sub>4</sub> | -۰٫۰۱<br>(ind) | ۰٫۲۱<br>(ind)  | ۰٫۲۲<br>(ind) | -             | -                |
| Cu <sub>2</sub> CdGeS <sub>4</sub>  | ۰٫۵۸           | ۱٫۰۹           | ۱٫۴۳          | ۱/۹-۲<br>[۳۰] | -                |
| Cu <sub>2</sub> CdGeSe <sub>4</sub> | ۰٫۰۱           | ۰٫۰۶           | ۰٫۴۱          | ۱/۲۰<br>[۱۲]  | ۰٫۰۱۷۰۱۱<br>[۲۰] |
| Cu <sub>2</sub> CdGeTe <sub>4</sub> | -۰٫۳۵<br>(ind) | -۰٫۱۳<br>(ind) | ۰٫۱۲          | -             | -                |
| Cu <sub>2</sub> CdSnS <sub>4</sub>  | ۰٫۱۴           | ۰٫۶۰           | ۰٫۶۴          | ۱/۳۷<br>[۱۲]  | ۰٫۰۳۳<br>[۲۶]    |
| Cu <sub>2</sub> CdSnSe <sub>4</sub> | ۰              | ۰٫۱۶           | ۰٫۴۰          | ۰/۹۶<br>[۱۲]  | ۰٫۰۰۰۴۸۴<br>[۲۰] |
| Cu <sub>2</sub> CdSnTe <sub>4</sub> | ۰              | ۰٫۱۶           | ۰٫۳۸          | -             | -                |

و سپس به mBJ، مقادیر گاف نواری بهبود یافته و به مقادیر تجربی موجود نزدیک‌تر می‌شوند. با وجود اینکه نتیجه فوق دلالت بر تطابق بیشتر روش mBJ با مقادیر تجربی دارد، اما هنوز تفاوت‌های زیادی میان مقادیر محاسبه شده با این تابعی و مقادیر تجربی وجود دارد. برای محاسبه دقیق‌تر گاف انرژی می‌بایست از تقریب GW [۲۳] که مناسب‌ترین شیوه برای محاسبه گاف نواری است، استفاده کرد. این روش که در آن اثرات بس‌ذره‌ای لحاظ شده است در کدهایی نظیر exciting [۲۴] موجود می‌باشد. در مورد ترکیب Cu<sub>2</sub>ZnGeTe<sub>4</sub>، گاف نواری محاسبه شده با تابعی mBJ کمتر از گاف به‌دست آمده با تابعی EV است. اثرات تغییر تابعی بر روی گاف، به‌عنوان نمونه برای ترکیب Cu<sub>2</sub>CdGeS<sub>4</sub> در شکل ۲ نشان داده شده است.

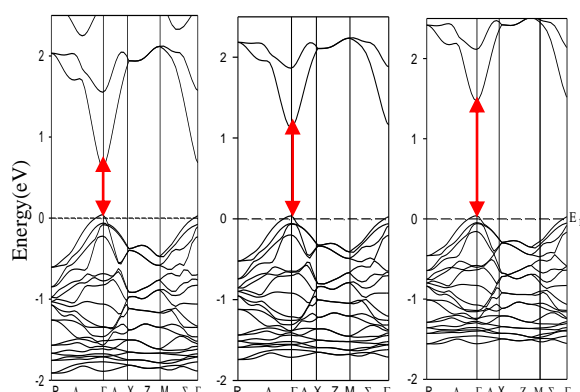
۲. مقدار گاف انرژی محاسبه شده برای ترکیب Cu<sub>2</sub>CdGeS<sub>4</sub>، صرف‌نظر از نوع تابعی به‌کار رفته، از سایر ترکیبات بیشتر است. زیرا ساختار حالت پایه این ترکیب WST است و ترکیبات استخراج شده از ZB گاف نواری بزرگتری از ترکیبات استخراج شده از ZB دارند.

۳. با ثابت ماندن کاتیون گروه II (Zn یا Cd) در ترکیباتی با آنیون متناظر، با تغییر کاتیون گروه IV از Ge به Sn، گاف نواری کاهش می‌یابد. موارد استثنا ترکیبات تلوریدی می‌باشند. در دو ترکیب Cu<sub>2</sub>CdGeTe<sub>4</sub> و Cu<sub>2</sub>CdSnTe<sub>4</sub> (با سه تابعی) و همچنین دو ترکیب Cu<sub>2</sub>ZnSnTe<sub>4</sub> و Cu<sub>2</sub>ZnGeTe<sub>4</sub> (با تابعی mBJ)، با افزایش اندازه کاتیون گروه چهار از ژرمانیوم به قلع، گاف انرژی افزایش یافته است.

۴. در ترکیباتی با کاتیون‌های گروه II و IV متناظر، با تغییر آنیون از S به Se و سپس به Te یعنی با افزایش

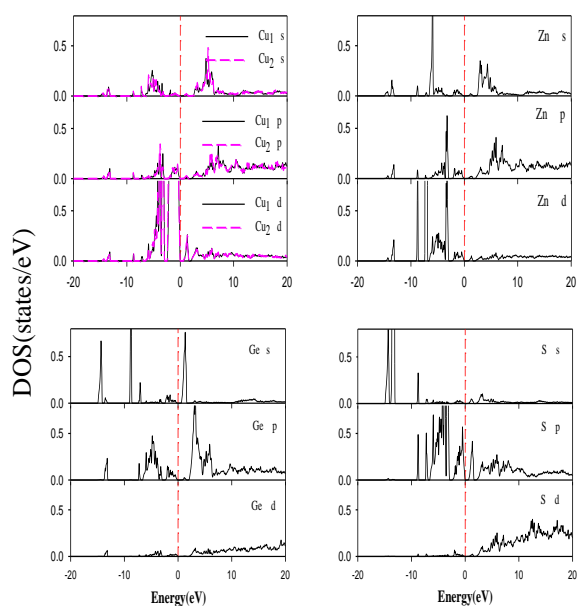


الف



الف ب ج

شکل ۲: ساختار نواری  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  با تقریب الف (PBE ب) شکل ج EV mBJ



ب

شکل ۳: الف) طیف چگالی حالت کلی به همراه ساختار نواری و ب) طیف چگالی حالت جزئی ترکیب  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ .

تغییرات گاف نواری ترکیبات، با تغییر اندازه کاتیون گروه IV و آنیون گروه VI در ترکیباتی با کاتیون گروه II یکسان (به جز برای موارد استثنا) به صورت زیر قابل توجیه است:

دلایل اصلی تغییرات ذکر شده در بالا را می توان با بررسی طیف چگالی حالت ترکیبات و با توجه به سهم عمده اوربیتال های سازنده نوارهای رسانش و ظرفیت توجیه کرد.

سطح زیر منحنی چگالی حالت ها در هر گستره انرژی، بیانگر تعداد حالت های مجاز حضور الکترون در آن بازه انرژی است. در شکل ۳ چگالی حالت های کلی و جزئی در تقریب شیب تعمیم یافته (PBE-GGA) برای کالکوژنید  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ ، به عنوان نمونه رسم شده است. سایر ترکیبات دارای طیف های مشابهی هستند. از بررسی چگالی حالت های الکترونی، به این نتیجه می رسیم که در تمام این ترکیبات بالاترین نوار ظرفیت شامل سهم اوربیتال های d اتم های مس و p اتم های کالکوژن (S, Se, Te) و پایین ترین نوار رسانش شامل سهم اوربیتال های s اتم گروه IV و p اتم های کالکوژن است.



درون‌نواری متناظر با سهم الکترونی حامل‌های آزاد هستند و لذا اهمیت خاصی در مواد رسانا مثل فلزات و شبه‌فلزات دارند. ترکیبات مورد نظر نیم‌رسانا هستند، بنابراین بایستی سهم‌های بین‌نواری (مستقیم و غیرمستقیم) در نظر گرفته شوند. در این مطالعه فقط سهم گذارهای بین‌نواری ناشی از انتقال‌های مستقیم، که شامل یک جمع‌بندی روی تمام انتقال‌های ممکن از حالت‌های پر شده به حالت‌های پر نشده می‌باشند، با استفاده از تقریب فاز کاتوره‌ای (RPA) محاسبه شده‌اند [۳۱]. گذارهای بین‌نواری غیرمستقیم ناشی از پراکندگی‌های فونونی هستند و سهم کوچکی (در حدود میلی‌الکترون‌ولت) در تابع دی‌الکتریک خواهند داشت [۳۲]. به‌عنوان نمونه‌ای برای نشان دادن سهم کوچک این گذارها می‌توان به بررسی خواص اپتیکی ترکیب  $\text{SnI}_2$  توسط اریکسون و همکارانش [۳۳] اشاره نمود. رابطه مورد استفاده برای قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک  $\epsilon_2(\omega)$ ، با لحاظ کردن گذارهای اپتیکی مستقیم، به‌صورت زیر می‌باشد [۳۱]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{c,v} \int d\mathbf{k} \langle c_k | p^\alpha | v_k \rangle \langle v_k | p^\beta | c_k \rangle \delta(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk} - \omega) \quad 3$$

که در این رابطه  $|v_k\rangle$  و  $|c_k\rangle$  حالت‌های الکترون در نوار ظرفیت و رسانش با بردار موج  $\mathbf{k}$  و  $\epsilon_{vk}$  و  $\epsilon_{ck}$  به‌ترتیب انرژی متناظر با این حالت‌ها هستند. قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک  $\epsilon_1(\omega)$  نیز با استفاده از رابطه کرامرز-کرونیک [۳۴] محاسبه می‌شود:

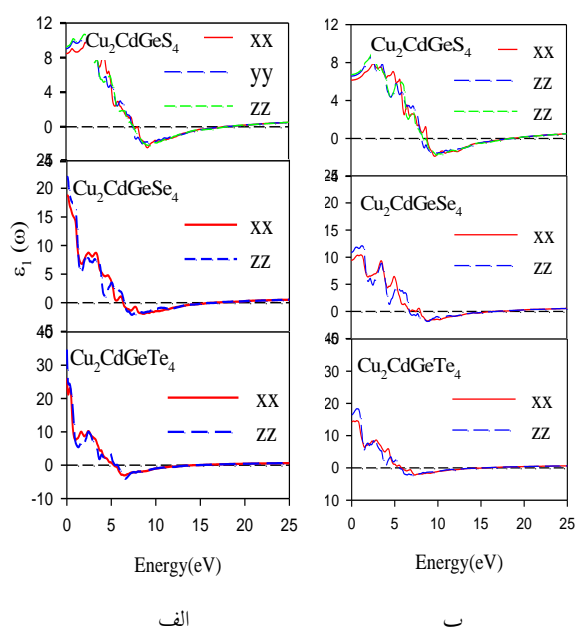
$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad 4$$

که در آن  $p$  قسمت اصلی انتگرال می‌باشد. با دانستن قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک، سایر کمیت‌های اپتیکی از جمله ضریب جذب و طیف اتلاف نیز قابل حصول هستند [۳۴]. تابع

جایگزینی Ge با Sn در ترکیبات شامل آنیون‌های یکسان و به‌طور متناظر افزایش اندازه کاتیون گروه IV، سبب تضعیف نیروی دافعه تراز s-p بین اتم‌های گروه VI (S, Se, Te) و گروه IV (Ge, Sn) شده و لذا پایین آمدن کمینه نوار رسانش و کاهش گاف را در پی خواهد داشت. از طرف دیگر جانشینی S با Se (با ثابت ماندن کاتیون گروه IV) نیز گاف نواری را کاهش می‌دهد. در تغییرات حاصل در این مورد، بالا رفتن نوار ظرفیت نیز سهیم می‌باشد زیرا با این جایگزینی هیبرید شدگی بین حالت‌های Cu 3d و p آنیون گروه VI، به‌علت بزرگ شدن اندازه آنیون کمتر خواهد شد. نتیجه بالا در مورد جانشین شدن Se با Te نیز برقرار است. نکته قابل توجه دیگر این است که در این ترکیبات، اتم‌های Zn و Cd اثر کمی روی گاف نواری دارند زیرا در گستره‌های انرژی واقع در زیر نوار ظرفیت و یا بالای نوار رسانش جایگزیده هستند. با توجه به شکل ۴ و از مقایسه ساختار نواری به دست آمده از روش GGA و mBJ می‌توان گفت که پتانسیل mBJ باعث جابه‌جایی حالت‌های بالای سطح فرمی در نوار رسانش شده و این جابه‌جایی به نتایجی منجر می‌شود که با تجربه سازگارتر است. این جابه‌جایی مربوط به حالت‌های s اتم گروه IV و p اتم‌های کلکوژن است.

### خواص اپتیکی

ویژگی‌های اپتیکی مواد را می‌توان با محاسبه تابع دی‌الکتریک توصیف نمود. بررسی تابع دی‌الکتریک با استفاده از طیف‌نمایی اپتیکی در مطالعه ساختار نواری مواد بسیار سودمند است. در این بخش به تحلیل طیف تابع دی‌الکتریک ترکیبات  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$  می‌پردازیم. این تابع که برای توصیف پاسخ بلور به میدان الکترومغناطیسی به کار برده می‌شود، دارای دو سهم گذار درون‌نواری و بین‌نواری است و از دو بخش حقیقی و موهومی تشکیل می‌شود. گذارهای



شکل ۴: قسمت‌های حقیقی تابع دی‌الکتریک برای کالکوژنیدهای چهارتایی  $\text{Cu}_2\text{CdGeVI}_4$  ( $\text{VI}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), با تقریب الف) PBE ب) mBJ.

بایستی توجه کرد که در تقریب mBJ ریشه‌ها در انرژی بالاتری نسبت به تقریب GGA قرار گرفته‌اند. دنباله طیف ترکیبات نیز شامل یک کمینه و افزایش آهسته طیف به سمت صفر، در انرژی‌های بالاتر است. در منطقه‌ای که کمینه اتفاق می‌افتد تابع منفی است یعنی امواج در این نواحی منتشر نمی‌شوند. در این نواحی که آنها را نواحی غیرمجاز می‌نامند، فرآیندهای جذب و اتلاف را خواهیم داشت و بلور شفافیت خود را از دست می‌دهد. از طرف دیگر، از مقایسه اثرات جانشینی آنیونی یعنی افزایش سایز آنیون از S به Se و سپس به Te، در هر دو شکل دیده می‌شود که صرف نظر از نوع ساختار بلوری، ساختارهای اصلی طیف‌ها به سمت انرژی‌های پایین‌تر منتقل می‌شوند یعنی ریشه‌های تابع  $\epsilon_1(\omega)$  در انرژی‌های پایین‌تر اتفاق می‌افتد که این تغییرات به پایین آمدن نوارهای رسانش برمی‌گردد. همچنین اثر پتانسیل mBJ کاهش شدت قله‌ها و انتقال ساختار اصلی طیف‌ها به سمت انرژی‌های بالاتر است.

دی‌الکتریک یک تانسور تقارنی مرتبه دوم است و در حالت کلی دارای شش مؤلفه مستقل  $\epsilon_{xx}(\omega)$ ،  $\epsilon_{xy}(\omega)$ ،  $\epsilon_{yy}(\omega)$ ،  $\epsilon_{yz}(\omega)$ ،  $\epsilon_{zz}(\omega)$  می‌باشد. بعضی از این مؤلفه‌ها بسته به تقارن‌های بلوری می‌توانند صفر باشند. ترکیبات مورد مطالعه دارای ساختار تقارنی چهارگوشه یا راست گوشه هستند. تقارن چهارگوشه که تقارن تک محوری نیز نامیده می‌شود، دارای یک محور اپتیکی است که معمولاً با Z نشان داده می‌شود. در ترکیباتی با این تقارن ویژگی‌های اپتیکی در راستاهای X و Y یکسان، اما متفاوت با جهت Z است. ساختارهای راست گوشه به علت وجود سه صفحه تقارنی، دارای سه مؤلفه مستقل  $\epsilon_{xx}(\omega)$ ،  $\epsilon_{yy}(\omega)$  و  $\epsilon_{zz}(\omega)$  هستند.

در شکل ۴ طیف‌های قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک  $\epsilon_1(\omega)$  مربوط به ترکیبات  $\text{Cu}_2\text{CdGeVI}_4$  ( $\text{VI}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) با استفاده از دو تابعی PBE و mBJ آورده شده است. همان‌طور که در بالا اشاره شد و در طیف‌ها نیز دیده می‌شود، می‌بینیم که تابع  $\epsilon_1(\omega)$  به علت تقارن راست گوشه برای ساختار WST دارای سه مؤلفه و برای ساختارهای ST و KS با تقارن چهارگوشه دارای دو مؤلفه است. عدم انطباق کامل این مؤلفه‌ها در طیف مربوطه، دلالت بر ناهمسانگردی ترکیبات مورد نظر دارد. در این طیف‌ها پس از مشاهده چندین قله، شاهد صفر شدن مقدار  $\epsilon_1(\omega)$  هستیم. این مقادیر صفر (ریشه‌های تابع  $\epsilon_1(\omega)$ )، دارای مفهوم فیزیکی هستند و یک شرط لازم برای ایجاد نوسانات پلاسمونی به‌شمار می‌آیند. تفسیر دقیق نوسانات پلاسمونی به‌همراه طیف اتلاف انرژی الکترون صورت می‌گیرد.

مستقیم ثابت دی‌الکتریک و ضریب شکست نتایج فوق برای ضریب شکست نیز برقرار است.

جدول ۴. ثابت دی‌الکتریک استاتیک و ضریب شکست محاسبه شده برای کلکوژنیدهای  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$  با دو تقریب PBE و mBJ

| نام ترکیب                    | $\epsilon(0)$ |       | $n(0)$ |      |
|------------------------------|---------------|-------|--------|------|
|                              | PBE           | mBJ   | PBE    | mBJ  |
| $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$  | ۱۱,۱۱         | ۷,۴۸  | ۳,۳۳   | ۲,۷۳ |
| $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ | ۱۶,۳۵         | ۱۰,۵۵ | ۴,۰۴   | ۳,۲۵ |
| $\text{Cu}_2\text{ZnGeTe}_4$ | ۲۰,۹۴         | ۱۴,۰۴ | ۴,۵۸   | ۳,۷۵ |
| $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  | ۱۵,۱۸         | ۸,۳۸  | ۳,۹۰   | ۲,۸۹ |
| $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ | ۱۷,۶۶         | ۱۱,۱۵ | ۴,۲۰   | ۳,۳۴ |
| $\text{Cu}_2\text{ZnSnTe}_4$ | ۱۹,۸۱         | ۱۳,۰۴ | ۴,۴۵   | ۳,۶۱ |
| $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  | ۸,۹۳          | ۶,۴۹  | ۲,۹۹   | ۲,۵۵ |
| $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ | ۲۰,۴۷         | ۹,۳۰  | ۴,۵۲   | ۳,۰۵ |
| $\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$ | ۲۹,۲۱         | ۱۵,۲۰ | ۸,۳۲   | ۳,۹۰ |
| $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  | ۱۱,۶۸         | ۷,۶۰  | ۳,۴۲   | ۲,۷۶ |
| $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ | ۱۷,۵۷         | ۹,۱۰  | ۴,۱۹   | ۳,۰۲ |
| $\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$ | ۱۷,۸۸         | ۱۱,۰۳ | ۴,۲۳   | ۳,۳۲ |

در شکل ۵ شاهد طیف‌های قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک  $\epsilon_2(\omega)$  برای ترکیبات  $\text{Cu}_2\text{CdGeVI}_4$  (VI=S, Se, Te) با دو تابعی PBE و mBJ هستیم.

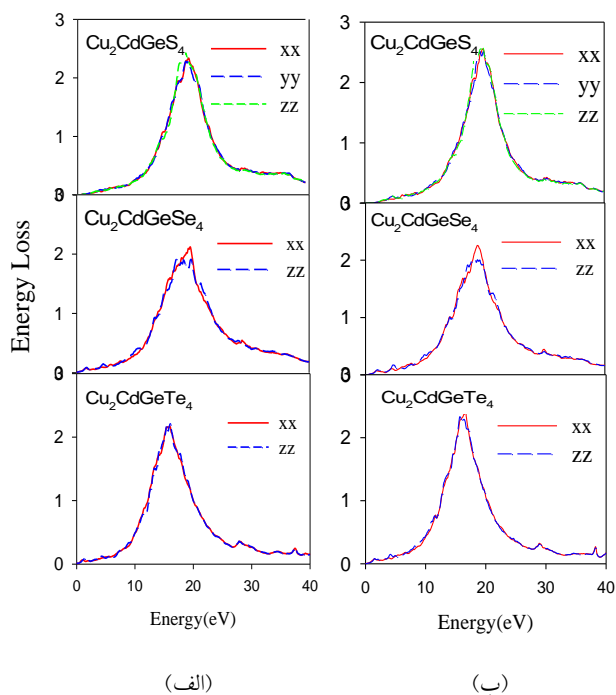
قله‌های موجود در این طیف‌ها، منطبق بر نقاط بحرانی طیف‌های چگالی حالت‌های توأم (JDOS) هستند و نقش اصلی را در گذارهای اپتیکی بین‌نواری برعهده دارند. در نواحی که  $\epsilon_2(\omega)$  دارای قله است بیشترین جذب صورت می‌گیرد. در اینجا نیز اثرات جان‌شینی آنیونی همانند تابع  $\epsilon_1(\omega)$  است. اولین تغییرات سریع در منحنی قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک (گاف اپتیکی)، متناسب با مقدار گاف انرژی محاسبه شده از ساختار نواری است. به‌عنوان نمونه مقدار گاف اپتیکی محاسبه شده برای ترکیب  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  با تابعی

سایر ترکیبات نیز طیف‌های تقریباً مشابهی دارند و فقط در آنها مکان وقوع قله‌ها، ریشه‌های تابع  $\epsilon_1(\omega)$  و مکان وقوع کمینه‌ها متفاوت است.

یکی از مهم‌ترین کمیت‌ها در بررسی طیف قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک، ثابت دی‌الکتریک استاتیک،  $\epsilon(0)$  است که توصیف‌کننده استتار الکترواستاتیکی، برهم‌کنش‌های الکترون-الکترون، الکترون-شبکه و الکترون-ناخالصی در بلورها می‌باشد و از رابطه ۵ به‌دست می‌آید:

$$\epsilon(0) = \frac{[\epsilon_{xx}(0) + \epsilon_{yy}(0) + \epsilon_{zz}(0)]}{3} \quad 5$$

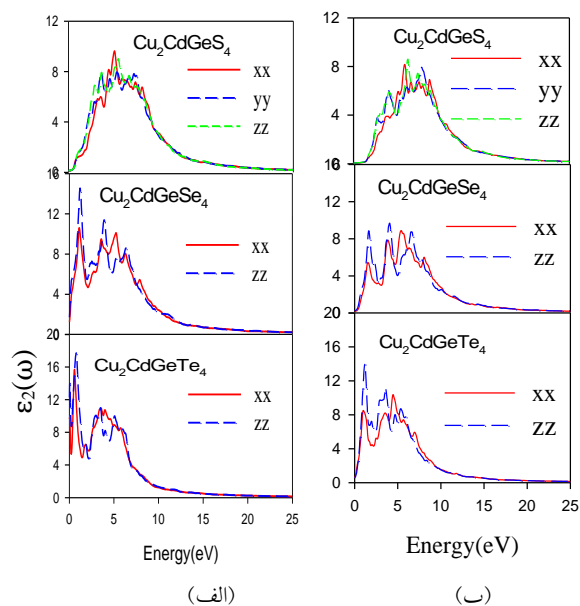
مقادیر ثابت دی‌الکتریک استاتیک ترکیبات  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$  به‌همراه جذر این مقادیر که مشخص‌کننده ضریب شکست (n) می‌باشد، با استفاده از دو تابعی PBE و mBJ در جدول ۴ آورده شده است. لازم به‌ذکر است که به‌جز برای ترکیب  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  هیچ‌گونه نتیجه نظری و تجربی به‌منظور مقایسه برای سایر ترکیبات وجود ندارد. در مورد ترکیب  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  لی و همکاران [۲۰] ثابت دی‌الکتریک استاتیک را براساس روش‌های محاسباتی ۱۴/۳۲ گزارش کرده‌اند. همان‌طور که از مقایسه مقادیر ثابت دی‌الکتریک دیده می‌شود، با تغییر آنیون از S به Se و سپس به Te، (صرف‌نظر از نوع تابعی به‌کار رفته) در هر دو دسته ترکیب شامل Zn یا Cd (با کاتیون گروه IV متناظر) مقادیر ثابت دی‌الکتریک افزایش می‌یابد. این نتیجه مورد انتظار است، چون روند تغییرات ثابت دی‌الکتریک با آستانه گذارهای اپتیکی، یعنی روند تغییرات گاف نسبت عکس دارد. همچنین مشاهده می‌شود که نتایج به‌دست آمده از mBJ کمتر از مقادیر GGA است که با بیشتر به‌دست آمدن گاف در تقریب mBJ نسبت به GGA، در توافق است. با توجه به رابطه



شکل ۶. طیف اتلاف انرژی الکترون برای کالکوژنیدهای چهارتایی  $\text{Cu}_2\text{CdGeVI}_4$  ( $\text{VI}=\text{S, Se, Te}$ ) با تقریب الف) PBE ب) mBJ.

شاخص ترین قله در طیف اتلاف به عنوان قله پلاسمونی شناخته می شود که بیانگر نوسانات دسته جمعی چگالی بار الکترونی در بلور است. انرژی قله های بیشینه در این طیف با انرژی پلاسمون های حجمی تعریف می شود. قله های پلاسمونی در طیف اتلاف، در مکان هایی واقع می شوند که دامنه های هر دو تابع  $\epsilon_1(\omega)$  و  $\epsilon_2(\omega)$  در آن انرژی ها، کوچک است. بنابراین آن گونه که انتظار می رود در شکل ها بیشینه شاخصی به ازای ریشه های  $\epsilon_1(\omega)$  مشاهده نمی کنیم زیرا در این مکان ها دامنه تابع  $\epsilon_2(\omega)$  قابل توجه است. با مقایسه طیف های حاصل از تابعی های PBE و mBJ، مشاهده می شود که در تابعی mBJ پلاسمون های حجمی در انرژی های بالاتری واقع می شوند.

PBE-GGA در راستای x, y و z به ترتیب ۰٫۷۲eV، ۰٫۸۰ eV و ۰٫۸۳ eV می باشد که با گاف انرژی محاسبه شده از ساختار نواری تقریباً سازگاری دارد. ملاحظه می شود که اولین تغییرات سریع در منحنی  $\epsilon_2(\omega)$  با تقریب mBJ نسبت به تقریب GGA، در انرژی های بالاتری رخ می دهد که با افزایش گاف در تقریب mBJ در توافق است. همچنین در تقریب mBJ نسبت به GGA، شاخص ترین قله ها با کاهش در مقدار در انرژی های بالاتری قرار گرفته است.



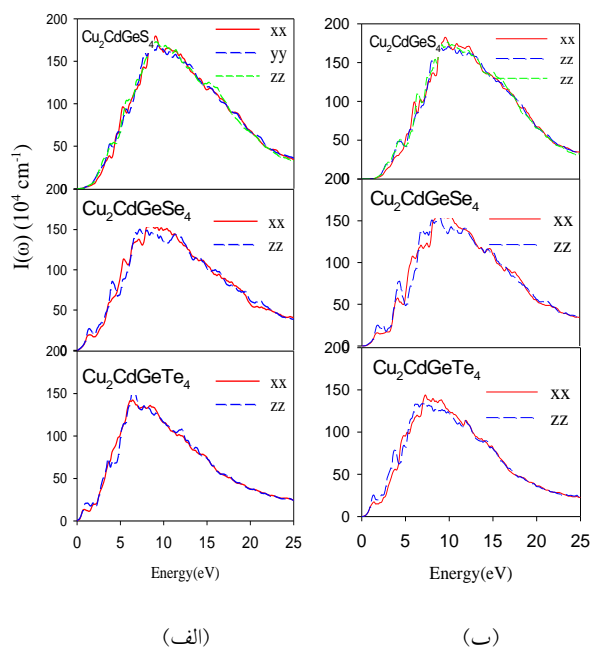
شکل ۵. قسمت های موهومی تابع دی الکتریک برای کالکوژنیدهای چهارتایی  $\text{Cu}_2\text{CdGeVI}_4$  ( $\text{VI}=\text{S, Se, Te}$ ) با تقریب الف) PBE ب) mBJ.

در ادامه به منظور بررسی بیشتر خواص اپتیکی این کالکوژنیدهای چهارتایی، تابع اتلاف انرژی الکترون (EELS) که یکی از مهم ترین کمیت ها به منظور تعیین خواص ماکروسکوپی و میکروسکوپی جامدات می باشد، در شکل ۶ نشان داده شده است. این تابع متناسب با احتمال اتلاف انرژی E در واحد طول برای یک الکترون در حال عبور از محیط است.

همان‌طور که قبلاً بیان شد طیف‌های محاسباتی با دو تابعی PBE و mBJ محاسبه شده‌اند. طیف‌های تجربی هر دو ترکیب از بررسی فیلم‌های نازک آن‌ها و با استفاده از روش بیضی‌سنجی تعیین شده‌اند. محدوده طیفی مورد بررسی برای ترکیب  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ۰٫۷۳ تا ۶٫۵ الکترون‌ولت و برای ترکیب  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  ۰٫۵ تا ۹ الکترون‌ولت می‌باشد. ضمن اینکه بایستی اشاره کنیم که به‌منظور مقایسه بهتر، طیف‌های محاسباتی به‌سمت انرژی‌های بالاتر جابه‌جا شده‌اند. متأسفانه برای سایر ترکیبات هیچ‌گونه نتیجه تجربی برای مقایسه وجود ندارد.

همان‌گونه که از شکل‌ها مشاهده می‌شود در مورد هر دو ترکیب و صرف نظر از نوع تابعی بکار رفته، ساختارهای موجود در طیف‌های تجربی تابع  $\epsilon_2(\omega)$ ، در طیف محاسباتی ما گرچه با دامنه‌ای متفاوت، بازتولید شده‌اند. به‌طوری‌که قله‌ها و شانه‌های موجود در طیف‌های تجربی در طیف‌های محاسباتی ما نیز وجود دارند. تفاوت دامنه و همچنین وجود ساختارهای پهن‌تر در طیف‌های تجربی، به تشکیل نقص‌های بلوری و احتمال وجود تهی‌جاها در فیلم‌های نازک برمی‌گردد. در مورد هر دو ترکیب، کاهش شدت قله‌ها در تابعی mBJ نسبت به تابعی PBE مشخص است. همچنین بایستی اشاره کنیم که میزان جابه‌جایی در مورد دو تابعی به‌کار رفته، با توجه به اختلاف گاف محاسبه شده با این تابعی‌ها، متفاوت است.

طیف ضریب جذب ترکیبات نمونه نیز در شکل ۷ آورده شده است. این کمیت یکی از معیارهای ارزیابی در استفاده از مواد فوتوالکتریکی است. طیف‌های جذب به‌ازای انرژی‌های بیشتر از گاف به‌علت گذارهای بین‌نواری دارای پاشندگی هستند. با توجه به شکل‌ها دیده می‌شود که این ترکیبات دارای یک ضریب جذب خیلی بالا (از مرتبه  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) و یک طیف جذب پهن هستند. بنابراین می‌توانند یکی از گزینه‌های مناسب برای استفاده به‌عنوان لایه جاذب فیلم نازک سلول‌های خورشیدی باشند.



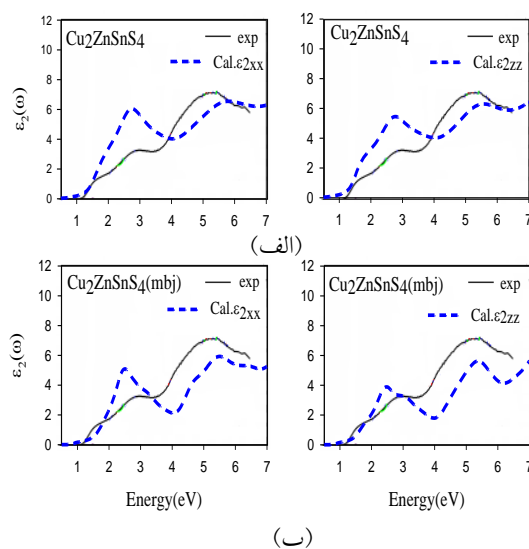
شکل ۷. طیف ضریب جذب برای کلکوزنیدهای چهارتایی  $\text{Cu}_2\text{CdGeVI}_4$  (VI=S, Se, Te) با تقریب الف) PBE ب) mBJ

در پایان مقایسه‌ای بین نتایج محاسباتی کار حاضر با نتایج تجربی که تنها برای دو ترکیب  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  و  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  در دسترس هستند، خواهیم داشت. بدین منظور طیف‌های محاسباتی قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک این دو ترکیب به‌همراه طیف‌های حاصل از نتایج تجربی آن‌ها [۳۵، ۳۶]، در شکل‌های ۸ و ۹ آورده شده است.

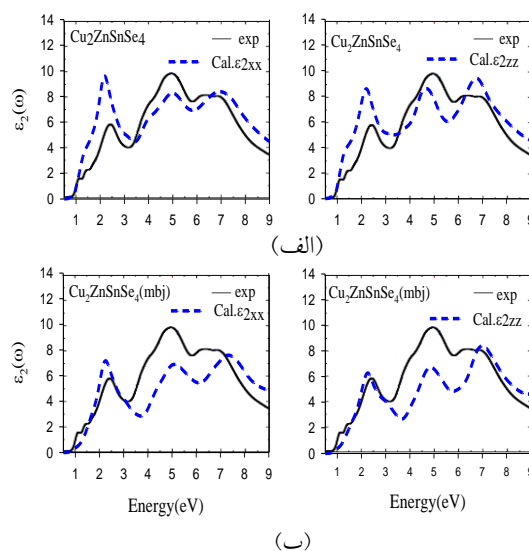
انطباق در مورد ترکیب  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  بهتر است. یعنی با تغییر آنیون از سولفور به سلنیم انطباق بهتری میان نتایج تجربی و محاسباتی حاصل می‌شود و این نتیجه می‌تواند به پیشگویی میزان انطباق نتایج حاصل از ترکیب شامل تلوریم ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnTe}_4$ ) با نتایج تجربی، حتی با وجود دردست نداشتن نتیجه تجربی متناظر، کمک کند. به طوری که طبق روند قابل مشاهده برای ترکیبات شامل S و Se، انتظار انطباق بهتری را برای ترکیب شامل Te خواهیم داشت.

### نتیجه‌گیری

با به‌کارگیری روش FP-LAPW و در چارچوب نظریه تابعی چگالی، خواص الکترونی و اپتیکی کالکوزنیدهای چهارتایی  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$  بررسی شد. برای محاسبه خواص الکترونی استفاده از تقریب mBJ به علت نزدیکی مقدار گاف محاسبه شده با مقدار تجربی متناظر، نسبت به دو تابعی PBE و EV مناسب‌تر است. ولی از آنجایی که مقادیر تجربی خواص اپتیکی برای اکثر ترکیبات مورد بررسی موجود نیست، نمی‌توانیم به‌طور قطع تعیین کنیم که استفاده از کدام تابعی برای محاسبه خواص اپتیکی مناسب‌تر است. محاسبات ما حاکی از آن است که در این ترکیبات با تغییر اتم کالکوزن از S به Se و سپس Te در حین ثابت ماندن کاتیون‌های گروه II و IV، مقدار گاف کاهش و ثابت دی‌الکتریک استاتیک افزایش می‌یابد. همچنین شاخص‌ترین قله موجود در قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک، طیف اتلاف انرژی الکترون و ضریب جذب به سمت انرژی‌های کمتر جابه‌جا می‌شود. بررسی نتایج محاسباتی با نتایج تجربی موجود نیز، انطباق نسبتاً خوبی را میان طیف‌های تجربی و محاسباتی نشان داد. مهمترین نتیجه حاصل از بررسی این طیف‌ها، ضریب جذب بالا و طیف جذب پهن این



شکل ۸. مقایسه قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک ترکیب  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  با نتایج تجربی با استفاده از تابعی الف) PBE ب) mBJ



شکل ۹. مقایسه قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک ترکیب  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  با نتایج تجربی با استفاده از تابعی الف) PBE ب) mBJ

همان‌گونه که دیده می‌شود در مورد هر دو ترکیب نتایج حاصل از دو تابعی تفاوت چندانی با یکدیگر ندارد و بارزترین اختلاف قابل مشاهده در شکل‌ها به تفاوت دامنه‌ها برمی‌گردد. در کل می‌توان گفت که طیف‌های محاسباتی ما انطباق نسبتاً خوبی با طیف‌های تجربی متناظر، دارد. ضمن اینکه بایستی اشاره کنیم که این

[11] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei, Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derive from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI<sub>2</sub> compounds, *Physical Review B* 79 (2009) 165211.

[12] H. Matsushita, T. Ichikawa, A. Katsui, Structural thermodynamical and optical properties of Cu<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> quaternary compounds, *Journal Materials.Science* 40 (2005) 2003-2005.

[13] S. Schorr, The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011) 1482-1488.

[14] H. Haeuseler, F.W. Ohrendorf, M. Himmrich, Quaternary telluride Cu<sub>2</sub>MMTe<sub>4</sub> with tetrahedral structures, *Zeitschrift für Naturforschung B* 46 (1991) 1049-1052.

[15] A.H. Reshak, M. Jamal, DFT Calculation for Elastic Constants of Tetragonal Structure of Crystalline Solids with WIEN2k Code: A New Package (Tetra-elastic), *International Journal of Electrochemical Science* 8 (2013) 12252–12263.

[16] W. Voigt, *Lehrbuch der kristallphysik*, Teubner, Leipzig (1928).

[17] C. Sevik and T. Cagin, Ab initio study of thermoelectric transport properties of pure and doped quaternary compounds, *Physical Review B* 82 (2010) 045202.

[18] T. Maeda, S. Nakamura, and T. Wada, first Principles Calculations of Defect Formation in In-Free Photovoltaic Semiconductors Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub>, *Japanese Journal of Applied Physics* 50 (2011) 04DP07.

[19] E. Parthe, K. Yvon, R.H. Deitch, The crystal structure of Cu<sub>2</sub>CdGeS<sub>4</sub> and other quaternary normal tetrahedral structure compounds, *Acta Crystallographica B* 25 (1969) 1164.

[20] D. Li, F. Ling, Z. Zhu, X. Zhang, Theoretical structural electronic and optical properties of Cu<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub>, *Physica B* 406 (2011) 3299-3302.

[21] S. Nakamura, T. Maeda, T. Wada, Phase Stability and Electronic Structure of In-Free Photovoltaic Materials Cu<sub>2</sub>IIInSnSe<sub>4</sub> (II: Zn, Cd, Hg), *Japanese Journal of Applied Physics* 50 (2011) 05FF01.

ترکیبات بود که این مشخصه، استفاده از ترکیبات مورد بررسی را در کاربردهای فوتولتایی مناسب می‌سازد.

## مراجع

[1] C.H.L. Goodman, The prediction of semiconducting properties in inorganic compounds, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 6 (1958) 305-314.

[2] B.R. Pamplin, A systematic method of deriving new semiconducting compounds by structural analogy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 25 (1964) 675-684.

[3] S. Chen, A. Walsh, Ye. Luo, J.H. Yang, X.G. Gong, S.H. Wei, Wurtzite-derived polytypes of kesterite and stannite quaternary chalcogenide semiconductors, *Physical Review B* 82 (2010) 195203.

[4] A. Walsh, S.H. Wei, X.G. Gong, Kesterite thin-film solar cells: Advances in materials modelling of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, *Advanced Energy Materials* 2 (2012) 400-409.

[5] M.L. Liu, I.W. Chen, F.Q. Huang, L.D. Chen, Improved thermoelectric properties of Cu-doped quaternary chalcogenides of Cu<sub>2</sub>CdSnSe<sub>4</sub>, *Advanced Materials* 21 (2009) 3808-3812.

[6] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program For Calculating Crystal Properties, wien2k\_12.1 (Release 27.02.2012).

[7] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters* 77 (1996) 3865-3868.

[8] E. Engel, S.H. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, *Physical Review B* 47 (1993) 13164-13174.

[9] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Physical Review Letters* 102 (2009) 226401.

[10] P.E. Blöchl, O. Jepsen and O.K. Andersen, Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B* 49 (1994) 16223.

- [33] P. Ravindran, A. Delin, R. Ahuja, and B. Johansson, S. Auluck, J. M. Wills, O. Eriksson, Optical properties of monoclinic  $\text{SnI}_2$  from relativistic first-principles theory, *Physical Review B* 56 (1997) 6851.
- [34] F. Wooten, Optical properties of solids, Academic Press, New York (1972).
- [35] J. Li, H. Du, J. Yarbrough, A. Norman, K. Jones, G. Teeter, F.L.T. Jr, D. Levi, Spectral optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film between 0.73 and 6.5 eV, *Optics Express* 20 (2012) A327.
- [36] S.G. Choi, H.Y. Zhao, C. Persson, C.L. Perkins, A.L. Donhue, B. To, A.G. Norman, J. li, L. Repins, Dielectric function spectra and critical-point energies of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  from 0.5 to 9.0 eV, *Journal of Applied Physics* 111 (2012) 033506.
- [22] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* 30 (1994) 244-247.
- [23] L. Hedin, New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem, *Physical Review B* 139 (1965) 796.
- [24] A density-functional theory (DFT) and excited states package based on the linearized augmented plane wave (LAPW) method, <http://exciting-code.org>
- [25] S. Nakamura, T. Maeda, T. Wada, Phase stability and electronic structure of in-free photovoltaic materials:  $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ , *Japanese Journal of Applied Physics* 49 (2010) 121203-121208.
- [26] Y.J. Wang, H. Lin, T. Das, M.Z. Hasan, A. Bansil, Topological insulators in the quaternary chalcogenide compounds and ternary famatinite compounds, *New Journal of Physics* 13 (2011) 085017.
- [27] N. Kamoun, H. Bouzouita, B. Rezig, Fabrication and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5949-5952.
- [28] H. Zhao, C. Persson, Optical properties of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ , *Thin Solid Films* 519 (2011) 7508-7512.
- [29] G.S. Babu, Y.K. Kumar, P.U. Bhaskar, V.S. Raja, Effect of post-deposition annealing on the growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films for a solar cell absorber layer, *Semicond.Sci.Technol* 23 (2008) 085023.
- [30] V.V. Phionenko, B.D. Nechuporuk, N.E. Novoseletskii, V.A. Yukhimchuk, Yu. F. Lavoryk, *Neorg. Mater* 27 (1991) 1166.
- [31] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planwave method, *Computer Physics Communications* 175 (2006) 1-14.
- [32] N.V. Smith, Photoelectron energy spectra and the band structure of the noble metals, *Physical Review B* 3 (1971) 1862.