Document Type: Full length research Paper
Pages: 69-80

Optical properties of cadmium and mercury defective chalcopyrites by many-body perturbation theory: Investigation of excitonic effects

Reihan Nejatipour* , Maryam Malmir

Department of Physics, Faculty of Sciences, Lorestan University, Khoramabad, Iran

Received:07/03/2025 Final revised:02/05/2025 Accepted: 21/07/2025

Doi:10.22055/jrmbs.2025.20194

Abstract

In this study, the electronic and optical properties of the compounds $HgAl_2S_4$, $HgGa_2S_4$, and $CdAl_2S_4$ were investigated by solving the equation of motion of the two-particle Green's function and the Bethe-Salpeter equation (BSE). This was achieved using the augmented plane wave (APW) basis sets and the full potential method, and the results were compared with those obtained by the random phase approximation (RPA). All three compounds are semiconductors with direct band gaps at the center of the Brillouin zone, with GW values of 3.412, 2.644, and 3.79 eV, respectively. The optical responses of these materials differ for polarizations parallel and perpendicular to the direction of light radiation, and consequently, the materials are anisotropic. In the dielectric functions of the three compounds, the presence of strong excitonic features in the band gap region and beyond results in the modification of the one-particle responses of the materials.

Keywords: Defective chalcopyrites, Optical properties, Bethe-Salpeter equation (BSE), Excitonic effects

* Corresponding Author: nejati.r@lu.ac.ir

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

مجلهٔ پژوهش سیستم‌های بس‌ذره‌ای، دورهٔ۱۴، شمارهٔ۴، زمستان۱۴۰۳

ویژگی‌های نوری کالکوپیریت‌های ناقص کادمیوم و جیوه در چارچوب نظریهٔ اختلال بس‌ذره‌ای: جستجوی اثرات اکسیتونی

ریحان نجاتی‌پور *، مریم مالمیر

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

دریافت:۱۴۰۳/۱۲/۱۷ ویرایش نهائی: ۱۴۰۴/۰۲/۱۲ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۴/۳۰

Doi:10.22055/jrmbs.2025.20194

چکیده

در این مطالعه، با بهره‌گیری از حل معادلهٔ حرکت تابع گرین دوذره‌ای، معادلهٔ بته–سالپیتر (BSE)، و با استفاده از مجموعه پایه‌های موج‌تخت بهبودیافته (APW) و روش پتانسیل کامل، ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی ترکیبات $HgAl_2S_4$، $HgGa_2S_4$ و $CdAl_2S_4$ مطالعه و با طیف‌های متناظر حاصل از تقریب فاز کاتوره‌ای (RPA) شد. هر سه ترکیب نیم‌رساناهایی با گاف نواری مستقیم در مرکز ناحیهٔ اول بریلوئن به‌ترتیب با مقادیر ۳٫۴۱۲، ۲٫۶۴۴، و ۳٫۷۹ eV می‌باشند. پاسخ اپتیکی این مواد برای قطبش‌های موازی و عمود بر جهت تابش نور متفاوت، و بنابراین مواد مورد مطالعه ناهمسانگرد هستند. در تابع دی‌الکتریک هر سه ترکیب، حضور بیشینه‌های اکسیتونی قوی در ناحیهٔ درون گاف الکترونی و ورای آن منجر به‌اصلاح پاسخ تک‌ذرهٔ مواد می‌گردد.

کلیدواژگان: کالکوپیریت‌های ناقص، خواص نوری، معادله بته–سالپیتر (BSE)، اثرات اکسیتونی

مقدمه

ترکیبات سه‌تایی موسوم به کالکوپیریت‌ها، به‌دلیل خواص جالب فیزیکی و شیمیایی، موضوع مطالعات متعددی بوده‌اند. فرمول شیمیایی این ترکیبات به‌صورت $I\text{-}III\text{-}VI_2$ است که در آن I، III و VI به‌ترتیب عناصر گروه اول، سوم و ششم جدول تناوبی هستند. گاف نواری مناسب این ترکیبات، آن‌ها را نیم‌رساناهایی با کاربردهایی در صنایع و دستگاه‌های الکترونی و نوری معرفی نموده است [۳-۱]. وجود جایگاه‌های خالی در موقعیت اتم‌های کاتیون، دستهٔ دیگری از کالکوپیریت‌ها موسوم به کالکوپیریت‌های ناقص را با فرمول شیمیایی AB_2C_4 ایجاد می‌کند، که A، B و C به‌ترتیب معرف فلز واسطه (در این مطالعه، کادمیوم یا جیوه)، یکی از اتم‌های آلومینیوم، گالیوم یا ایندیوم، و اتم کالکوژن هستند. عدد هم‌پایهٔ اتم کالکوژن در کالکوپیریت‌های ناقص، عدد سه و متفاوت از مورد مشابه در کالکوپیریت‌های معمولی (چهار) است، که این اختلاف منجر به تفاوت در ویژگی‌های فیزیکی این دو هم‌خانواده شده است. به‌دلیل طبیعت متخلخل و گاف الکترونی مناسب، توجه جامعه فیزیک و شیمی از دیرباز به کالکوپیریت‌های ناقص و کاربردهای آن‌ها در صنایع متعدد جلب شده است [۷-۴].

ویژگی‌های ساختاری و الکترونی انواع کالکوپیریت ناقص که شامل انواع فلزات واسطه هستند مورد مطالعه قرار گرفته است [۹-۸]. اخیراً، در مطالعه‌ای نظری، طیف اتلاف انرژی نزدیک ساختار لبهٔ (ELNES) اتم سولفور برای کالکوپیریت‌های جیوه شامل $HgAl_2S_4$، $HgGa_2S_4$، و $HgIn_2S_4$ را که حاصل از برهم‌کنش باریکهٔ پرانرژی الکترونی با نمونه‌ها است، بررسی نموده‌ایم [۱۰]. در مطالعاتی چند نیز ویژگی‌های ساختاری،

* Corresponding Author: nejati.r@lu.ac.ir

ز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.

این مقاله تحت مجوز کریتیو کامنز تخصیص ۴.۰ بین‌المللی می‌باشد

الکترونی و جذب مغزه در کالکوپیریت‌های ناقص بر پایهٔ کادمیوم در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی (DFT) و نیز روش‌های بس‌ذره‌ای بررسی شده است [۱۳-۱۱]، و برای برخی ترکیبات کالکوپیریت بر پایهٔ جیوه نیز مطالعات نوری در چارچوب DFT گزارش شده است [۱۴]. با وجود اینکه ضعف نسبی نظریهٔ تابعی چگالی در حصول ویژگی‌های حالت برانگیختهٔ سامانه‌ها شناخته شده است، بر اساس دانسته‌های ما، مطالعه‌ای جامع شامل بررسی خواص نوری کالکوپیریت‌های ناقص بر پایهٔ جیوه، $HgAl_2S_4$ و $HgGa_2S_4$، در چارچوب روش‌هایی دقیق‌تر از DFT، همچون نظریهٔ اختلال بس‌ذره‌ای (MBPT) [۱۵]، وجود ندارد. این در حالی‌ست که برای کاربردهای صنعتی و در دستگاه‌های الکترونی و اپتوالکترونی، شناخت ویژگی‌ها و خواص مواد به‌ویژه پاسخ نوری آن‌ها با درنظر گرفتن اثرات حاصل از جفت‌شدگی الکترون و حفره ضروری است. بر این اساس، مطالعهٔ حاضر بر آن است که ویژگی‌های نوری ترکیبات نامبرده را با در نظر گرفتن اثرات بس‌ذره‌ای شامل جفت‌شدگی‌های الکترون انتقالی و حفرهٔ برجای مانده از این انتقال با حل معادلهٔ بته-سالپیتر[1] (BSE)، معادلهٔ حرکت تابع گرین دوذره‌ای، بررسی نماید [۱۶].

چارچوب مقالهٔ حاضر بدین ترتیب است: ابتدا جزئیات روش انجام محاسبات و پارامترهای دخیل در آن ارائه می‌گردد. سپس ویژگی‌های ساختاری و الکترونی ترکیبات HgX_2S_4 (X=Al, Ga) در مقایسه با این خواص از $CdAl_2S_4$ بیان می‌شود. در ادامه، پاسخ ترکیبات مورد مطالعه به باریکهٔ نوری با در نظر گرفتن برهم‌کنش‌های الکترون و حفره و با حل معادلهٔ بس‌ذره‌ای BSE مورد بررسی، مقایسه، و تحلیل قرار می‌گیرد.

روش محاسبات

پارامترهای محاسباتی

مطالعهٔ حاضر از بستهٔ محاسباتی پتانسیل‌کامل WIEN2k [۱۷] برای ویژگی‌های حالت پایه شامل ویژگی‌های ساختاری و نیز ویژگی‌های الکترونی شامل ساختار نواری و چگالی حالات الکترونی، و از دیگر بستهٔ محاسباتی پتانسیل‌کامل *exciting* [۱۸] برای ویژگی‌های حالت برانگیختهٔ کالکوپیریت‌های ناقص شامل ویژگی‌های نوری آن‌ها بهره می‌برد. مجموعهٔ پایه برای حل معادلات کان-شم در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی روش موج‌تخت بهبودیافتهٔ خطی (LAPW) است. به‌منظور محاسبهٔ ساختار الکترونی و گاف نواری ترکیبات از تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA) با تابعی پردو و همکاران (PBE-sol) بهره بردیم [۱۹]. ابعاد فضای وارون در ناحیهٔ کاهش‌ناپذیر بریلوئن برابر با ۱۴×۱۴×۱۴ شامل ۳۷۵ نقطه k منجر به هم‌گرایی نتایج شد.

اثرات اکسیتونی

علی‌رغم موفقیت‌های چشم‌گیر نظریهٔ تابعی چگالی در توصیف ویژگی‌های حالت پایهٔ مواد، توصیف کامل و دقیق ویژگی‌های حالت برانگیختهٔ مواد همچون پاسخ نوری آن‌ها در این نظریه ممکن نیست. دلیل این موضوع به‌وجود اثرات ثانویه در پاسخ نوری مواد همچون پیدایش شبه‌ذراتی مانند جفت مقید الکترون و حفره، موسوم به اکسیتون برمی‌گردد. پس از جذب نور توسط الکترون‌های ظرفیت و انتقال آنها به ترازهای خالی بالای تراز فرمی، جای خالی الکترون یک حفره باقی می‌ماند. حفره‌ی به‌جای مانده از انتقال الکترون با الکترون انتقالی برهم‌کنش نموده، جفت شده و زوج مقید اکسیتون را تشکیل می‌دهد که بر پاسخ نوری مواد تأثیرگذار است و اثرات آن منجر به اصلاح طیف‌های نوریِ حاصل از DFT می‌گردد. نتایج حاصل از این اثر نه در محاسبات تقریب فاز کاتوره‌ای (RPA)، بلکه در محاسبات حاصل از نظریهٔ اختلال بس‌ذره‌ای و به‌طور ویژه در حل معادلهٔ بته-سالپیتر (BSE) قابل بازتولید است.

[1] Bethe-Salpeter equation

معادلهٔ ویژه‌مقداری زیر شامل برانگیختگی‌های دوذره‌ای حاصل از جفت‌شدگی‌های الکترون و حفرهٔ برجای مانده از انتقالات نوری است [۲۰]:

$$\sum H^{eff}_{vck,v'c'k'} A^{i}_{v'c'k'} = E^{i} A^{i}_{vck} \qquad ۱$$

که E^i و A_{vck}، معرف انرژی برانگیختگی و ضریب جفت‌شدگی الکترون–حفره در حالات ظرفیت (v) و رسانش (c) است. هستهٔ مؤثر الکترون–حفره، H^{eff}، شامل سه سهم برهم‌کنشی به‌صورت زیر است:

$$H^{eff}_{vck,v'c'k} = H^{diag}_{vck,v'c'k} + H^{dir}_{vck,v'c'k} + c_x H^{x}_{vck,v'c'k} \qquad ۲$$

جملات سمت راست به‌ترتیب برابر با اختلاف انرژی‌های شبه‌ذره‌ای، برهم‌کنش جاذب کولنی بین الکترون و حفره، و برهم‌کنش تبادلی که مسئول شکافتگی بین حالات اسپینی یگانه و سه‌گانه است. در نهایت، با استفاده از ارتباط تابع همبستگی دوذره‌ای و تابع دی‌الکتریک ($\varepsilon(\omega)$) خواهیم داشت:

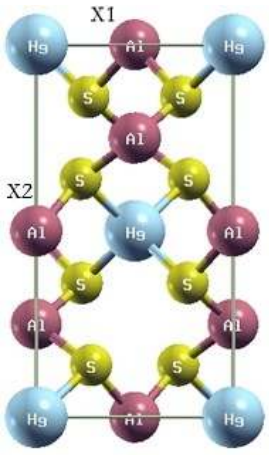
$$\mathrm{Im}\varepsilon_{ii}(\omega) = \frac{8\pi^2}{\Omega}\sum_i \left| \sum A^{i}_{vck} \frac{\langle vk|p_i|ck\rangle}{\varepsilon_{ck} - \varepsilon_{vk}} \right|^2 \times \delta(E^i - \omega) \qquad ۳$$

رابطهٔ۳ قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک و حاوی اطلاعات لازم در مورد چگونگی پاسخ مواد به‌اختلال نوری است که سایر کمیت‌های نوری از آن قابل استخراج هستند. برای بهبود نتایج حاصل از ساختار نواری و گاف ترکیبات، از تقریب GW برای محاسبهٔ گاف الکترونی و نیز به‌عنوان اصلاحی بر محاسبات BSE استفاده می‌شود.

نتایج و بحث

ویژگی‌های ساختاری و الکترونی

شکل۱ ساختار بلوری کالکوپیریت‌های ناقص مورد مطالعه را نشان می‌دهد. این ترکیبات در پایهٔ ZnS اما در گروه فضایی $I\bar{4}$ (۸۲) بلوری می‌شوند. بلور این ترکیبات دارای دو نوع اتم X (آلومینیوم یا گالیوم) با جایگاه‌های بلوری و همسایگان متفاوت است، به‌این ترتیب که یک نوع از اتم‌های X (Al/Ga) در نیمی از جایگاه‌های اتم III در کالکوپیریت I-III-VI_2، و نوع دیگر آن در نیمی از جایگاه‌های اتم I قرار دارند. فلز واسطه (کادمیوم/جیوه) در نیمهٔ دیگر این جایگاه‌ها قرار می‌گیرد، و نیمهٔ دوم جایگاه‌های اتم III خالی می‌ماند. این چیدمان، وجه تسمیهٔ کالکوپیریت‌های ناقص برای ترکیبات مورد مطالعه است. نتیجتاً اتم سولفور دارای همسایگانی با تقارنی چترگون با عدد هم‌پایهٔ ۳، و فلز واسطه دارای محیطی چهاروجهی با عدد هم‌پایهٔ ۴ است.



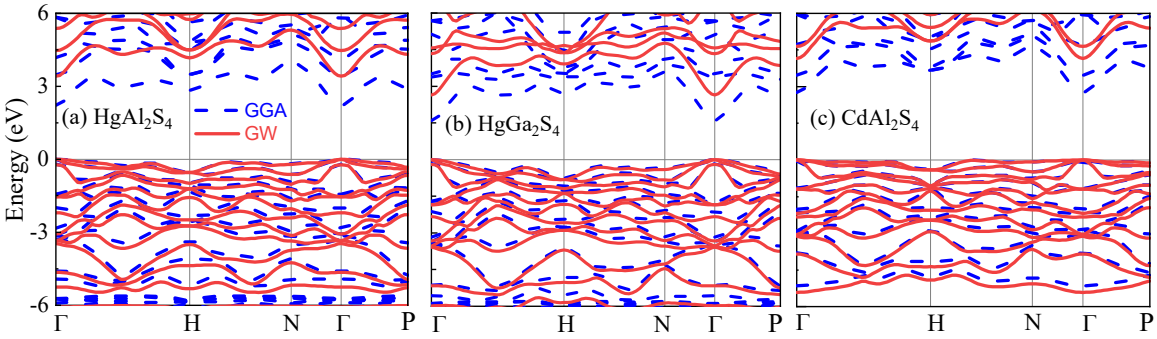
شکل۱. بلور کالکوپیریت‌های ناقص کره‌های آبی، بنفش و زرد به‌ترتیب اتم‌های فلز واسطه (کادمیوم یا جیوه)، گالیوم یا آلومینیوم، و اتم سولفور هستند. X_1 و X_2 دو نوع اتم آلومینیوم یا گالیوم با جایگاه‌های متفاوت تقارنی در کالکوپیریت‌های ناقص هستند.

جدول۱. مقادیر پارامتر شبکهٔ تعادلی (Å)، طول پیوندها (Å) و گاف الکترونی (eV) کالگوپیریت‌های ناقص مورد مطالعه در تقریب PBE-sol.

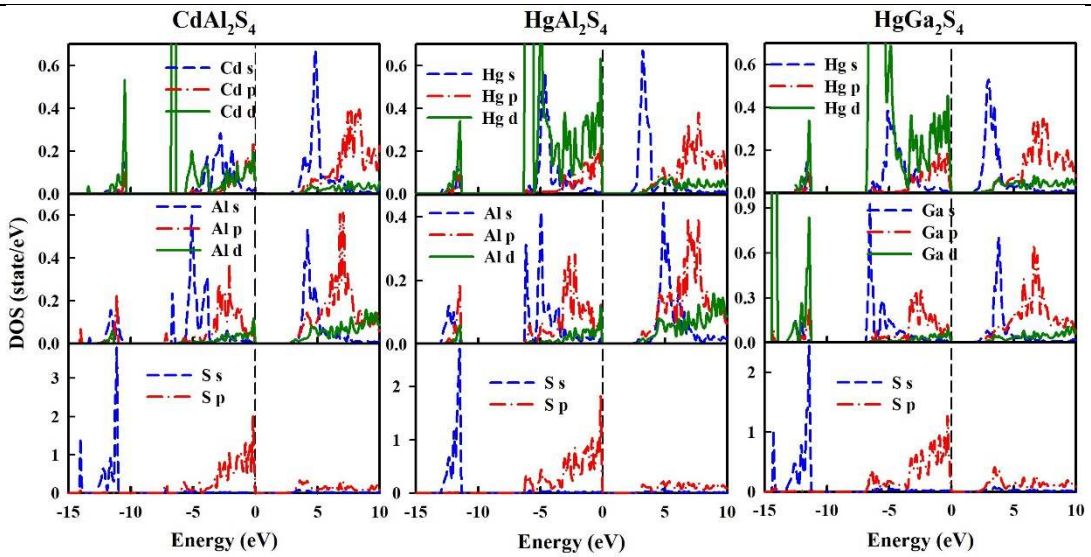
ساختار	پارامتر شبکه		طول پیوند			گاف		
	A	c	X_1-S	X_2-S	Cd/Hg-S	GGA	GW	Exp.
$CdAl_2S_4$	۵٫۵۴۹	۱۰٫۲۹۹	۲٫۲۷۴	۲٫۲۷۰	۲٫۵۳۳	۲٫۷۷۰	۳٫۷۹	۳٫۷۰[a]
$HgAl_2S_4$	۵٫۴۲۰	۱۰٫۲۲۰	۲٫۲۵۸۰	۲٫۲۶۱۷	۲٫۵۲۵۹	۲٫۱۹۰	۳٫۴۱۲	۳٫۴۳[b]
$HgGa_2S_4$	۵٫۵۱۱	۱۰٫۲۳۹	۲٫۲۹۱۱	۲٫۲۹۲۵	۲٫۵۳۹۲	۱٫۵۷۰	۲٫۶۴۴	۲٫۸۴[b]

[a] Ref. [۲۱], [b] Ref. [۲۲]

ثابت‌های شبکه و طول‌های پیوندی برای ترکیبات مورد بررسی در جدول۱ آمده است. جایگزینی آلومینیوم با گالیوم منجر به‌افزایش ابعاد شبکه و نیز طول‌های پیوندی می‌گردد، ضمن اینکه ابعاد شبکهٔ ترکیب کادمیوم‌پایه و نیز طول پیوندهای اتمی آن در مقایسه با مقادیر متناظر در ترکیبات جیوه‌ای بزرگتر است. محاسبات الکترونی نشان می‌دهد که در تقریب تک‌ذره‌ای GGA-PBE-sol، کالکوپیریت‌های $CdAl_2S_4$، $HgAl_2S_4$ و $HgGa_2S_4$ نیم‌رساناهایی با گاف‌های الکترونی مستقیم در مرکز ناحیهٔ اول بریلوئن (Γ) به‌میزان ۲٫۷۷ ، ۲٫۱۹ و ۱٫۵۷ eV هستند (شکل۲). از آلومینیوم به گالیوم، گاف‌های الکترونی ترکیبات جیوه کاهش می‌یابد، که این روند از کادمیوم به جیوه نیز صادق است. در تقریب دقیق‌تر و بس‌ذره‌ای GW، گاف الکترونی ترکیبات به مقادیر ۳٫۷۹، ، ۳٫۴۱۲، و ۲٫۶۴۴eV افزایش می‌یابد که نسبت به تقریب تک‌ذره، در توافق بهتری با مقادیر حاصل از اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی است [۲۱،۲۲]. علاوه بر جابه‌جایی چشم‌گیر نوارهای رسانش به انرژی‌های بیشتر، اثر GW در ایجاد اختلاف در پاشندگی نوارهای انرژیِ زیر تراز فرمی در انرژی‌های کمتر از ۳- eV نمایان است.



شکل۲. ساختار نواری ترکیبات (a) $HgAl_2S_4$، (b) $HgGa_2S_4$ و (c) $CdAl_2S_4$، در تقریب‌های تک‌ذره‌ای GGA-PBE-sol (خط‌چین) و بس‌ذره‌ای GW (خط پر).

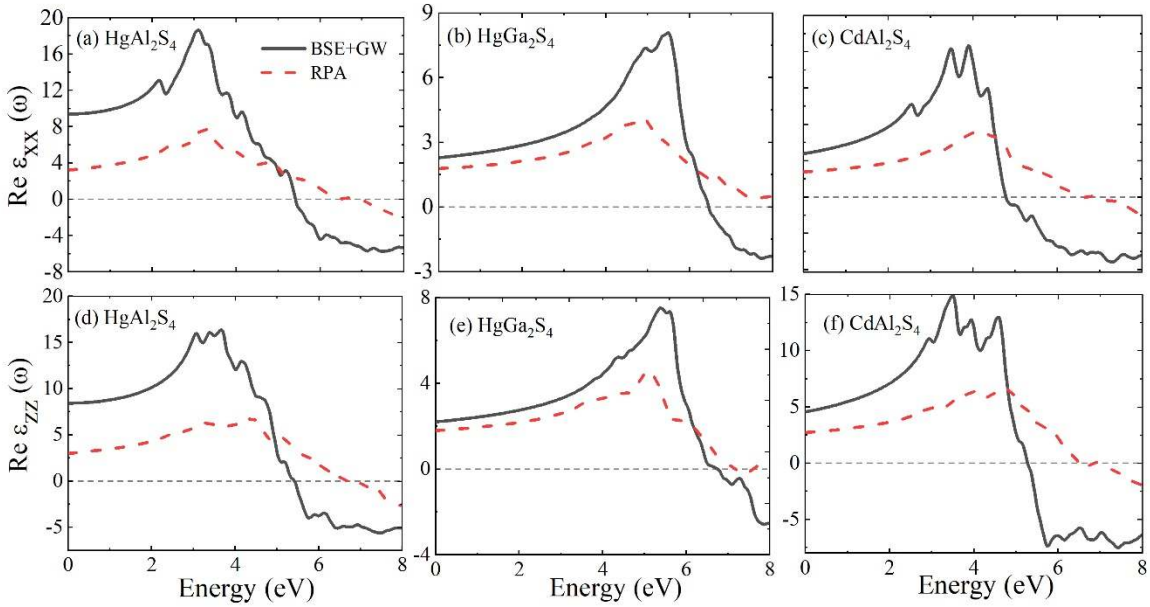


شکل۳. چگالی حالت‌های الکترونی ترکیبات HgX_2S_4 (X=Al, Ga) و $CdAl_2S_4$، در تقریب GGA-PBE-sol.

توزیع اوربیتالی نوارهای انرژی را می‌توان از تحلیل چگالی حالت‌های الکترونی به‌دست آورد. شکل۳ نشان می‌دهد که نوارهای انرژی در بازهٔ ۱۵- تا ۱۰- eV در ترکیب گالیومی، شامل حالت‌های s اتم سولفور و d اتم‌های جیوه و گالیوم است. در ترکیبات شامل آلومینیوم، این بازهٔ انرژی عمدتاً شامل حالت‌های s اتم سولفور و سهم کمی از حالات d فلز واسطه و sp اتم آلومینیوم است. از ۷- تا ۴٫۳- eV، سهم عمده با حالت‌های s از اتم‌های گالیوم و آلومینیوم و نیز d از فلز واسطه است. ترازهای ظرفیت مجاور تراز فرمی برای کالکوپیریت کادمیومی متشکل از حالت‌های p اتم سولفور هستند، در حالی‌که برای ترکیبات جیوه‌ای، این نقش همزمان بر عهدهٔ حالت‌های p سولفور و d جیوه است. حالت‌های انرژی در تراز رسانش نیز عمدتاً شامل اوربیتال‌های s فلزات واسطه و p سولفور است، و در انرژی‌های بالاتر در بازهٔ ۵ تا ۱۰ eV شامل اوربیتال‌های p آلومینیوم یا گالیوم به‌همراه p فلزات واسطه است.

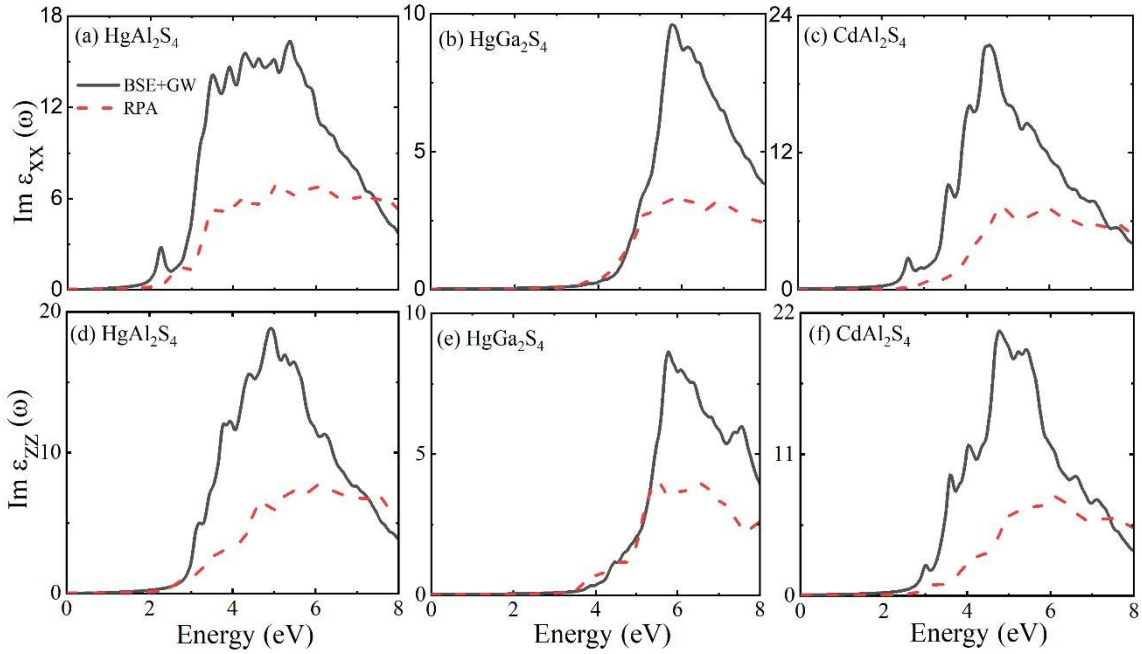
ویژگی‌های نوری

در ادامه ویژگی‌های نوری کالکوپیریت‌های ناقص بر پایهٔ کادمیوم و جیوه بررسی می‌گردد. برای این منظور تابع دی‌الکتریک ترکیبات در دو تقریب RPA و BSE، که به‌ترتیب تقریب‌هایی "بدون" و "با" لحاظ کردن اثرات حاصل از جفت‌شدگی الکترون انتقالی و حفرهٔ برجای‌مانده از انتقال الکترون، یا به‌عبارتی اثرات اکسیتونی در پاسخ نوری است، محاسبه و مقایسه می‌گردد. طیف‌های حاصل از BSE پس از اعمال تصحیح GW بر نوارهای الکترونی حاصل شده‌اند. معدود مطالعات نوری موجود از ترکیبات مورد مطالعه در چارچوب DFT است و بنابراین، لزوم یک بررسی دقیق‌تر در چارچوب MBPT احساس می‌گردد. ضمن اینکه برای تحلیل طیف‌های تجربی آتی به‌منظور تفسیر منشأ اثر انتقالات الکترونی، بررسی نظری طیف‌ها در این چارچوب دقیق‌تر ضروری به‌نظر می‌رسد.



شکل۴. مؤلفه‌های *xx* (بالا) قسمت‌های حقیقی توابع دی‌الکتریک ترکیبات (a) $HgAl_2S_4$، (b) $HgGa_2S_4$ و (c) $CdAl_2S_4$، در قیاس با مؤلفه‌های zz (پایین) این ترکیبات به‌ترتیب از (d) تا (f)، در دو تقریب BSE+GW (خط پُر) و RPA (خط‌چین).

شکل۴ قسمت‌های حقیقی (Re ε(ω)) و شکل۵ قسمت‌های موهومی (Im ε(ω)) تابع دی‌الکتریک HgX_2S_4 و $CdAl_2S_4$ را در دو تقریب نامبرده مقایسه می‌کند. به‌دلیل تقارن چهارگوشی ترکیبات، هر یک از قسمت‌های حقیقی و موهومی توابع دی‌الکتریک دارای دو عنصر مستقل برای قطبش‌های *xx* و *zz* هستند. از آنجایی که اثر جفت‌شدگی‌های الکترون–حفره عمدتاً در ناحیهٔ انرژی گاف الکترونی قابل توجه است، طیف‌های نوری در مجاورت این ناحیه و تا انرژی ۸eV مقایسه شده‌اند. مقادیر $\mathrm{Re}\ \varepsilon_{xx}(0)$ ثابت‌های دی‌الکتریک استاتیک برای قطبش *xx* نامیده می‌شوند که در تقریب RPA برای $CdAl_2S_4$، $HgAl_2S_4$ و $HgGa_2S_4$ به‌ترتیب برابر با ۰٫۲۷۷، ۰٫۳۲۱ و ۰٫۱۷۸ است. این مقادیر از آلومینیوم به گالیوم کاهش، اما از کادمیوم به جیوه افزایش می‌یابند. در تقریب BSE، ثابت‌های دی‌الکتریک برابر با ۰٫۳۴۶ برای ترکیب کادمیومی، و ۰٫۴۰ و ۰٫۱۹۳ برای ترکیبات جیوه‌ای از آلومینیوم به گالیوم است. در قیاس با RPA، این مقادیر در BSE افزایش یافته‌اند، به‌این معنا که ویژگی دی‌الکتریک ترکیبات افزایشی است. کاهش ثابت‌های دی‌الکتریک از آلومینیوم به گالیوم و افزایش آن از کادمیوم به جیوه در BSE نیز برقرار است، ضمن اینکه ناهمسانگردی طیفی برای همهٔ ترکیبات، بیشتر در مکان‌انرژی بیشینه‌های طیفی و کمتر در پاشندگی طیفی قابل توجه است. اگرچه در تقریب RPA عنصر $\mathrm{Re}\ \varepsilon_{xx}(\omega)$ ترکیب $HgGa_2S_4$ تنها دارای مقادیر مثبت، و بنابراین، فاقد نواحی ممنوعه در جذب نوری است، اما در تقریب BSE این روند تغییر می‌کند، به‌گونه‌ای که هر دو مؤلفهٔ *xx* و *zz* توابع دی‌الکتریک همهٔ ترکیبات، دارای نواحی انرژی ممنوعه برای جذب نور هستند که پهنای طیفی این بازه از کادمیوم به جیوه، و نیز از آلومینیوم به گالیوم کاهش می‌یابد. علاوه بر این، ساختارهای طیفی در BSE نسبت به RPA در انرژی‌های پایین‌تر بازتولید شده‌اند.



شکل۵. مؤلفه‌های *xx* (بالا) قسمت‌های موهومی توابع دی‌الکتریک ترکیبات (a) $HgAl_2S_4$، (b) $HgGa_2S_4$، و (c) $CdAl_2S_4$، در قیاس با مؤلفه‌های zz (پایین) این ترکیبات به‌ترتیب از (d) تا (f)، در دو تقریب BSE+GW (خط پُر) و RPA (خط‌چین).

در شکل۵ قسمت‌های موهومی توابع دی‌الکتریک ترکیبات نشان داده شده است. گاف نوری که نشان از اولین انتقال مجاز الکترونی از ترازهای ظرفیت به ترازهای رسانش است، در تقریب RPA، از آلومینیوم به گالیوم افزایش چشم‌گیر، و از کادمیوم به جیوه کاهش می‌یابد و برای همهٔ ترکیبات از گاف الکترونی بزرگتر است. این روند افزایشی از آلومینیوم به گالیوم برخلاف روند کاهشی گاف الکترونی ترکیبات مشابه و نشان از وجود اوربیتال‌های غیرمجاز برای انتقال الکترون ($p_{Ga} \rightarrow p_S$) از بالاترین نقطهٔ نوار ظرفیت به پایین‌ترین نقطه نوار رسانش در چارچوب قانون دوقطبی در ترکیب $HgGa_2S_4$ است. مقادیر گاف نوری برای ترکیبات $CdAl_2S_4$، $HgAl_2S_4$، و $HgGa_2S_4$ در RPA به‌ترتیب برابر است با ۲٫۹۴۴، ۲٫۵۸۰ و ۳٫۵۳۷ eV. این مقادیر در تقریب BSE+GW به‌ترتیب برابر با ۲٫۷۶۳، ۲٫۲۱۵، و ۳٫۲۵۰ eV است. باوجود تصحیح GW، مقادیر گاف نوری در تقریب BSE از این مقادیر در تقریب RPA کوچکتر است. اگرچه روند کلی گاف نوری در تقریب BSE نیز تکرار می‌گردد، اما در این تقریب در نواحی با انرژی کمتر از گاف الکترونی، ساختارهایی طیفی بازتولید شده است که نشان از برهم‌کنش‌های قوی بین الکترون و حفره می‌باشد. این ساختارهای کم‌انرژی بیشینه‌های اکسیتونی هستند. بیشینهٔ کم‌ارتفاع موجود در انرژی ۲٫۲۵۸ eV در مؤلفهٔ *xx* قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک $HgAl_2S_4$ که در مؤلفهٔ *zz* این تابع غایب است و در طیف RPA بازتولید نشده، ساختاری اکسیتونی با قدرت نوسانگر بالا است که در مرکز ناحیهٔ اول بریلوئن موضعی می‌باشد، و حاصل از انتقال الکترونی مستقیم از اوربیتال d جیوه به هیبریدی از اوربیتال‌های s این اتم و p اتم آلومینیوم در نقطهٔ Γ است. دو ساختار طیفی دیگر نیز در انرژی‌های ۳٫۱۵ و ۳٫۳۱۲ eV دارای همین منشأ انتقال هستند، و این به‌خاطر سه‌گانگی نوار ظرفیت در نقطهٔ Γ است. بیشینهٔ دارای شدت بالا در انرژی ۳٫۵۱۰ eV ساختاری طیفی است که در انرژی بیشتر از گاف GW قرار دارد و منشأ آن انتقال از اوربیتال p سولفور به اوربیتال s جیوه، در نقطه‌ای بین N و H است. رفتار نسبتاً متفاوت مؤلفی *zz* تابع دی‌الکتریک $HgAl_2S_4$ نشان از ناهمسانگردی بلوری این ترکیب دارد. اولین ساختار طیفی در این مؤلفه در انرژی ۳٫۲۱ eV، اولین بیشینهٔ اکسیتونی واقع در منطقهٔ گاف GW و حاصل از انتقال الکترونی از اوربیتال d اتم جیوه به اوربیتال p اتم آلومینیوم در نقطهٔ Γ است.

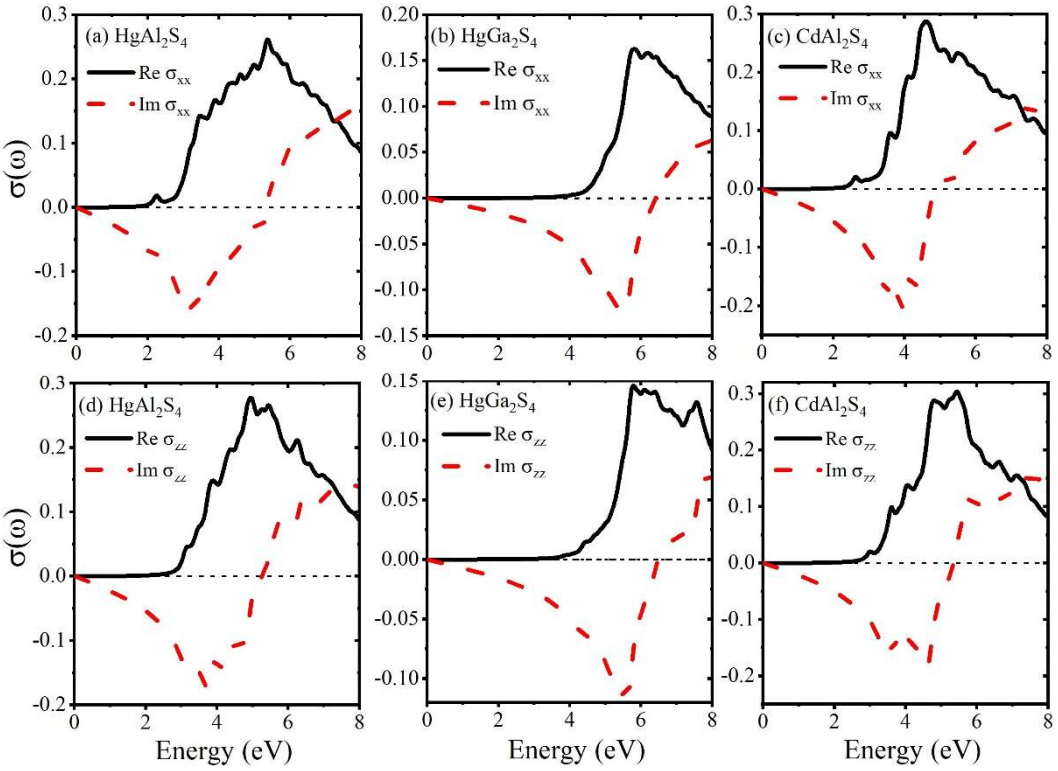
این رفتار طیفی در مورد $CdAl_2S_4$ نیز با قدرت بیشتری صادق است، بدین معنا که در مؤلفهٔ xx (zz)، بیشینه‌های طیفی واقع در انرژی‌های ۲٫۶۴ و ۳٫۵۹ eV (۲٫۹۹، ۳٫۵۹، و ۳٫۷۸eV) زیر گاف الکترونی و ساختار موجود در انرژی ۴٫۱۱ eV (۴٫۷۶eV) دارای منشأ اکسیتونی با قدرت نوسانگر قوی بوده و حاصل از انتقالات الکترونی مستقیم از اوربیتال d کادمیوم به هیبریدی از اوربیتال s این اتم و p آلومینیوم در نقطهٔ Γ است. به‌دلیل گاف نواری بزرگتر در $CdAl_2S_4$، اثرات اکسیتونی در این ترکیب قوی‌تر و ساختارهای اکسیتونی بیشتری در این ترکیب قابل مشاهده است.

برای ترکیب $HgGa_2S_4$ شرایط اندکی متفاوت است. اگرچه حل معادلهٔ BSE منجر به اصلاح کلی پاسخ نوری این ترکیب نسبت به پاسخ حاصل از تقریب RPA شده است، اما تنها ساختار اکسیتونی در مؤلفهٔ xx (zz) آن، ساختاری با قدرت نوسانگر ضعیف (قوی) ورای گاف الکترونی و در مکان‌انرژی ۳٫۷۱eV (۳٫۵۹eV) است که منشأ آن انتقال از هیبریدی از حالات s اتم گالیوم و d اتم جیوه زیر تراز فرمی به حالات اشغال‌نشدهٔ p اتم‌های گالیوم و سولفور می‌باشد. بنابراین، این تفاوت در قدرت نوسانگر و روند کلی طیف جذب $HgGa_2S_4$ را باید به حضور اتم گالیوم نسبت داد. علاوه بر ممنوعیت انتقال الکترونی در چارچوب تقریب دوقطبی، حضور گالیوم با عدد اتمی و الکترونگاتیوی بیشتر منجر به افزایش پارامتر شبکه، اصلاح در توزیع حالات الکترونی در نوارهای ظرفیت و رسانش، کاهش گاف الکترونی، و در عوض افزایش گاف نوری شده است. بنابراین انتظار می‌رود که بستگی اکسیتون‌ها و قدرت نوسانگر آن‌ها در این ترکیب ضعیف‌تر از سایر ترکیبات مورد مطالعه باشد.

شکل۶ قسمت‌های حقیقی و موهومی توابع رسانندگی الکتریکی ترکیبات مورد مطالعه را در تقریب بس‌ذره‌ای BSE نشان می‌دهد. قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع رسانندگی الکتریکی، از طریق معادلهٔ زیر، به‌ترتیب با قسمت‌های موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک در ارتباط هستند:

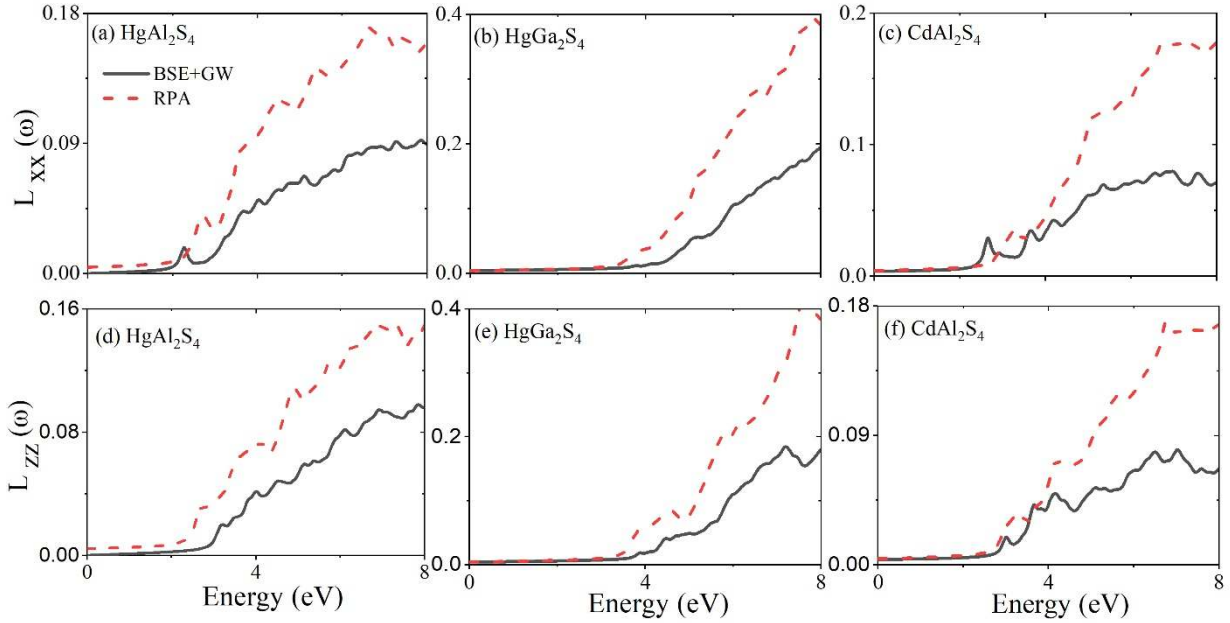
$$Re\sigma(\omega)+iIm\sigma(\omega)=\omega/4\pi\times[Im\varepsilon(\omega)+i\,(1-Re\varepsilon(\omega)] \quad ۴$$

بر اساس این معادله، ساختارهای طیفی توصیف‌شده در قسمت‌های موهومی (حقیقی) توابع دی‌الکتریک ترکیبات، دارای مانسته‌هایی متناظر در قسمت‌های حقیقی (موهومی) رسانندگی الکتریکی است. $Re\,\sigma(\omega)$ ($Im\,\sigma(\omega)$) همچون تابع $Im\,\varepsilon(\omega)$ ($Re\,\varepsilon(\omega)$) تعیین‌کنندهٔ جذب نور (قطبش‌پذیری) است. مطابق با این رابطه، مقادیر منفی در قسمت موهومی توابع رسانندگی به‌جملهٔ آخر در معادلهٔ۴ و خطوط پُر در قسمت‌های (a) تا (c) شکل۴ برمی‌گردد. از آن‌جایی‌که با تبدیلات کرامرز-کرونیگ، همهٔ توابع نوری هر ماده قابل بررسی و محاسبه است، علاوه بر نمایش کامل توابع رسانندگی در شکل۶، در ادامه تنها به توصیف قسمت‌های حقیقی آن می‌پردازیم. بنابراین تشابه روند کلی $Im\,\varepsilon(\omega)$ و $Re\,\sigma(\omega)$ تأییدی بر صحت محاسبات و تطابق با معادلهٔ۴ است. همچنین، بیشینه‌های اکسیتونی توصیف‌شده در قسمت‌های موهومی توابع دی‌الکتریک ترکیبات در نواحی اطراف گاف نواری، دارای مانسته‌هایی متناظر در قسمت‌های حقیقی رسانندگی الکتریکی است. مقادیر غیرصفر $Re\,\sigma(\omega)$ نیز پس از یک گاف نوری نمایان می‌شوند. اولین ساختارهای حاضر در انرژی‌های $HgAl_2S_4$، $HgGa_2S_4$، و $CdAl_2S_4$ در مؤلفه‌های xx (zz) از $Re\,\sigma(\omega)$ به‌ترتیب به بیشینه‌های اکسیتونی در $Im\,\varepsilon(\omega)$ مرتبط است که برای هر ترکیب در انرژی‌های ۲٫۲۵۸ (۳٫۲۱)، ۳٫۷۱ (۳٫۵۹)، و ۲٫۶۴ eV (۲٫۹۹) رخ داده‌اند.



شکل۶. مؤلفه‌های xx (بالا) قسمت‌های حقیقی (خط پُر) و موهومی (خط‌چین) توابع رسانندگی ترکیبات (a) $HgAl_2S_4$، (b) $HgGa_2S_4$، و (c) $CdAl_2S_4$، در قیاس با مؤلفه‌های zz (پایین) این ترکیبات به‌ترتیب از (d) تا (f)، در تقریب BSE+GW.

شکل۷ نمایشگر طیف اتلاف انرژی الکترونی ترکیبات مورد مطالعه در دو تقریب تک‌ذره و بس‌ذره‌ای، و حاصل از برهم‌کنش ناکشسان باریکهٔ الکترونی و ماده است که در آن طی فرایندهای مختلفی الکترون فرودی انرژی از دست می‌دهد. رابطهٔ این طیف با تابع دی‌الکتریک ماده به‌صورت $L(\omega)=-Im(1/\varepsilon(\omega))$ است. مشاهده می‌شود که حل BSE منجر به اصلاح چشم‌گیر پاسخ تک‌ذره هم در شدت‌های طیفی و هم توزیع قدرت نوسانگر در هر دو مؤلفه شده است. بیشینه‌های اکسیتونی در تابع دی‌الکتریک ناشی از انتقالات بین‌نواری را می‌توان به ساختارهای اکسیتونی مشابه در طیف اتلاف مرتبط دانست. به‌این معنا که در مؤلفهٔ xx (zz) طیف اتلاف $HgAl_2S_4$، ساختارهای موجود در انرژی‌های ۲٫۸۲، ۳٫۲۶، و ۳٫۵۷۱eV (۳٫۷۸۲eV)، حاصل از ساختارهای اکسیتونی در قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک این ترکیب، به‌ترتیب واقع در انرژی‌های ۲٫۲۵۸، ۳٫۱۵ و ۳٫۳۱۲eV (۳٫۲۱eV) هستند. به‌همین ترتیب بیشینه‌های اکسیتونی مؤلفهٔ xx (zz) تابع اتلاف $CdAl_2S_4$ واقع در انرژی‌های ۲٫۸۳، ۳٫۸۶ و (۳٫۲۸، ۳٫۸۶، و ۴٫۱۵eV) به‌دلیل ساختارهای اکسیتونی حاصل از انتقالات بین‌نواری حاضر در مؤلفهٔ متناظر تابع دی‌الکتریک این ترکیب در انرژی‌های ۲٫۶۴ و ۳٫۵۹eV (۲٫۹۹، ۳٫۵۹، و ۳٫۷۸eV) زیر گاف الکترونی هستند. مؤلفهٔ xx (zz) تابع اتلاف انرژی $HgGa_2S_4$ نیز شامل ساختاری طیفی در انرژی ۳٫۸۸۴eV (۳٫۶۴۶eV)، و نشانه‌ای از اتلاف به‌دلیل انتقال بین‌نواری در مؤلفهٔ همنام در تابع دی‌الکتریک واقع در انرژی ۳٫۷۱eV (۳٫۵۹۲eV) با قدرت نوسانگر ضعیف (قوی) است.



شکل۷. مؤلفه‌های *xx* (بالا) توابع اتلاف انرژی الکترونی ترکیبات (a) $HgAl_2S_4$، (b) $HgGa_2S_4$، و (c) $CdAl_2S_4$، در قیاس با مؤلفه‌های zz (پایین) این ترکیبات به‌ترتیب از (d) تا (f)، در دو تقریب BSE+GW (خط پُر) و RPA (خط‌چین).

نتیجه‌گیری

در بررسی ویژگی‌های نوری کالکوپیریت‌های جیوه و کادمیوم، احتساب جفت‌شدگی الکترون انتقالی و حفرهٔ برجای مانده از این انتقال، که منجر به‌تشکیل زوج مقید الکترون–حفره موسوم به اکسیتون می‌گردد، منجر به بازتوزیع قدرت نوسانگر طیفی در پاسخ نوری ماده شامل طیف‌های تابع دی‌الکتریک و اتلاف انرژی الکترونی، و ظهور بیشینه‌های اکسیتونی در ناحیهٔ گاف الکترونی می‌شود.

مرجع‌ها

[1] H. Yanagi, H. Kawazoe, A. Kudo, M. Yasukawa, H. Hosono, Chemical design and thin film preparation of p-type conductive transparent oxides, J. Electroceram. 4 (2000) 407-414. https://doi.org/10.1023/A:1009959920435

[2] J.L. Shay, J.H. Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: 1975. Growth, Electronic Properties, and Applications, Oxford, New York: Pergamon Press, 1st ed., https://doi.org/10.1016/C2013-0-02602-3

[3] R. Klenk, J. Klaer, R. Scheer, M.Ch. Lux-Steiner, I. Luck, N. Meyer, U. Ṙuhle, Solar cells based on $CuInS_2$-an overview, Thin Solid Films 480/481 (2005) 509-514, https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.042

[4] V.P. Petrov, G. Marchev, A. Tyazhev, M. Beutler, V. Panyutin, M.K. Starikova, A. Esteban-Martin, V.V. Badikov, G. Shevyrdyaeva, D.V. Badikov, M.l Reza, S. Sheina, A. Fintisova, Optical damage studies of mercury thiogallate nonlinear crystals for use in 1-μm pumped optical parametric oscillators, Opt. Eng. 52 (2013) 117102, https://doi.org/10.1117/1.OE.52.11.117102

[5] D.S. Chemla, P.J. Kupecek, D.S. Robertson, R.C. Smith, Silver thiogallate, a new material with potential for infrared devices, Optic Commun. 3 (1971) 29-31, https://doi.org/10.1016/0030-4018(71)90207-0

[6] N.N. Syrbu, I.G. Stamov, V.I. Parvan, V.V. Zalamai, I.M. Tiginyanu, Excitonic spectra and band structure of $CdGa_2Se_4$ birefractive crystals, Physica B 429 (2013) 106–114, http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2013.08.015

[7] N.N. Syrbu, V.V. Zalamai, A.V. Tiron, I.M. Tiginyanu, Excitonic spectra and energy band structure of ZnAl2Se4 crystals, Optical Materials 49 (2015) 319–324, http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2015.09.035

[8] V.V. Badikov, I.N. Matveev, S.M. Pshenichnikov, O.V. Rychik, N.K. Trotsenko, N.D. Ustinov, S.I. Shcherbakov, Growth and nonlinear properties of $HgGa_2S_4$, Quant. Elect. 7 (1980) 2235-2237, https://doi.org/10.1070/QE1980v010n10ABEH010581

[9] A.N. Novosjolova, V.B. Lazarev, (1979). Physicochemical properties of semiconducting materials, ed. (Nauka, Moscow).

[10] R. Nejatipour, M. Dadsetani, Electron energy loss spectra of sulfur in HgX2S4 (X = Al, Ga, In): A

comparative theoretical study, J. Alloys Compd. 952 (2022) 170025, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170075

[11] A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, V.A. Dubeiko, I.Ya. Nikiforov, J.J. Rehr, Experimental and theoretical X-ray K-spectra of sulfur of zincblende-based compounds $AgGaS_2$–$CdGa_2S_4$–$InPS_4$, J. Phys. Chem. Solids 63 (2002) 227-231, https://doi.org/10.1016/S0022-3697(01)00134-2

[12] A.N. Georgobiani, V.B. Gutan, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, T.F. Filina, Excitonic luminescence in $CdGa_2S_4$ single crystals, Phys. Stat. Sol. b 134 (1986) K47-K49, https://doi.org/10.1002/pssb.2221340160

[13] I.G. Stamov, N.N. Syrbu, V.I. Parvan, V.V. Zalamai, I.M. Tiginyanu, The band structure of birefractive $CdGa_2S_4$ crystals, Opt. Commun. 309 (2013) 205-211, http://dx.doi.org/10.1016/j.optcom.2013.07.032

[14] H.H. Hegazy, M. Manzoor, M. Waqas Iqbal, M. Zanib, A. Dahshan, I. Kebaili, Systemically study of optoelectronic and transport properties of chalcopyrite $HgAl_2X_4$ (X= S, Se) compounds for solar cell device applications, J. Mater. Res. Tech., 19 (2022) 1690-1698, https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.05.115.

[15] A. L. Fetter, H. D. Walecka, 1971. Quantum Theory of Many-Particle Systems, McGraw-Hill Book Co., New York.

[16] G. Onida, L. Reining, A. Rubio, Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches, Rev. Mod. Phys. 74 (2002) 601, https://doi.org/10.1103/RevModPhys.74.601

[17] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Lascowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks, WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids, J. Chem. Phys. 152, (2020) 074101, https://doi.org/10.1063/1.5143061

[18] A. Gulans, S. Kontur, C. Meisenbichler, D. Nabok, P. Pavone, S. Rigamonti, S. Sagmeister, U. Werner, C. Draxl, exciting: a full-potential all-electron package implementing density-functional theory and many-body perturbation theory, J. Phys: Condens. Matter, 26 (2014) 363202. https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/36/363202

[19] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett., 77 (1996) 18, https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396

[20] P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, Optical absorption spectra of semiconductors and insulators including electron-hole correlations: An ab initio study within the LAPW method, Phys. Rev. B 66 (2002) 165105, https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.165105

[21] N.N. Syrbu, V.E. Tezlevan, Energetic band structure and optical spectra of $CdGa_2Se_4$, $CdGa_2S_4$ and $CdAl_2S_4$ crystals, Physica B 210 (1995) 43-48, https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)00918-L

[22] Ju.O. Derid, S.I. Radautsan, I.M. Tiginyanu, 1990. Mnogokomponentnie halkogenidi $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, Kisinev, Stinta 4. (in Russian).