

صلى الله عليه وسلم

دانشگاه لرستان
دانشکده علوم پایه
گروه فیزیک

عنوان پایان نامه

مطالعه ابتدا به ساکن خواص اپتیکی و الکترونی کالکوژنیدهای چهارتایی
در ساختارهای Stannite و Kesterite

نگارش

راضیه مؤمنی فیلی

استاد راهنما

دکتر مهرداد دادستانی

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته فیزیک

بهمن ماه ۱۳۹۱

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱۰	فصل اول : معرفی ساختار و خواص کالکوژنیدهای چهارتایی
۱۱	مقدمه
۱۱	۱-۱ معرفی کالکوژنیدهای چهارتایی $I_2-II-IV-VI_4$
۱۲	۲-۱ استخراج ترکیبات چهارتایی از ترکیبات دوتایی
۱۴	۳-۱ پیکربندی‌های ساختاری
۱۴	۱-۳-۱ ساختارهای ترکیبات دوتایی
۱۶	۲-۳-۱ ساختارهای ترکیبات چهارتایی
۲۰	۴-۱ مقایسه پایداری ساختارها
۲۳	۵-۱ ساختار بلوری ترکیبات Cu_2CdMX_4 ($M=Ge,Sn;X=S,Se,Te$)
۲۳	۱-۵-۱ ساختار ترکیب Cu_2CdGeS_4
۲۴	۲-۵-۱ ساختار ترکیبات Cu_2CdSnX_4 ($X=S,Se,Te$) و Cu_2CdGeX_4 ($X=Se,Te$)
۲۵	۶-۱ برخی از ویژگی‌های کالکوژنیدهای چهارتایی
۲۵	۱-۶-۱ ویژگی‌های الکترونی و ساختاری
۲۷	۲-۶-۱ نارساها‌های توپولوژیکی
۲۹	۷-۱ مروری بر نتایج پژوهشی کالکوژنیدهای چهارتایی
۲۹	۱-۷-۱ نتایج نظری
۳۶	۲-۷-۱ نتایج تجربی
۴۲	فصل دوم : مطالعه سیستم‌های بس ذره‌ای در چارچوب نظریه تابعی چگالی
۴۳	مقدمه
۴۵	۱-۲ مطالعه کوانتومی دستگانه بس ذره ای
۴۶	۲-۲ تقریب بورن- اوپنهاইمر
۴۸	۳-۲ رهیافت تابعی موجی
۵۰	۴-۲ رهیافت تابعی چگالی

۵۱ نظریه تابعی چگالی (DFT)
۵۱ ۲-۴-۲ قضایای هوهنبرگ - کان
۵۷ ۳-۴-۲ معادلات کان - شم
۶۲ ۴-۴-۲ تابعی انرژی تبادلی - همبستگی
۶۳ ۵-۴-۲ تقریب چگالی موضعی (LDA)
۶۵ ۶-۴-۲ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)
۶۸ ۵-۲ روش های حل معادلات کان - شم
۷۰ ۱-۵-۲ روش امواج تخت بهساخته (APW)
۷۲ ۲-۵-۲ روش امواج تخت بهساخته خطی (LAPW)
۷۴ ۳-۵-۲ روش امواج تخت بهساخته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW)

فصل سوم : محاسبه خواص ساختاری و الکترونی کالکوژنیدهای چهارتایی

۷۵ مقدمه
۷۶ ۱-۳ روش انجام محاسبات
۷۷ ۲-۳ بررسی خواص ساختاری
۸۰ ۳-۳ روش و جزئیات محاسبات ساختار نواری
۸۲ ۱-۳-۳ بررسی ساختار نواری کالکوژنیدهای چهارتایی
۸۷ ۴-۳ روش و جزئیات محاسبات چگالی حالت های کالکوژنیدهای چهارتایی
۸۸ ۱-۴-۳ محاسبه چگالی حالت های کالکوژنیدهای Cu_2CdGeX_4 (X=S, Se, Te)
۹۲ ۲-۴-۳ محاسبه چگالی حالت های کالکوژنیدهای Cu_2CdSnM_4 (M=S, Se, Te)
۹۴ ۵-۳ تجزیه و تحلیل نمودارهای ساختار نواری و چگالی حالت های الکترونی

فصل چهارم : محاسبه خواص اپتیکی کالکوژنیدهای چهارتایی

۹۹ مقدمه
۱۰۰ ۱-۴ نظریه درود برای ویژگی های اپتیکی فلزات
۱۰۶ ۲-۴ عبارت کوانتومی تابع دی الکتریک عرضی در مواد
۱۱۰ ۳-۴ گذارهای بین نواری مستقیم و نقاط بحرانی
۱۱۳ ۴-۴ تقارن تانسور دی الکتریک

۵- روش و جزئیات محاسبات خواص اپتیکی ۱۱۴

۴-۵-۱ تابع دی‌الکتریک ۱۱۵

۴-۵-۲ طیف اتلاف انرژی الکترون و دیگر پارامترهای اپتیکی ۱۲۹

بحث و نتیجه‌گیری ۱۴۱

منابع ۱۴۲

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۱۲	شکل ۱-۱ استخراج ترکیبات چهارتایی از نیم‌رسانای گروه IV
۱۳	شکل ۲-۱ شکل‌گیری ترکیبات چهارتایی (a) $I_2-II-IV-VI_4$ ، (b) $I-III-II_2-VI_4$
۱۴	شکل ۳-۱ ساختار الماسی
۱۵	شکل ۴-۱ ساختار زینک‌بلند
۱۶	شکل ۵-۱ ساختار ورتسایت
۱۸	شکل ۶-۱ ساختار کریستالی (a) زینک‌بلند ZnS، (b) کالکوپریت $CuGaS_2$ ، (c) $CuAu$ گونه $CuGaS_2$ (d) $KS-Cu_2ZnGeS_4$ ، (e) $ST-Cu_2ZnGeS_4$ و (f) $PMCA-Cu_2ZnGeS_4$
۱۹	شکل ۷-۱ نمایش ساختار کریستالی (a) ورتسایت کستریت، (b) کستریت، (c) ورتسایت استنیت و (d) استنیت
۲۲	شکل ۸-۱ (a) تغییر تفاوت انرژی با تغییر کاتیون‌های گروه IV (a) تفاوت انرژی بین ساختارهای KS و ST، (b) تفاوت انرژی بین ساختارهای استخراج شده از WZ و ZB
۲۴	شکل ۹-۱ نمایش ساختار ورتسایت استنیت
۲۵	شکل ۱۰-۱ نمایش ساختار استنیت
۲۸	شکل ۱۱-۱ چگونگی تبدیل ساختار نواری نیم‌رساناهای نرمال به ساختار نواری معکوس و نارسانای توپولوژیکی
۳۲	شکل ۱۲-۱ قسمت حقیقی $\epsilon_1(\omega)$ و قسمت موهومی $\epsilon_2(\omega)$ تابع دی‌الکتریک برای $Cu_2CdGeSe_4$... شکل ۱۳-۱ ثابت‌های اپتیکی برای $Cu_2CdGeSe_4$: (a) ضریب جذب $I(\omega)$ ، (b) بارتاب $R(\omega)$ و (c) طیف اتلاف انرژی $L(\omega)$
۳۳	شکل ۱-۲ تقسیم بندی بلور به دو ناحیه
۶۹	شکل ۲-۲ منحنی $u_1(r,E)$ در روش ویگنرسایتر برای تعیین E_1
۷۳	شکل ۱-۳ منحنی انرژی برحسب حجم یاخته واحد برای (a) $Cu_2CdGeTe_4$ و (b) $Cu_2CdSnTe_4$...
۷۹	شکل ۲-۳ ساختار نواری محاسبه شده با دو تابعی GGA-PBE و GGA-EV برای Cu_2CdGeS_4 (a) و (b) $Cu_2CdGeSe_4$
۸۳	شکل ۳-۳ ساختار نواری محاسبه شده با دو تابعی GGA-PBE و GGA-EV برای Cu_2CdGeS_4 (a) و (b) $Cu_2CdGeSe_4$

- شکل ۳-۳ ساختار نواری محاسبه شده با دو تابعی GGA-PBE و GGA-EV برای $\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$ (a) و $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ (b) ۸۴
- شکل ۴-۳ ساختار نواری محاسبه شده با دو تابعی GGA-PBE و GGA-EV برای $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ (a) و $\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$ (b) ۸۵
- شکل ۵-۳ چگالی حالت‌های الکترونی کلی و جزئی محاسبه شده برای کالکوژنید $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ ۸۸
- شکل ۶-۳ چگالی حالت‌های الکترونی کلی و جزئی محاسبه شده برای کالکوژنید $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ ۹۰
- شکل ۷-۳ چگالی حالت‌های الکترونی کلی و جزئی محاسبه شده برای کالکوژنید $\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$... ۹۱
- شکل ۸-۳ چگالی حالت‌های الکترونی کلی و جزئی محاسبه شده برای کالکوژنید $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ ۹۲
- شکل ۹-۳ چگالی حالت‌های الکترونی کلی و جزئی محاسبه شده برای کالکوژنید $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ ۹۳
- شکل ۱۰-۳ چگالی حالت‌های الکترونی کلی و جزئی محاسبه شده برای کالکوژنید $\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$... ۹۳
- شکل ۱۱-۳ ساختار نواری، چگالی حالت‌های الکترونی کلی و جزئی برای کالکوژنیدهای چهارتایی... ۹۵
- شکل ۱-۴ گذار الکترون از حالت اولیه به حالت نهایی همراه با جذب یا گسیل فوتون با انرژی $\hbar\omega = E_j - E_i$ ۱۰۷
- شکل ۲-۴ چگالی حالت‌های توأم در نقاط بحرانی برای بلورهای سه بعدی ۱۱۲
- شکل ۳-۴ (الف) ساختار نواری (ب) قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک برای اتم Ge ۱۱۳
- شکل ۴-۴ قسمت‌های حقیقی (چپ) و موهومی (راست) تابع دی‌الکتریک برای کالکوژنید $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ ۱۱۸
- شکل ۵-۴ قسمت‌های حقیقی (چپ) و موهومی (راست) تابع دی‌الکتریک برای کالکوژنید $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ ۱۱۹
- شکل ۶-۴ قسمت‌های حقیقی (چپ) و موهومی (راست) تابع دی‌الکتریک برای کالکوژنید $\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$ ۱۲۱
- شکل ۷-۴ قسمت‌های حقیقی (چپ) و موهومی (راست) تابع دی‌الکتریک برای کالکوژنید $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ ۱۲۳
- شکل ۸-۴ قسمت‌های حقیقی (چپ) و موهومی (راست) تابع دی‌الکتریک برای کالکوژنید $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ ۱۲۴
- شکل ۹-۴ قسمت‌های حقیقی (چپ) و موهومی (راست) تابع دی‌الکتریک برای کالکوژنید $\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$ ۱۲۶
- شکل ۱۰-۴ قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک برای کالکوژنیدهای چهارتایی ۱۲۷

- شکل ۴-۱۱ قسمت موهومی تابع دی الکتریک برای کالکوژنیدهای چهارتایی ۱۲۸
- شکل ۴-۱۲ طیف اتلاف انرژی الکترون محاسبه شده برای کالکوژنیدهای چهارتایی ۱۳۰
- شکل ۴-۱۳ طیف ضریب بازتاب محاسبه شده برای کالکوژنیدهای چهارتایی ۱۳۳
- شکل ۴-۱۴ طیف ضریب جذب محاسبه شده برای کالکوژنیدهای چهارتایی ۱۳۵
- شکل ۴-۱۵ طیف ضریب شکست محاسبه شده برای کالکوژنیدهای چهارتایی ۱۳۷
- شکل ۴-۱۶ طیف ضریب خاموشی محاسبه شده برای کالکوژنیدهای چهارتایی ۱۳۹

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
	جدول ۱-۱ انرژی کل و انرژی مادلونگ ترکیبات چهارتایی در ساختارهای کریستالی متفاوت، و تفاوت انرژی بین ساختارهای استخراج شده از ZB و WZ ۲۱
۲۳	جدول ۲-۱ موقعیت‌های وایکوف ترکیب Cu_2CdGeS_4 ۲۳
۲۴	جدول ۳-۱ موقعیت‌های وایکوف ترکیب $Cu_2Cd-IV-VI_4$ ۲۴
۳۰	جدول ۴-۱ نتایج گزارش شده برای $Cu_2CdSnSe_4$ ۳۰
	جدول ۵-۱ نتایج پارامترهای شبکه و بالک مدول $Cu_2CdSnSe_4$ برای سه ساختار کریستالی متفاوت ۳۱
۳۱	جدول ۶-۱ نتایج گزارش شده برای $Cu_2CdGeSe_4$ ۳۱
۳۴	جدول ۷-۱ نتایج گزارش شده برای Cu_2CdSnS_4 ۳۴
۳۴	جدول ۸-۱ پارامتر شبکه برای ترکیبات $Cu_2CdSnSe_4$ ، $Cu_2CdGeSe_4$ و Cu_2CdSnS_4 ۳۴
۳۵	جدول ۹-۱ انرژی گاف برای کالکوژنیدهای چهارتایی ۳۵
۳۶	جدول ۱۰-۱ نتایج گزارش شده برای ترکیبات $Cu_2Cd-IV-VI_4$ ۳۶
۳۷	جدول ۱۱-۱ نتایج تجربی برای Cu_2CdGeS_4 ۳۷
۳۸	جدول ۱۲-۱ نتایج تجربی برای $Cu_2CdGeSe_4$ ۳۸
۳۹	جدول ۱۳-۱ نتایج تجربی برای Cu_2CdSnS_4 ۳۹
۴۰	جدول ۱۴-۱ نتایج تجربی برای $Cu_2CdSnSe_4$ ۴۰
۴۰	جدول ۱۵-۱ نتایج تجربی برای $Cu_2CdSnTe_4$ و $Cu_2CdGeTe_4$ ۴۰
۷۸	جدول ۱-۳ پارامترهای ساختاری ترکیبات Cu_2CdGeX_4 (X=S, Se, Te) ۷۸
	جدول ۲-۳ ثابت شبکه تعادلی (Å)، مدول حجمی (GPA) و مشتق مدول حجمی محاسبه شده به همراه نتایج تجربی ۸۰

- جدول ۳-۳ گاف انرژی محاسبه شده برای ترکیبات چهارتایی به همراه نتایج تجربی ۸۷
- جدول ۴-۱ ثابت دی الکتریک محاسبه شده برای کالکوژنیدهای چهارتایی ۱۱۶
- جدول ۴-۲ انرژی پیک‌های طیف $\epsilon_2(\omega)$ در سه راستا برای کالکوژنید $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ ۱۱۹
- جدول ۴-۳ مکان پیک‌های طیف $\epsilon_2(\omega)$ در دو راستا برای کالکوژنید $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ ۱۲۰
- جدول ۴-۴ مکان پیک‌های طیف $\epsilon_2(\omega)$ در دو راستا برای کالکوژنید $\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$ ۱۲۲
- جدول ۴-۵ مکان پیک‌های طیف $\epsilon_2(\omega)$ در دو راستا برای کالکوژنید $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ ۱۲۳
- جدول ۴-۶ مکان پیک‌های طیف $\epsilon_2(\omega)$ در دو راستا برای کالکوژنید $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ ۱۲۵
- جدول ۴-۷ مکان پیک‌های طیف $\epsilon_2(\omega)$ در دو راستا برای کالکوژنید $\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$ ۱۲۵
- جدول ۴-۸ مکان شاخص‌ترین پیک در طیف اتلاف انرژی الکترون برای کالکوژنیدهای
چهارتایی ۱۳۱
- جدول ۴-۹ ضریب شکست استاتیک محاسبه شده برای کالکوژنیدهای چهارتایی ۱۳۸

چکیده:

اخیراً، نیم‌رساناهای کالکوژنید چهارتایی $I_2-II-IV-VI_4$ به علت کاربرد بالقوه آنها به عنوان جاذب‌های سلول خورشیدی، فوتوکاتالیست برای تجزیه نوری آب، مواد ترموالکتریکی، جذب اپتیکی بالا ($< 10^4 \times$)، و برای خواص مگنتو اپتیکی و مولتی‌فرویک در حضور Mn، مورد علاقه وسیعی قرار گرفته‌اند. ترکیبات چهارتایی $I_2-II-IV-VI_4$ از طریق یک جانشینی کاتیونی عرضی در ترکیبات سه‌تایی $I-III-VI_2$ استخراج شده‌اند، به این صورت که نیمی از اتم‌های گروه III در ترکیبات سه‌تایی، با اتم‌های گروه II و نیمی دیگر از آنها با اتم‌های گروه IV جایگزین می‌شوند. برای این ترکیبات چهارتایی تاکنون چهار نوع ساختار به نام‌های کسرتیت (KS)، استنیت (ST)، ورتسایت-کسرتیت (WKS) و ورتسایت-استنیت (WST) گزارش شده است. با محاسبه انرژی کل، ساختار استنیت (چهارگوشی گروه فضایی $I\bar{4}2m$) برای کالکوژنیدهای Cu_2CdGeX_4 ($X=Se, Te$) و Cu_2CdSnM_4 ($M=S, Se, Te$)، ساختار حالت پایه است. کالکوژنید Cu_2CdGeS_4 در ساختار ورتسایت-استنیت (راست‌گوشه گروه فضایی $Pmn2_1$) متبلور می‌شود. در این مطالعه، ما با استفاده از روش امواج تخت به‌ساخته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی، ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی ترکیبات چهارتایی $I_2-II-IV-VI_4$ ($I=Cu$; $II=Cd$; $IV=Ge, Sn$; $VI= S, Se, Te$) را در ساختار حالت پایه‌شان بررسی کرده‌ایم. برای سهم تبادل-همبستگی از تقریب شیب تعمیم یافته با تابعی پر دو و همکاران استفاده شده است. محاسبات الکترونی این کالکوژنیدها، محدود به محاسبه چگالی حالت‌های کلی و جزئی اتم‌های مختلف آنها و بررسی ساختار نواری می‌باشد. محاسبات مربوط به بررسی چگالی حالت‌ها نشان می‌دهد که در تمام این ترکیبات، بالاترین نوار ظرفیت (VBM) عمدتاً توسط p اتم کالکوژن و d کاتیون گروه I تشکیل می‌شود، در حالی که پایین‌ترین نوار رسانش (CBM) اساساً توسط p اتم کالکوژن و s کاتیون گروه IV تشکیل شده است. محاسبات ساختار نواری نشان می‌دهد که همه ترکیبات به جز $Cu_2CdGeTe_4$ ، نیم‌رسانا و دارای گاف انرژی مستقیم در نقطه Γ در مرکز ناحیه بریلوئن می‌باشند. در ترکیب $Cu_2CdGeTe_4$ کمینه نوار رسانش در نقطه N زیر تراز فرمی قرار دارد و تراز فرمی را قطع می‌کند و بیشینه نوار ظرفیت در بالای تراز فرمی در نقطه Γ قرار دارد. ویژگی‌های اپتیکی با اندازه‌گیری قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک، ضریب جذب، طیف اتلاف انرژی الکترون، بازتابندگی، ضریب شکست و ضریب خاموشی محاسبه شده است. ساختارهای اصلی در طیف‌های قسمت حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک بحث شده است. همچنین موقعیت شاخص‌ترین پیک در طیف اتلاف انرژی الکترون که متناظر با پلاسمون حجمی می‌باشد، برای این ترکیبات مشخص و به طور مفصل در مورد آنها بحث کرده‌ایم. ضمناً ما برای این ترکیبات یک ضریب جذب خیلی بالا و یک طیف جذب پهن به دست آوردیم که این امر دلیل قاطعی برای استفاده از این ترکیبات، به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی فیلم نازک می‌باشد. علیرغم کاربرد و اهمیت فراوان این ترکیب‌ها تاکنون مطالعه‌ای روی خواص اپتیکی این ترکیب‌ها صورت نگرفته است، لذا امید است که محاسبات ما بتوانند به عنوان یک مرجع برای مطالعات آینده به کار روند.

فصل اول

معرفی ساختار و خواص کالکوژنیدهای چهارتایی

مقدمه

در این فصل ابتدا به معرفی ترکیبات چهارتایی $I_2-II-IV-VI_4$ می‌پردازیم و ساختار کریستالی و پایداری این ساختارها را بررسی کرده و سپس ویژگی‌های کلی آنها را بیان می‌کنیم. در انتها به بررسی مطالعات صورت گرفته بر روی این ترکیبات خواهیم پرداخت.

۱-۱ معرفی کالکوژنیدهای چهارتایی $I_2-II-IV-VI_4$

کالکوژنید^۱، یک ترکیب شیمیایی است که حداقل از یک یون کالکوژن و یک اتم الکتروپوزیتیو تشکیل شده است. به طور معمول عنوان کالکوژن به ترکیبات حاوی گوگرد (S)، سلیوم (Se)، تلوریم (Te) و اکسیژن (O) اطلاق می‌شود.

نیم‌رساناهای کالکوژنید چهارتایی $I_2-II-IV-VI_4$ بیش از ۴۰ سال است که مورد مطالعه قرار گرفته‌اند اما اثبات ساختار کریستالی آنها همچنان ادامه دارد. کالکوژنیدهای چهارتایی نخستین بار توسط گودمن^۲ [۱] و پامپلین^۳ [۲] از طریق جانشینی‌های کاتیونی در سیستم‌های سه‌تایی $I-III-VI_2$ مطرح شدند. کالکوژنیدهای چهارتایی ($I=Cu, Ag; II=Zn, Cd, Hg; IV=Si, Ge, Sn; VI=S, Se, Te$) به علت کاربرد بالقوه آنها به عنوان جاذب‌های سلول خورشیدی [۳]، فوتوکاتالیست برای تجزیه نوری آب [۴]، مواد ترموالکتریکی [۵]، جذب اپتیکی بالا (از 10^4 تا 10^5 cm^{-1}) [۶]، و برای خواص مگنتو اپتیکی و مولتی فرویک^۴ [۷] در حضور Mn، مورد علاقه وسیعی قرار گرفته‌اند.

اخیراً، گاف نواری پهن و باریک مواد جاذب برای طیف کامل فیلم نازک سلول‌های خورشیدی مطالعه شده است. مواد جدید نیازمند گاف نواری پهن ($E_g > 1.7 \text{ eV}$) یا باریک ($E_g < 1 \text{ eV}$) هستند. ترکیبات چهارتایی $I_2-II-IV-VI_4$ برای گاف نواری پهن و باریک مواد جاذب، کاندید شده‌اند. تاکنون برای این ترکیبات چهارتایی چندین ساختار کریستالی پیشنهاد شده است، این امر باعث می‌شود که خواص فیزیکی آنها تغییرپذیرتر در مقایسه با ترکیبات دوتایی و سه‌تایی باشد [۸] و همچنین دلیلی برای کاربرد گسترده این ترکیبات چهارتایی است. هرچند باعث می‌شود که مطالعه این ترکیبات چهارتایی پیچیده‌تر شود، برای مثال، مشخصات ساختار کریستالی آنها در حالت پایه.

¹ Chalcogenide

² Goodman

³ Pamplin

⁴ Multiferroic

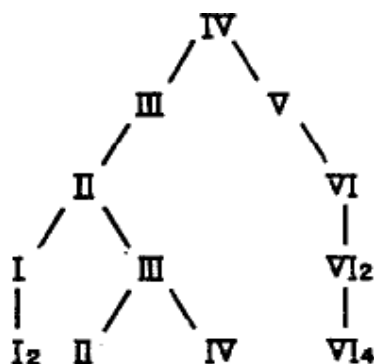
ترکیبات چهارتایی $I_2-II-IV-VI_4$ که متعلق به نیم‌رساناهای الماس گونه‌ی ظرفیت نرمال هستند عمدتاً در ساختارهای راست گوشه^۱ (گروه فضایی $Pmn2_1$) یا چهارگوشی^۲ (گروه فضایی $I\bar{4}2m$) متبلور می‌شوند، که به ترتیب از ساختارهای ورتسایت^۳ و زینک بلند^۴ استخراج شده‌اند. تقارن غیرمرکزی این ساختارها (گروه فضایی $Pmn2_1$ و $I\bar{4}2m$) یکی از دلایلی است که باعث شده این ترکیبات بتوانند در اپتیک غیرخطی [۹] مورد استفاده قرار گیرند.

در ادامه این فصل، ویژگی‌های ساختاری و الکترونی این ترکیبات به تفصیل بحث خواهد شد.

۱-۲ استخراج ترکیبات چهارتایی از ترکیبات دوتایی

نظریه هشت تایی [۱۰] می‌تواند راهنمای بسیار مفیدی برای یافتن ترکیبات نیم‌رسانایی جدید باشد. از طرف دیگر گودمن^۵ نشان داد که گروه‌های گوناگون از ترکیبات نیم‌رسانایی جدید می‌توانند از طریق جانشینی کاتیون استخراج شوند [۱].

شکل (۱-۱) روند استخراج ترکیبات چهارتایی جدید $I_2-II-IV-VI_4$ از نیم‌رسانای گروه IV را با استفاده از جانشینی کاتیون نشان می‌دهد.



شکل (۱-۱) استخراج ترکیبات چهارتایی از نیم‌رسانای گروه IV [۱۱]

¹ Orthorhombic

² Tetragonal

³ Wurtzite

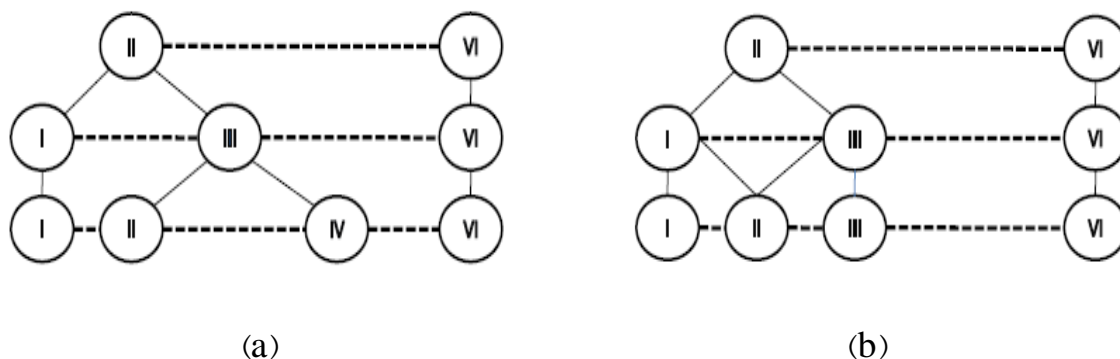
⁴ Zinblende

⁵ Goodman

ترکیبات چهارتایی $I_2-II-IV-VI_4$ می‌توانند از طریق یک جانشینی کاتیونی دو مرحله‌ای در ترکیبات دوتایی استخراج شوند. با جانشینی اتم‌های گروه II در دوتایی II-VI توسط جفت‌هایی از اتم‌های گروه I و III، از طریق جانشینی کاتیون و با رعایت قاعده هشتایی، ترکیبات سه‌تایی $I-III-VI_2$ تولید می‌شوند [۲،۱]. این نیم‌رساناهای سه‌تایی در مقایسه با دوتایی خواص تغییرپذیرتری را نشان می‌دهند که ناشی از آزادی‌های شیمیایی و ساختاری افزایش یافته آنها می‌باشد [۱۲]. این آزادی شیمیایی و ساختاری برای کالکوژنیدهای چهارتایی جدید در مقایسه با نیم‌رساناهای سه‌تایی، بیشتر افزایش می‌یابد، که این امر باعث افزایش خواص مفید و کاربردی آنها می‌شود. به طور ویژه، آزادی شیمیایی و ساختاری افزایش یافته، (به طور مثال افزایش پیشنهادها متعدد برای ساختار این ترکیبات) به دانشمندان مواد اجازه خواهد داد که خواص فیزیکی و شیمیایی را برای ارضای نیازمندی‌های معین، مناسب گردانند. برای مثال، برای لایه‌های جاذب سلول‌های خورشیدی یا برای دیودهای تابش نور با بازده بالا.

گودمن [۱] و پامپلین [۲] برای طراحی کالکوژنیدهای چهارتایی از طریق جانشینی کاتیون در سیستم‌های سه‌تایی $I-III-VI_2$ پیشگام شدند. با رعایت قاعده هشتایی، دو راه برای جانشینی کاتیون به منظور تولید ترکیبات چهارتایی وجود دارد:

- (i) جایگذاری دو اتم گروه III با یک اتم گروه II و یک اتم گروه IV، به شکل ترکیب $I_2-II-IV-VI_4$. شکل (۲a).
- (ii) جایگذاری یک اتم گروه I و یک اتم گروه III با دو اتم گروه II، به شکل ترکیب $I-III-II_2-VI_4$. شکل (۲b).



شکل (۲-۱) شکل گیری ترکیبات چهارتایی (a) $I_2-II-IV-VI_4$ ، (b) $I-III-II_2-VI_4$.

به عنوان نتیجه افزایش تعداد عناصر، کالکوژنیدهای چهارتایی پیکربندی‌های ساختاری بیشتر و خواص ساختاری و الکترونی پیچیده‌تری نسبت به ترکیبات دوتایی و سه‌تایی دارند که در ادامه به این موضوع خواهیم پرداخت.

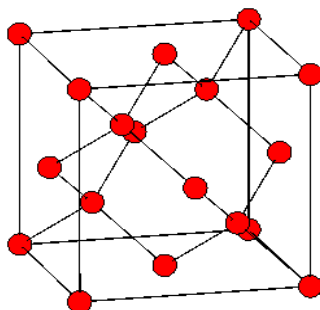
۳-۱ پیکربندی‌های ساختاری

در این قسمت ساختارهای کریستالی ترکیبات چهارتایی $I_2-II-IV-VI_4$ را توضیح می‌دهیم. به منظور درک بهتر ساختارهای ترکیبات چهارتایی ابتدا ساختارهای مربوط به ترکیبات دوتایی را توضیح می‌دهیم.

۱-۳-۱ ساختارهای ترکیبات دوتایی

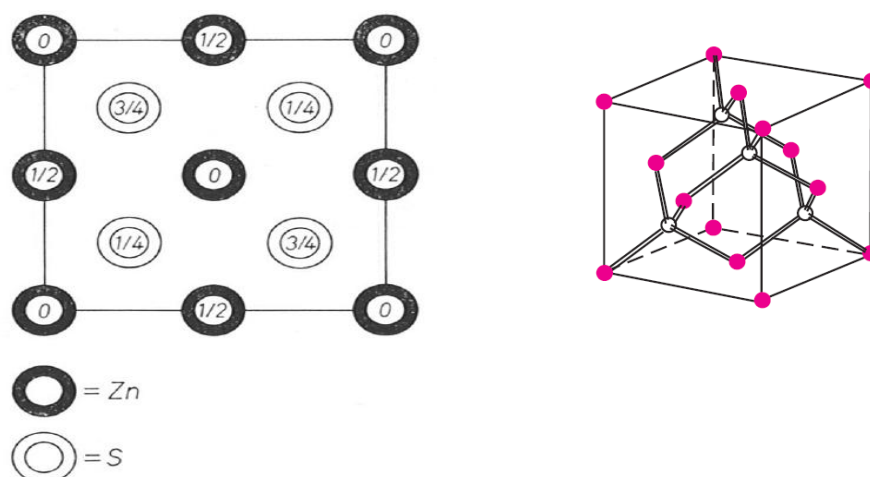
در زیر سه نوع از ساختارهای مربوط به ترکیبات دوتایی را توضیح می‌دهیم.

ساختار الماسی: شبکه فضایی ساختار الماسی fcc است. به هر نقطه شبکه، پایه بسیطی شامل دو اتم یکسان، یکی در (۰۰۰) و دیگری در $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ، مربوط می‌شود. هر اتم دارای چهار همسایه اول و ۱۲ همسایه دوم است. در هر مکعب یکه هشت اتم وجود دارد. تمام اتم‌ها در این ساختار اتم‌های کربن هستند که توسط پیوندهای کووالانسی به یکدیگر متصل شده‌اند. ساختار الماسی در شکل (۳-۱) نمایش داده شده است.



شکل (۳-۱) ساختار الماسی

ساختار بلند روی^۱ (ZB): ساختار بلندروی (روی سولفید) یکی از ساختارهای دوتایی مواد است که در این ساختار آنیون‌ها به صورت مکعبی مرکزپر قرار گرفته و کاتیون‌ها نصف حفره‌های چهاروجهی را پر کرده‌اند. این ساختار در واقع همان ساختار الماسی است با این تفاوت، دو اتمی که پایه را در شبکه تشکیل می‌دهند، از دو نوع متفاوت می‌باشند. این ساختار را می‌توان به صورت دو ساختار fcc که نسبت به یکدیگر به اندازه یک چهارم قطر اصلی جابه‌جا شده‌اند در نظر گرفت، که از قرار دادن اتم‌های Zn روی یک شبکه fcc و اتم‌های S روی شبکه fcc دیگر نتیجه می‌شود. یاخته قراردادی یک مکعب است که در هر یاخته قراردادی چهار مولکول ZnS وجود دارد. مختصات اتم‌های Zn عبارتند از (۰۰۰)، (۰ ۱/۲ ۱/۲)، (۱/۲ ۰ ۱/۲) و (۱/۲ ۱/۲ ۰) و مختصات اتم‌های S عبارتند از (۱/۴ ۱/۴ ۱/۴)، (۱/۴ ۳/۴ ۳/۴)، (۳/۴ ۱/۴ ۳/۴) و (۳/۴ ۳/۴ ۱/۴). شبکه فضایی fcc و گروه فضایی $F\bar{4}3m$ است. صفحه (۱۰۰) از ساختار زینک بلند در شکل (۴-۱) نشان داده شده است.

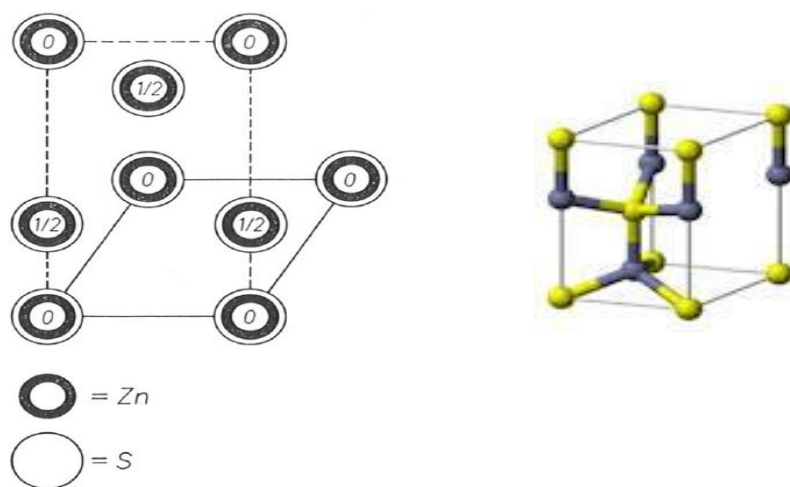


شکل (۴-۱) ساختار زینک بلند [۱۳]

ساختار ورتسایت^۲ (WZ): ساختار ورتسایت (شش‌گوشی روی سولفید) یکی از ساختارهای بر پایه شبکه شش‌ضلعی فشرده است که در آن آنیون‌ها شبکه hcp را به وجود آورده و کاتیون‌ها یک دوم حفره‌های چهاروجهی را پر می‌کنند. اگر فقط اتم‌های همسایه اول را در نظر بگیریم، نمی‌توان بین دو ساختار ZnS مکعبی و شش‌گوشی فرق گذاشت. اما هنگامی که اتم‌های همسایه دوم را در نظر می‌گیریم، این دو ساختار را می‌توان از یکدیگر تمییز داد. شبکه فضایی این ساختار هگزاگونال است و گروه فضایی $P6_3mc$ است. یاخته بسیط شامل چهار اتم است. در شکل (۵-۱) صفحه (۰۰۱) از ساختار ورتسایت نشان داده شده است.

^۱ Zinblende

^۲ Wurtzite



شکل (۱-۵) ساختار ورتسایت [۱۳]

۲-۳-۱ ساختارهای ترکیبات چهارتایی

همان‌طور که قبلاً اشاره کردیم، در روند استخراج ترکیبات چهارتایی از سه‌تایی، آزادی‌های شیمیایی و ساختاری این ترکیبات افزایش می‌یابد که باعث می‌شود مطالعه این ترکیبات چهارتایی، برای مثال، مشخصات ساختار کریستالی آنها پیچیده‌تر شود. اگر چه استفاده از نمونه‌های پراش اشعه X کاراکنتر گروه فضایی را می‌دهد، اما اشغال مکان‌های اتمی متفاوت توسط کاتیون‌های گروه I، II و IV به دو دلیل به درستی نمی‌تواند تعیین شود: (i) کاتیون‌هایی که در جدول تناوبی نزدیک هم هستند فاکتورهای پراکندگی اشعه X مشابه دارند، بنابراین برای Cu-Zn، Zn-Ge، Ag-Sn و Cd-Sn تعیین آنهادشوار است [۱۴]، (ii) کیفیت نمونه این نیم‌رساناهای چهارتایی معمولاً ناچیز است و تعداد پیکربندی‌های ممکن زیاد است، در نتیجه سخت است که همه پیکربندی‌ها در نمونه پراش اشعه X در نظر گرفته شوند. بنابراین تشخیص نظم کاتیون در سیستم‌های چهارتایی به صورت تجربی دشوار است و متأسفانه توجه نظری پرداخته شده به این سیستم‌ها کاملاً محدود است، لذا تفاوت بین پیکربندی‌های ساختاری متفاوت تاکنون غیرشفاف است، که استفاده از آنها را در وسایل نیم‌رسانا محدود کرده است. بنابراین مهم است که به صورت نظری برای پیکربندی‌های ساختاری ممکن با انرژی پایین تحقیق کنیم.

طبق مطالعات چن^۱ و همکاران [۱۵] دو پیکربندی استخراج شده از زینک بلند (ZB) و دو پیکربندی استخراج شده از ورتسایت (WZ)، برای کالکوژنیدهای چهارتایی پدیدار شده است.

^۱ Chen

پیکربندی‌های بیشتری با یاخته واحد بزرگتر که قاعده هشتایی را رعایت می‌کنند وجود دارد، اما بر روی آنها با یاخته بسیط کوچک‌تر تمرکز شده است، چون انتظار می‌رود که آنها نماینده خواص برای سلول‌های بزرگتر باشند [۱۶].

هنگامی که کالکوژنیدهای II-VI به ترکیبات I-III-VI₂ تغییر می‌کنند، ترکیبات I-III-VI₂ (برای مثال CuGaS₂) معمولاً ساختار کالکوپریت^۱ (CH) را می‌پذیرند (گروه فضایی I4̄2d) شکل (۶b)، که در آن اتم‌های گروه VI با دو اتم گروه I و دو اتم گروه III احاطه شده‌اند، بنابراین از قاعده هشتایی پیروی می‌کند. همچنین این ترکیبات می‌توانند یک ساختار کم‌ثبات دیگر که از قاعده هشتایی پیروی می‌کند را داشته باشد که ساختار CuAu گونه (CA) است، شکل (۶c). ساختارهایی که قاعده هشتایی را رعایت نمی‌کنند معمولاً انرژی بزرگتری دارند، بنابراین نمی‌توانند به عنوان ساختار حالت پایه در نظر گرفته شوند. بنابراین دو ساختار اساسی برای I-III-VI₂ وجود دارد که از قاعده هشتایی پیروی می‌کنند: ۱- ساختار حالت پایه CH و ۲- ساختار کم‌ثبات CA.

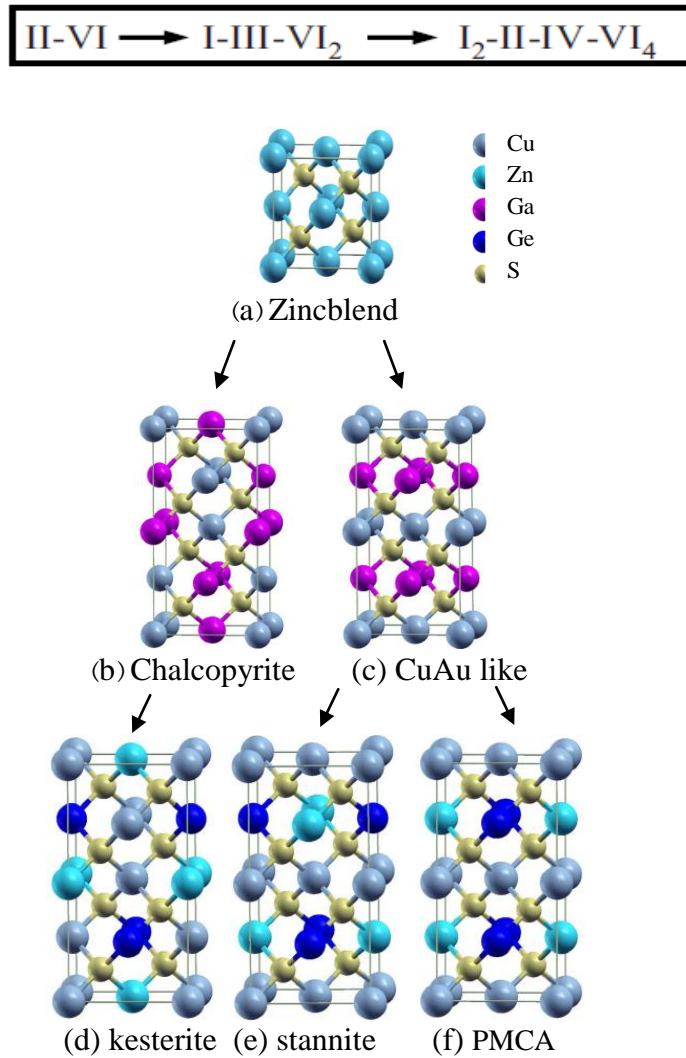
و هنگامی که کالکوژنیدهای سه‌تایی I-III-VI₂ به کالکوژنیدهای چهارتایی تغییر پیدا می‌کنند (اتم‌های گروه III توسط اتم‌های همسایه II و IV جایگزین شده‌اند)، جایگزینی در کالکوپریت I-III-VI₂ به تنهایی منجر به پیکربندی کستریت^۲ (KS) در I₂-II-IV-VI₄ (گروه فضایی I4̄) می‌شود، شکل (۶d). و جایگزینی در CuAu گونه I-III-VI₂ دو پیکربندی چهارتایی جدید ایجاد می‌کند، ساختار استنیت^۳ (ST) (گروه فضایی I4̄2m) شکل (۶e) و ساختار PMCA^۴ (گروه فضایی P4̄2m) شکل (۶f).

¹ Chalcopyrite

² Kesterite

³ Stannite

⁴ Primitive-Mixed CuAu



شکل (۶-۱) ساختار کریستالی (a) زینک بلند ZnS، (b) کالکوپریت CuGaS_2 ، (c) CuAu گونه CuGaS_2 ، (d) $\text{KS-Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ ، (e) $\text{ST-Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ و (f) $\text{PMCA-Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ [۱۷].

بنابراین برای ترکیبات چهارتایی، سه ساختار استخراج شده از ZB یعنی KS، ST و PMCA را داریم که هر دو ساختار KS و ST از قاعده هشتایی ظرفیت پیروی می کنند. هر سه ساختار که برای ترکیبات چهارتایی پیشنهاد شده است، در یاخته بسیط هشت اتم دارند.