

Ab initio calculation of structure ,electronic ,optical and thermodynamic properties of CuSbTe_2

*Hamdollah Salehi¹, Rouhollah Zare Hasanabad²

1- Associate Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

2- Ph. D. graduate, Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

Citation: Salehi H, Zare Hasanabad R. Ab initio calculation of structure ,electronic ,optical and thermodynamic properties of CuSbTe_2 . Metallurgical Engineering 2021; 24(3): 170-181 <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2021.527372.1314>

doi : <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2021.527372.1314>

ABSTRACT

In this paper we investigated the structural, electronic, optical, dynamic and thermodynamic properties of CuSbTe_2 compound by using quantum espresso computational package within density functional theory framework with GGA and mBJ approximations. Density of states crosses the fermi surface that illustrates the metal behavior of this compound. For CuSbTe_2 compound the dynamic properties such as phonon dispersion and phonon density of states curves are calculated. Specific heat capacity at constant volume at room temperature reached 48R and at high temperatures is constant which have a good compatibility with experience. The absence of negative phonon frequencies shows the stability of this compound. Thermoelectric properties such as seeback coefficient for CuSbTe_2 compound at room temperature (300K) are calculated and its value is $5.5\mu\text{V/K}$.

Keywords: Density functional theory, optical properties, phonon frequencies, CuSbTe_2 .

Received: 30 March 2021

Accepted: 6 December 2021

■ ■
* *Corresponding Author:*

Hamdollah Salehi, PhD

Address: Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

Tel: +98 (61) 33331044

E-mail: salehi_h@scu.ac.ir

محاسبات ابتدا به ساکن ویژگی‌های ساختاری، الکترونی، اپتیکی و ترمودینامیکی ترکیب CuSbTe_2

*حمدا. صالحی^۱، روح اله زارع حسن آباد^۲

۱- دانشیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

۲- دانشجوی دکتری، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

چکیده

در این مقاله ویژگی‌های ساختاری، الکترونی، اپتیکی، دینامیکی و ترمودینامیکی ترکیب CuSbTe_2 با استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو با تقریب‌های LSDA و GGA در چارچوب نظریه تابعی چگالی انجام شده است. چگالی حالت‌های الکترونی سطح فرمی را قطع می‌کند که نشان دهنده رفتار فلزی این ترکیب است. قله‌هایی که در نمودار چگالی حالت‌ها در بازه انرژی از صفر تا ۲ الکترون ولت وجود دارد ناشی از همپوشانی اربیتال‌های p اتم تلوریم و اربیتال s اتم آنتیموان است. برای ترکیب CuSbTe_2 خواص دینامیکی مانند نمودار پاشندگی فونونی و چگالی حالت‌های فونونی و ویژگی‌های ترمودینامیکی مانند ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت و آنتروپی محاسبه شده‌اند. ظرفیت گرمایی در حدود دمای اتاق به ۲۴۸ می‌رسد و در دماهای بالا ثابت است که سازگاری خوبی با تجربه دارد. عدم وجود بسامدهای فونونی منفی نشان دهنده پایداری این ترکیب است. در نمودار سهم موهومی تابع CuSbTe_2 مشاهده می‌شود در راستاهای x، y و z سهم موهومی تابع دی‌الکتریک فاقد گاف اپتیکی است و در انرژی صفر مقدار گاف اپتیکی صفر نبوده و دارای مقادیر ۵، ۴ و ۲ به ترتیب در راستاهای x، y و z است. همچنین خواص ترموالکتریکی مانند ضریب سیبک برای این ترکیب بر حسب دما محاسبه شده است که در دمای اتاق (۳۰۰ K) مقدار آن ۵/۵ میکروولت بر کلون است. هیچ داده نظری و تجربی برای مقایسه خواص مختلف این ترکیب در دسترس نیست.

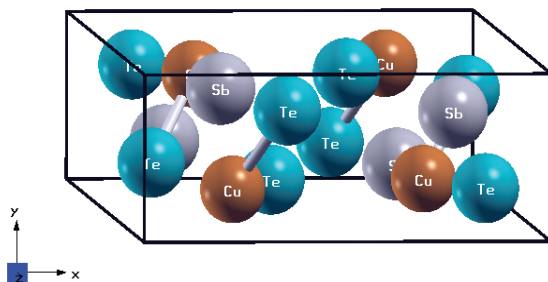
واژه‌های کلیدی: نظریه تابعی چگالی، CuSbTe_2 ، خواص ترموالکتریکی، ظرفیت گرمایی، بسامدهای فونونی، ضریب سیبک.

دریافت: ۱۴۰۰/۰۱/۱۰ | پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۱۵

۱. مقدمه

ترکیب سه‌تایی CuSbTe_2 در ساختار ارتورومبیک لایه‌ای متبلور می‌شود و گروه فضایی این ترکیبات pnma ۶۲ است. این ماده به روش همجوشی مستقیم سنتز و خواص ساختاری آن‌ها در حالت پودری و لایه نازک به وسیله پراش پرتو x بررسی شده است [۱-۳]. تاکنون هیچ‌گونه مطالعه‌ای برای محاسبه ویژگی‌های مختلف این ترکیب صورت نظری انجام نشده است. فقط نمودار پراکندگی مدهای فونونی ترکیب CuSbTe_2 به صورت تجربی محاسبه شده است. [۴-۸]. در شکل (۱) یاخته قراردادی سلول واحد این ترکیب در منطقه اول بریلوئن با نرم‌افزار Xcrysden رسم شده است.

از ترکیبات کلکوژنیدی با پایه مس مانند CuSbTe_2 و CuSbSe_2 در سلول‌های خورشیدی و آشکارسازهای مادون قرمز استفاده می‌شود. هم چنین برخی از آن‌ها



شکل ۱. سلول واحد ترکیب CuSbTe_2 در فاز اورتورومبیک.

در آشکارسازهای مادون قرمز، دستگاه‌های ترموالکتریک، ترموشیمیایی و مبدل‌های اپتیکی کاربرد دارند. این مواد جذب کننده‌های نور بوده و تهیه آن‌ها ارزان است، بنابراین در

* نویسنده مسئول:

دکتر حمدا صالحی

نشانی: اهواز، دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم، گروه فیزیک.

تلفن: ۳۳۳۳۱۰۴۴ (۶۱) ۹۸+

پست الکترونیکی: salehi_h@scu.ac.ir

۲. روش تحقیق

ویژگی‌های ساختاری، الکترونی، اپتیکی، دینامیکی و ترموالکتریکی ترکیب CuSbTe_2 در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از کد Pwscf انجام گرفته است [۹]. در این نرم‌افزار از رهیافت شبه پتانسیل جهت توصیف برهمکنش الکترون-یون و یون-یون و هم‌چنین از تقریب‌های شیب تعمیم یافته، GGA و LSDA برای تعیین تابعی تبدیلی-همبستگی استفاده شده است [۱۰، ۱۱]. هم‌چنین برای سامانه‌هایی حاوی الکترون‌هایی با همبستگی قوی در اربیتال‌های d و f، تقریب‌های LDA و GGA به تنهایی پاسخ‌گو نخواهند بود و لازم است تصحیحاتی به این تقریب‌ها اعمال گردد، برای بررسی خواص ترکیب، تقریب‌های مناسب‌تری نظیر روش هابارد^۱ و تقریب بک-جانسون اصلاح شده^۲ (mBJ) با عنوانی نظیر GGA+U مورد استفاده قرار گرفت که کمیت U پارامتر هابارد است [۱۲-۱۵]. این کار رفتار یک سامانه را با ایده‌ای واقعی‌تر از خاصیت همدوسی مورد بررسی قرار می‌دهد. برای تعیین مقدار مناسب این کمیت به ازای U های مختلف، گاف نواری محاسبه و نمودار گاف نواری بر حسب مقادیر مختلف U رسم شد و در این کار حدوداً از $U = 6.5 \text{ eV}$ مقدار گاف نواری تقریباً ثابت بود لذا مقدار U برابر ۶٫۵ الکترون‌ولت انتخاب شده است و باید گاف نظری محاسبه شده با نتایج تجربی هم‌خوانی مناسبی داشته باشد. از امواج تخت برای بسط تابع موج و چگالی بار الکترونی استفاده می‌شود. شبه پتانسیل‌های اتمی مورد استفاده از نوع بار پایسته می‌باشند. از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) در رهیافت PBE برای تعیین تابعی تبدیلی-همبستگی استفاده شده است [۱۶]. در شبه پتانسیل اتم Cu اربیتال‌های $4d^9$ ، $4p^0$ و $4s^1$ در شبه پتانسیل اتم Sb اربیتال‌های $5p^3$ و $5s^2$ در شبه پتانسیل اتم Te اربیتال‌های $5p^4$ و $5s^2$ مورد استفاده قرار گرفته‌اند؛ لذا اربیتال d عنصر تشکیل دهنده این ترکیب به دلیل پر بودن و با توجه به انرژی جداسازی (۸- ریدبرگ)، جزء الکترون‌های شبه مغزه بوده و در مشارکت تأثیری قابل احساس ندارند. پس از بهینه‌سازی پارامترهای مهم محاسباتی انرژی قطع ۸۰ ریدبرگ و تعداد نقاط شبکه در منطقه اول بریلوین برای محاسبات ساختار نواری $4 \times 6 \times 4$ و برای محاسبات تراپرد معمولاً دو برابر $8 \times 12 \times 8$ به دست آمده است. محاسبات خودسازگار در فاز اورتورومبیک برای این ترکیب با تعداد ۲۶ چرخه و دقت 2×10^{-6} ریدبرگ به همگرایی رسیده است. محاسبات فونونی در این کد با استفاده از نظریه تابعی چگالی اختلالی (DFPT) انجام شده است [۱۷]. برای بررسی ویژگی‌های ترمودینامیکی، دما صفر مطلق نبوده و به صورت اختلال وارد محاسبات می‌شود. با بهره‌گیری از تقریب شبه هماهنگ (QHA) خواص ترمودینامیکی این ترکیب محاسبه شده است [۱۸]، که برای

ساخت سلول‌های خورشیدی و لایه‌های نازک مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۶]. این مواد کاربردهای ولتانوری نیز دارند. توسعه مواد ولتانوری شامل عناصر خاکی و غیر سمی است که بیشترین تقاضا را برای تولید قطعات الکترونیکی دارند. بنابراین خواص اپتیکی آن‌ها از جمله تابع دی‌الکتریک، ضریب خاموشی، ضریب شکست و ضریب جذب مورد محاسبه قرار می‌گیرند. برخی از این ترکیبات دارای خاصیت ترموالکتریکی می‌باشند و آن‌ها در یخچال‌های کوچک، مولدها، کولرهای ترموالکتریک، خنک کننده‌های حرارتی سازگار با محیط زیست، خنک کننده موضعی در رایانه و لوازم الکترونیکی استفاده می‌شود و در سال‌های اخیر مورد توجه بوده‌اند. برای ارزیابی این مواد در کاربردهای فوق باید خواص ساختاری، الکترونی، اپتیکی و ترابردی آن‌ها مشخص شود [۴، ۵].

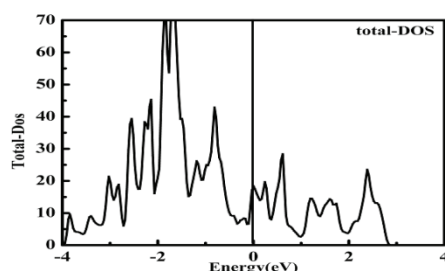
از طرف دیگر و با توجه به این که امروزه باید رابطه بین ساختار و خواص مواد به منظور طراحی مواد جدید برای پاسخگویی به نیازهای روزافزون فناوری مواد مورد بررسی قرار می‌گیرد. علم مواد یا مهندسی مواد و متالورژی یکی از اصلی ترین رشته های مهندسی است که باید در این زمینه قدم بردارد و قدم برداشتن آن آگاهی از علم فیزیک است، لذا در این جا علم از جایگاه بنیادی برخوردار است. بنابراین علم مواد زمینه های پژوهشی بسیار گسترده ای دارد، هم می توان تحقیقات پژوهشی رادر چارچوب فعالیت مهندسی و هم در چارچوب فعالیت علمی (مانند فعالیت های نظری نانومواد و مواد پیشرفته) تعریف کرد. یا می توان از دیدگاه متالورژی فیزیکی (شناخت مواد و ساختار آن، شبیه سازی ملکولی، نظریه چگالی، ویژگی های ترمو دینامیکی) به آن نگاه کرد که بیانگر رفتار و خواص فیزیکی فلزات و آلیاژهای فلزی می باشد. هم چنین آن ها به دنبال ارتباط بین فهم ساختار مواد، خواص آن‌ها، چگونگی فرآیندهای ایجاد تغییرات در آن‌ها، و کاری که آن مواد می توانند انجام دهند و کاربرد آن‌ها هستند.

علاوه براین با توجه به این که صنعت متالورژی در جهان از دیرباز به عنوان صنعت مادر شناخته شده و با پیشرفت های روز افزون تکنولوژی، نقش آن مهم تر و جنبه های کاربردی آن متنوع تر می گردد، که در این زمینه می توان به تکنولوژی های سنتز مواد نانو اندازه و نانو ساختار، مواد کامپوزیت، بیو مواد، مواد پیشرفته هم چون ابررساناها ونیم رساناها اشاره کرد. جهان مدرن بدون علم و مهندسی مواد قابل تصور و پایدار نبوده و این علم جزء لاینفک تکنولوژی های نو و رو به آینده است.

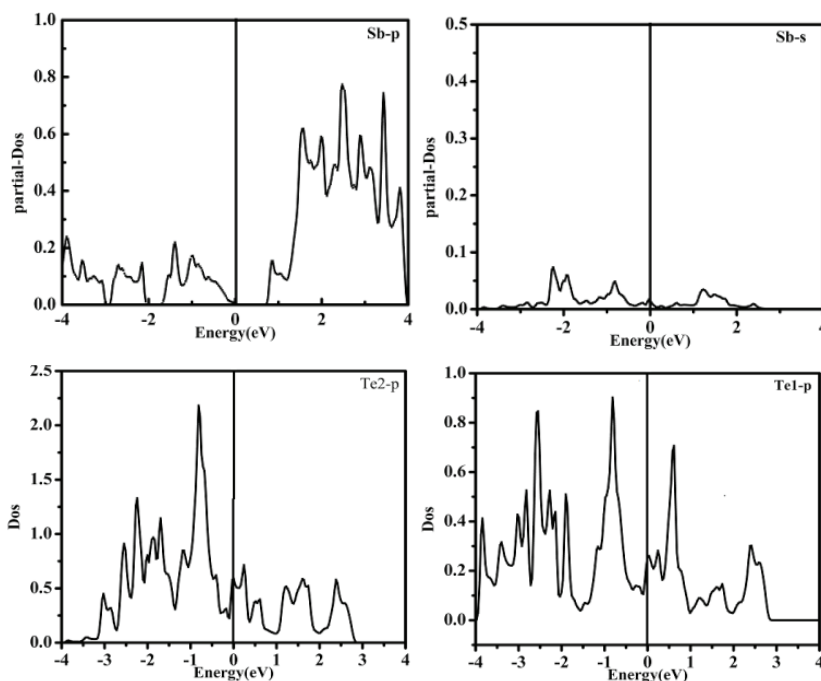
لذا در این کار ویژگی‌های ساختاری، الکترونی، اپتیکی و ترموالکتریکی کلکونید سه تایی CuSbTe_2 بررسی می‌شود. ویژگی‌های دینامیکی و ترمودینامیکی این ترکیب تاکنون بررسی نشده است برای انجام محاسبات از کد Pwscf که برپایه نظریه تابعی چگالی استوار هست استفاده می‌شود.

1. Hubbard

2. Modified Becke-Johnson



شکل ۲. نمودار چگالی حالت‌های کل ترکیب CuSbTe_2 با استفاده از تقریب GGA+U



شکل ۳. نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های مختلف ترکیب CuSbTe_2 .

۳ الکترون‌ولت با استفاده از تقریب GGA+U در شکل (۲) نشان داده شده است. نمودار چگالی حالت‌ها سطح فرمی را قطع می‌کند که نشان دهنده خاصیت فلزی این ماده است. تقریب GGAmBJ را اعمال نمودیم تا اگر ترکیب نیم‌رسانا است و گاف نواری دارد، گاف آن مشخص شود اما نتیجه‌ای مبنی بر نیم‌رسانا بودن ترکیب حاصل نشد، یعنی ترکیب CuSbTe_2 فاقد گاف نواری بود. شایان ذکر است برای مقایسه خواص مختلف این ترکیب با نتایج دیگران هیچ داده نظری و تجربی در دسترس نیست. همچنین چگالی حالت‌های جزئی اربیتال‌های ظرفیت ترکیب CuSbTe_2 در شکل (۳) با استفاده از تقریب GGA+U رسم شده است. قله بیشینه‌ای که در محدوده ۲- تا صفر الکترون‌ولت مشاهده می‌شود، ناشی از هم‌پوشانی اربیتال‌های p اتم‌های Sb و Te است. قله‌هایی که در بازه انرژی از صفر تا ۲ الکترون‌ولت در نوار رسانش وجود دارد ناشی از هم‌پوشانی اربیتال‌های p اتم Te و اربیتال s اتم

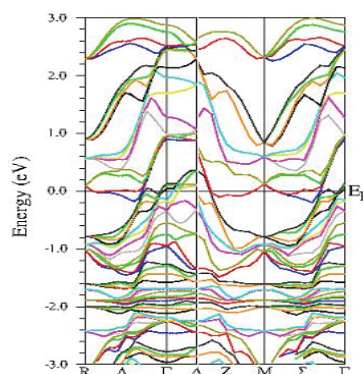
محاسبه این خواص از خروجی‌های به‌دست آمده از محاسبات فونونی استفاده شده است. خواص تراپردی این ترکیب در رهیافت نیمه‌کلاسیک بولتزمن و تقریب زمان واهلش ثابت با کد بولتزترپ محاسبه شده‌اند [۱۹]. محاسبات با تقریب‌های مختلف انجام شده است که در این‌جا نتایج حاصل از تقریب GGA و GGA+U آورده شده است.

۳. نتایج و بحث

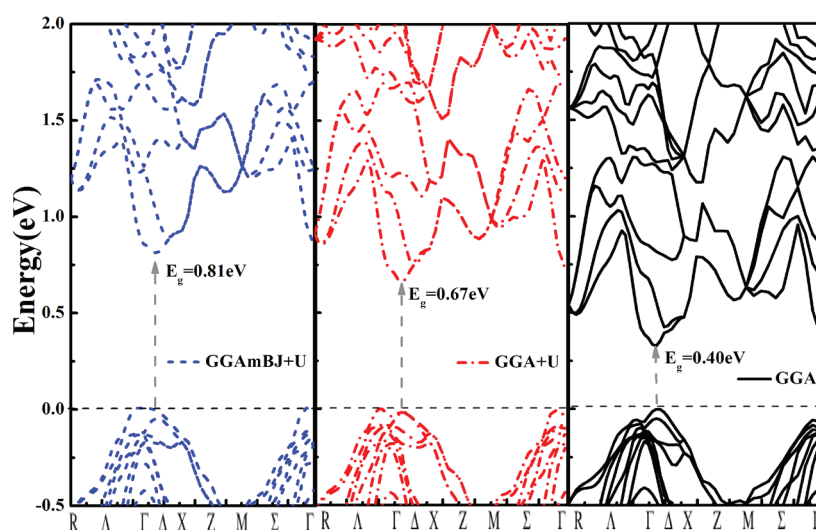
خواص الکترونی

(الف) چگالی حالت‌ها

چگالی حالت‌های الکترونی در یک نوار برابر با تعداد حالت‌های الکترون در یک بازه معین انرژی می‌باشد. توزیع الکترون در طیف انرژی و نحوه مشارکت اربیتال‌های ظرفیت اتم‌های مختلف از منحنی چگالی حالت‌ها به‌دست می‌آید. نمودار چگالی حالت‌های کل ترکیب CuSbTe_2 در بازه ۴- تا



شکل ۴ الف. ساختار نواری ترکیب CuSbTe_2 با استفاده از تقریب GGA+U



شکل ۴ ب. ساختار نواری ترکیب CuSbSe_2 با استفاده از تقریب‌های GGA، GGA+U و GGAmBJ+U

همان‌طور که از این شکل مشاهده می‌شود ترکیب CuSbSe_2 دارای گاف نواری مستقیم در نقطه Γ است که با استفاده از تقریب‌های اعمال شده مقدار آن به ترتیب ۰٫۴۰، ۰٫۶۷ و ۰٫۸۱ الکترون‌ولت است. از نمودار شکل (۴ب) مشاهده می‌شود که گاف نواری به‌دست آمده برای ترکیب CuSbSe_2 با تقریب‌های GGA+U و GGAmBJ+U همخوانی مناسب‌تری با نتایج تجربی (۱/۰۵ الکترون‌ولت) دارد [۲۰].

خواص ساختاری

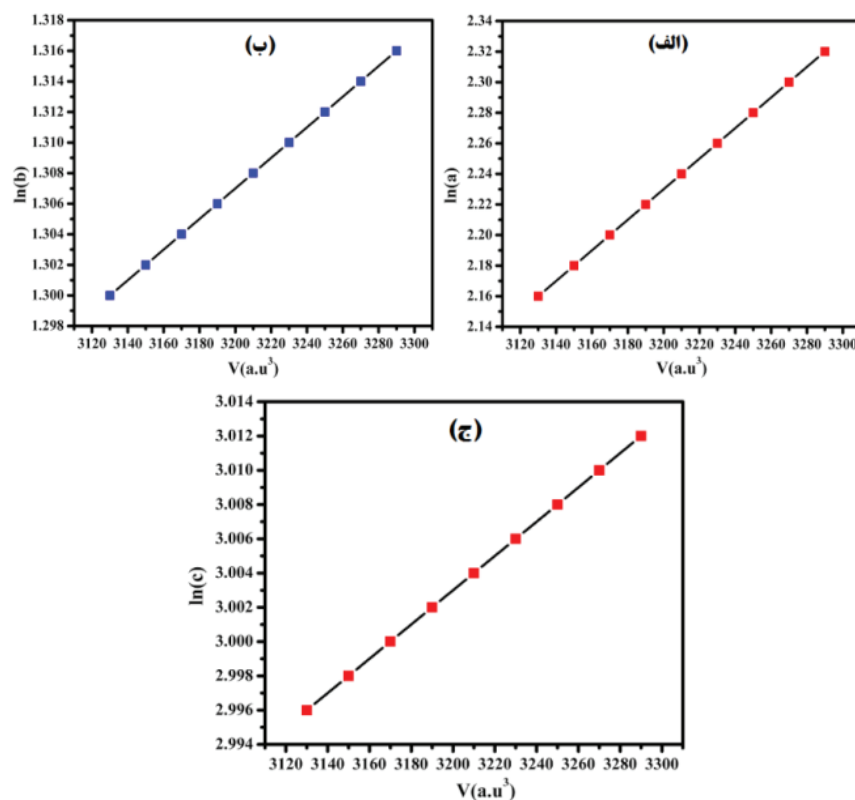
یکی از مهمترین پارامترهای ساختاری، ثابت شبکه است که به‌عنوان تأیید نظری محاسبه می‌شود. می‌توان حجم بهینه و از روی آن پارامترهای ساختاری را محاسبه نمود. نتایج به‌دست آمده برای ثابت‌های شبکه و بقیه پارامترهای ساختاری با دیگر داده‌های موجود در جدول (۱) مقایسه شده است. یکی دیگر از پارامترهای ساختاری مدول حجمی است.

Sb است و اربیتال‌های d این عناصر مشارکت آن چنانی در چگالی حالت‌ها و ساختار نواری ندارند.

ب) ساختار نواری

الکترون‌های داخل بلور در نوارهای انرژی مختلفی توزیع می‌شوند. هر نوار انرژی شامل تعداد زیادی ترازهای انرژی است که از نظر مقدار انرژی به هم نزدیک هستند. در شکل (۴الف) ساختار نوار انرژی ترکیب CuSbTe_2 در راستای مسیرهای پرتقارن در منطقه اول بریلوئن رسم شده است. در همه شکل‌ها تراز فرمی به‌عنوان مبدأ انرژی انتخاب شده است. نوارهای انرژی این ترکیب سطح فرمی را قطع می‌کند که دلیلی بر خاصیت فلزی CuSbTe_2 است.

به دلیل عدم وجود نتایج تجربی و نظری برای مقایسه، ساختار نواری ترکیب CuSbSe_2 در راستای خطوط تقارنی با تقریب‌های GGA، GGA+U و GGAmBJ+U در بازه ۰٫۵- تا ۲ الکترون‌ولت در شکل (۴ب) نشان داده شده است.



شکل ۵. نمودار $\ln(r)$ بر حسب V (الف) $\ln(a)$ ، (ب) $\ln(b)$ و (ج) $\ln(c)$ ترکیب CuSbTe_2 .

جدول ۲. تراکم پذیری خطی محاسبه شده ترکیب CuSbTe_2 و CuSbSe_2

ترکیب	$K_a(\text{GP}^{-1})$	$K_b(\text{GP}^{-1})$	$K_c(\text{GP}^{-1})$	K_{tot}
CuSbTe_2	۰/۰۲۹	۰/۰۶۱	۰/۰۵۹	۰/۰۱۲۹
CuSbSe_2	۰/۰۳۷	۰/۰۷۴	۰/۰۵۵	۰/۰۱۱۲

با توجه به این که مدول حجمی و تراکم پذیری با هم نسبت عکس دارند؛ انتظار داریم که در راستایی که مدول حجمی بیشینه است، تراکم پذیری کمینه باشد؛ پس بزرگتر بودن مقدار مدول حجمی به معنی سختی کمتر بلور است. ساختار بلوری ترکیبات CuSbTe_2 و CuSbSe_2 ارتورومبیک است لذا تراکم پذیری در راستاهای مختلف متفاوت است. بنابراین این بلور جامد همگن نیست. تراکم پذیری CuSbTe_2 و CuSbSe_2 در راستای b از بقیه راستاها بزرگتر است، در نتیجه سختی آن ها در راستای b کمتر از بقیه راستاها است. در راستای a تراکم پذیری ترکیب های CuSbTe_2 و CuSbSe_2 کمتر از سایر راستاها است بنابراین در این راستا قابلیت چکش خواری بیشتر است.

خواص اپتیکی

الف) تابع دی الکتریک

یکی از مهم ترین موضوعات برای مطالعه و تحقیق، بررسی

عکس مدول حجمی را تراکم پذیری می گویند. ساختار فازی ترکیب CuSbTe_2 ارتورومبیک است لذا ثابت های شبکه آن در راستاهای مختلف متفاوت هستند بنابراین تراکم پذیری در راستاهای مختلف به صورت روابط (۱) تا (۳) است [۲۱]:

$$K_a = \frac{V}{B} \frac{d \ln(a)}{dV} \quad (1)$$

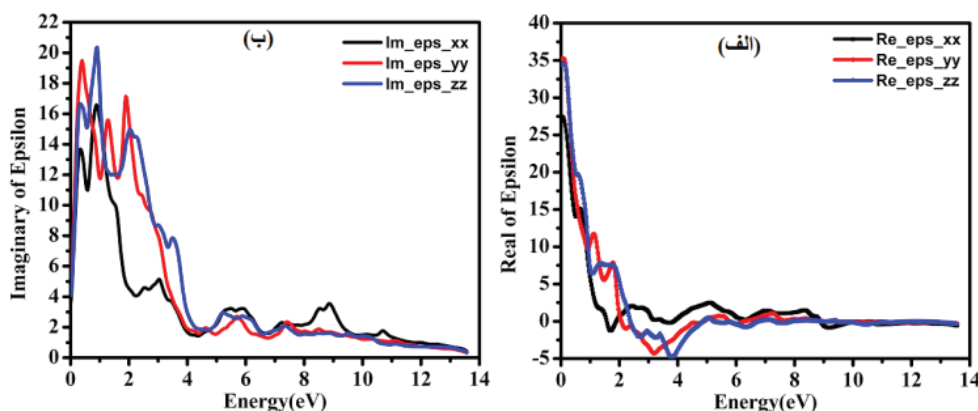
$$K_b = \frac{V}{B} \frac{d \ln(b)}{dV} \quad (2)$$

$$K_c = \frac{V}{B} \frac{d \ln(c)}{dV} \quad (3)$$

در شکل (۵) نمودار تراکم پذیری خطی ترکیب CuSbTe_2 در راستاهای مختلف با استفاده از تقریب $\text{GGA}+U$ نشان داده شده است. مقادیر تراکم پذیری خطی در راستاهای مختلف با استفاده از تقریب $\text{GGA}+U$ در جدول (۲) آورده شده است. هم چنین جهت مقایسه مقدار تراکم پذیری ترکیب CuSbSe_2 نیز آورده شده است.

جدول ۳. پارامترهای ساختاری محاسبه شده برای ترکیب CuSbTe₂ با تقریب‌های مختلف و مقایسه با نتایج تجربی.

تقریب	a (Å)	b (Å)	c (Å)	B ₀ (GPa)	B'	K (GPa) ⁻¹
GGA(PBE)	۹٫۲۴	۳٫۶۵	۲۰٫۲۴	۷۴٫۱۱	۵٫۰۰	۰٫۱۳۴
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰٫۰۲۵	۰٫۰۲۱	۰٫۰۰۳	-	-	-
GGA+U	۹٫۴۵	۳٫۷۴	۲۰٫۱۹	۷۷٫۱۵	۵٫۱۲	۰٫۱۲۹
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰٫۰۰۳	۰٫۰۰۲	۰٫۰۰۱	-	-	-
GGAmBJ	۹٫۳۶	۳٫۷۷	۲۰٫۲۷	۷۷٫۲۳	۵٫۴۳	۰٫۱۲۹
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰٫۰۱۲	۰٫۰۱۰	۰٫۰۰۵	-	-	-
LSDA	۹٫۱۸	۳٫۶۶	۲۰٫۲۰	۸۱٫۴۲	۵٫۳۱	۰٫۱۲۲
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۰٫۰۳۱۶	۰٫۰۱۸	۰٫۰۰۱	-	-	-
مقدار تجربی [۱۸]	۹٫۴۸	۳٫۷۳	۲۰٫۱۷	-	-	-



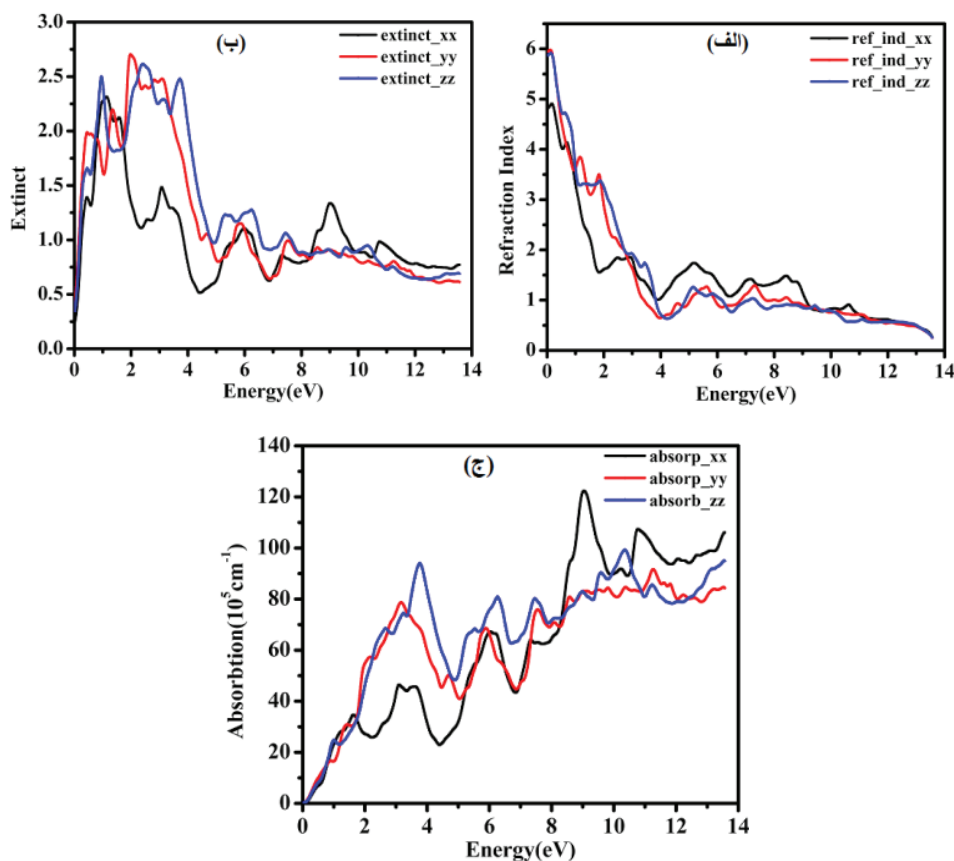
شکل ۶. نمودار تابع دی‌الکتریک CuSbTe₂ در راستاهای مختلف (الف) سهم حقیقی و (ب) سهم موهومی با استفاده از تقریب GGA+U.

و z سهم موهومی تابع دی‌الکتریک فاقد گاف اپتیکی است و با نتایج به دست آمده از ساختار نواری سازگار است. در انرژی صفر این سهم صفر نمی‌باشد و دارای مقادیر ۲، ۵ و ۴ به ترتیب در راستاهای x، y و z است. با توجه به گاف نواری ترکیب CuSbSe₂ مشاهده می‌شود که سهم موهومی تابع دی‌الکتریک برای این ترکیب در انرژی‌های کمتر از گاف نواری صفر است. گاف اپتیکی به دست آمده برای ترکیب CuSbSe₂ با استفاده از تقریب‌های GGA+U، و GGAmBJ+U به ترتیب برابر با ۰٫۴۴، ۰٫۶۷ و ۰٫۸۱ است که با نتایج به دست آمده از ساختار نواری سازگاری مناسبی دارد.

ب) ضریب شکست و ضریب خاموشی

ضریب شکست یک ماده به برهم‌کنش‌های اتمی میکروسکوپی، قطبش و چگالی موضعی وابسته است. برای ترکیب CuSbTe₂ در سه راستای x، y و z مقدار ضریب شکست استاتیکی در انرژی صفر را می‌توان به صورت $n_{xx}(0) = \sqrt{\epsilon_{xx}(0)}$ ، $n_{yy}(0) = \sqrt{\epsilon_{yy}(0)}$ و $n_{zz}(0) = \sqrt{\epsilon_{zz}(0)}$ محاسبه کرد. ضریب

خواص اپتیکی مواد است. این خواص در تعیین و شناسایی مواد جهت استفاده در سلول‌های خورشیدی و ساخت ابزارهای الکترواپتیکی کاربرد دارند. خواص اپتیکی جامدات، به واسطهٔ توابع دی‌الکتریک و پاسخ مورد مطالعه قرار می‌گیرند. تابع دی‌الکتریک دارای دو سهم گذار بین‌نواری و درون‌نواری است. گذار درون‌نواری ناشی از تحریک پلاسمون‌های حجمی (جذب به وسیلهٔ الکترون‌های آزاد) است. گذارهای بین‌نواری به دو نوع گذارهای مستقیم و غیرمستقیم تقسیم می‌شوند که در این ترکیب از گذارهای بین‌نواری غیرمستقیم که دربرگیرندهٔ پراکندگی‌های فونونی (جذب و گسیل) است و سهم کوچکی را در ویژگی‌های نوری دارند، صرف‌نظر شده است. سهم حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک ترکیب CuSbTe₂ در شکل (۶) نشان داده شده است. در انرژی‌های کمتر از ۲/۳ الکترون ولت دارای مقدار مثبت است اما بعد از آن در بعضی نواحی منفی است یعنی در این نواحی موج در ترکیب انتشار پیدا نمی‌کند. از نمودار سهم موهومی تابع دی‌الکتریک CuSbTe₂ مشاهده می‌شود در راستاهای x، y



شکل ۷. نمودار (الف) ضریب شکست، (ب) ضریب خاموشی و (ج) ضریب جذب ترکیب CuSbTe₂ در راستای x، y و z با استفاده از تقریب GGA+U.

جدول ۳. مقادیر محاسبه شده n، k و α برای ترکیب CuSbTe₂ با تقریب‌های مختلف.

	GGA+U			mBJ		
	x	y	z	x	y	z
n	۴٫۸۱	۵٫۹۷	۵٫۹۰	۴٫۸۷	۵٫۹۹	۵٫۹۴
k	۰٫۶۴	۰٫۵۳	۰٫۲۶	۰٫۵۸	۰٫۴۹	۰٫۲۴
α(cm ⁻¹)	۶٫۰۶ × ۱۰ ^۵	۲٫۹۷ × ۱۰ ^۵	۶٫۵۲ × ۱۰ ^۵	۵٫۹۷ × ۱۰ ^۵	۲٫۳۷ × ۱۰ ^۵	۶٫۱۷ × ۱۰ ^۵

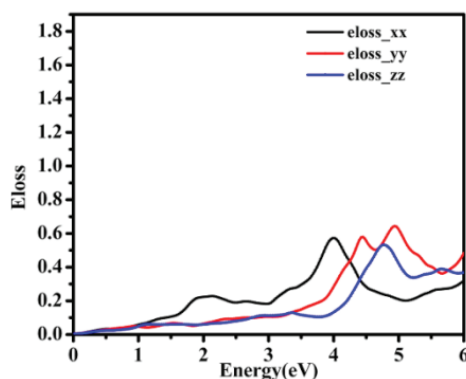
ترکیب CuSbTe₂ با تقریب‌های GGA+U و mBJ در جدول (۳) آورده شده است. ضریب شکست در راستاهای مختلف با تقریب mBJ افزایش یافته اما ضریب خاموشی و ضریب جذب کاهش یافته است، لذا عبور آسانتری را برای امواج الکترومغناطیسی پیش‌بینی می‌کند. ضریب جذب در ناحیه از صفر تا ۱٫۵ الکترون‌ولت در راستاهای x، y و z شبیه به هم است. در شکل (۷) نمودارهای ضریب شکست، ضریب خاموشی و ضریب جذب CuSbTe₂ با تقریب GGA+U نمایش داده شده است. در حالی که ضریب شکست برای ترکیب CuSbSe₂ در راستای x با استفاده از تقریب‌های GGA+U و GGA-mBJ+U به ترتیب برابر با ۳٫۶۶ و ۳٫۶۷ است. نتایج برای ضریب شکست ترکیبات CuSbX₂ (X=Se,Te) در

خاموشی پارامتر دیگری است که میزانی از جذب پرتو الکترومغناطیسی توسط ماده است. اگر ضریب خاموشی در یک بلور پایین باشد، موج الکترومغناطیسی به راحتی از آن عبور می‌کند و اگر پرتو موج الکترومغناطیسی به سختی وارد ماده‌ای شود، ماده دارای ضریب خاموشی بالا است. رابطه تابع دی‌الکتریک با ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) به صورت روابط (۴) و (۵) است [۲۲،۲۳]:

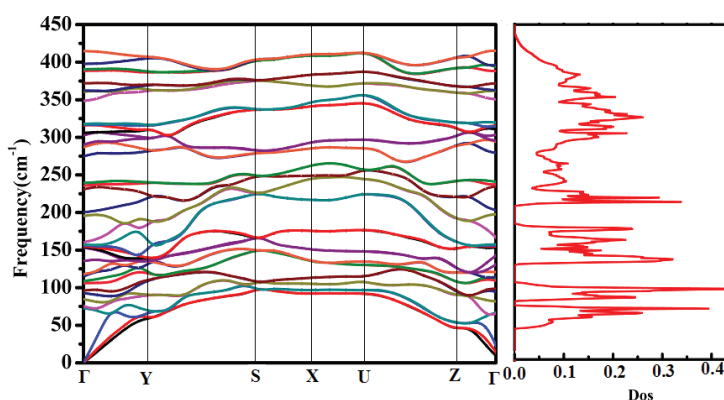
$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon(\omega)| + \text{Re}\epsilon(\omega)}{2}} \quad (4)$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon(\omega)| - \text{Re}\epsilon(\omega)}{2}} \quad (5)$$

مقادیر ضریب شکست، ضریب خاموشی و ضریب جذب



شکل ۸. نمودار طیف تابع اتلاف الکترون ترکیب CuSbTe_2 در راستای x ، y و z با استفاده از تقریب GGA+U.



شکل ۹. نمودار پراکندگی فونونی و چگالی حالت‌های فونونی ترکیب CuSbTe_2 با استفاده از تقریب GGA.

است و ترکیب CuSbTe_2 در انرژی‌های بالاتر ۴، ۴/۹۲ و ۴/۷۲ الکترون‌ولت به ترتیب در راستای x ، y و z شفاف است.

خواص دینامیکی و ترمودینامیکی

الف) ویژگی‌های دینامیکی

با انجام محاسبات فونونی می‌توان پایداری سامانه را بررسی نمود. فونون حامل اندازه حرکت فیزیکی نیست (به جز برای حالت $k=0$) زیرا مختصات فونون‌های یک شبکه به مختصات نسبی اتم‌ها بستگی دارد و در برهمکنش با ذرات دیگر مانند فوتون‌ها، نوترون‌ها و الکترون‌ها به گونه‌ای رفتار می‌کند که دارای اندازه حرکت $\hbar k$ است. اگر ترکیبی دارای p اتم در سلول واحد باشد، تعداد کل مدها $3p$ خواهد بود که از این تعداد سه مد صوتی و $3p-3$ مد نوری خواهد بود. از این سه مد صوتی همیشه دو مد عرضی (TA) و یک مد طولی (LA) است. تعداد مدهای اپتیکی نیز $(3p-3)$ مد است که از این تعداد $(p-1)$ مد طولی (LO) و $(2p-2)$ مد عرضی (TO) می‌باشد ترکیب CuSbTe_2 دارای ۱۶ اتم پایه است پس ۴۸ مد فونونی دارد که سه تای آن‌ها صوتی و ۴۵ تای آن‌ها نوری است. در نمودارهای پراکندگی فونونی، سه مد پایینی که در نقطه Γ مقدار صفر

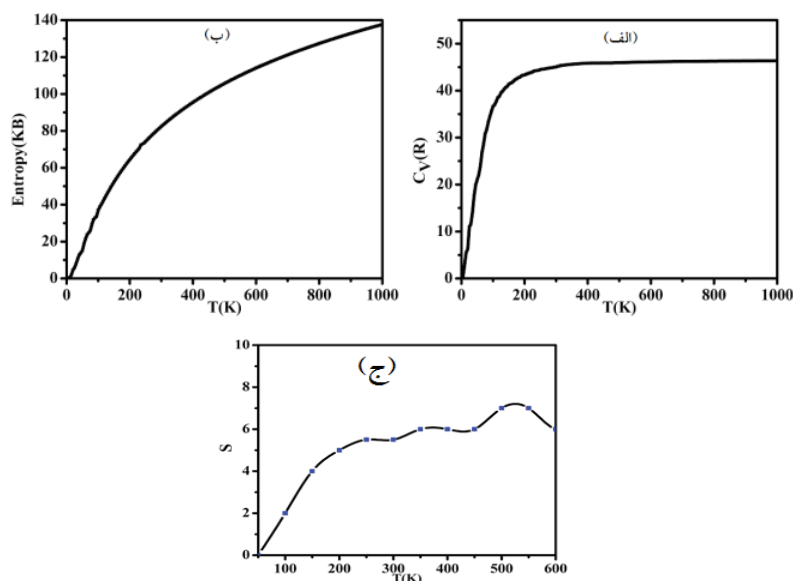
راستای x می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش عدد اتمی عنصر X در این راستا ضریب شکست افزایش می‌یابد. هم چنین ضریب جذب ترکیب CuSbSe_2 در راستای x برابر با $5/28 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ به دست آمد و تقریباً در یه راستا مشابه هم اند.

ج) تابع اتلاف الکترون

اسپکتروسکوپی اتلاف انرژی الکترون، روش قدرتمندی در تجزیه و تحلیل حالت‌های تحریک شده بالای تراز فرمی است. این طیف دربردارنده تحریک دسته جمعی الکترون‌های ظرفیت (پلاسمون‌ها) به داخل حالت‌های اشغال شده در نوار ظرفیت است. طیف اتلاف انرژی می‌تواند ناشی از تحرک الکترون‌های تک انرژی در جامد و یا از تحریک دسته‌جمعی الکترون‌های ظرفیت باشد. رابطه بین تابع دی‌الکتریک و تابع اتلاف انرژی به صورت زیر است [۲۴، ۲۵]:

$$E_{\text{LOSS}} = -\text{Im} \frac{1}{\epsilon(\omega)} = \frac{\epsilon_2^2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (6)$$

شکل (۸) نمودار تابع اتلاف ترکیب CuSbTe_2 را نشان می‌دهد. قله اصلی در نمودار تابع اتلاف، همان قله پلاسمونی



شکل ۱۰. نمودار تغییرات (الف) ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت، (ب) آنترپوی و (ج) ضریب سبیک ترکیب CuSbTe_2 بر حسب دما با تقریب GGA

$$F(V, T) = U_0(V) +$$

$$\frac{1}{2} \sum_{q,j} \hbar \omega_j(q, V) + K_B T \times \sum_{q,j} \ln \{1 - \exp[\hbar \omega_j(q, V) / K_B T]\} \quad (7)$$

که در آن جمله اول انرژی شبکه، جمله دوم توزیع انرژی نقطه صفر و جمله سوم توزیع نوسانی می‌باشد. از این معادله و قوانین ترمودینامیکی می‌توان ویژگی‌های ترمودینامیکی از جمله انرژی آزاد نوسانی، آنترپوی، ظرفیت گرمایی را به دست آورد. یکی از ویژگی‌های ترمودینامیکی جامدات، ظرفیت گرمایی ویژه مربوط به ارتعاشات شبکه است. ظرفیت گرمایی در حجم ثابت مربوط به ارتعاشات شبکه، C_v ، یک دستگاه از نظر فیزیکی، میزان گرمایی است که دستگاه در حجم ثابت با محیط مبادله می‌کند تا دمای آن یک درجه سلسیوس یا یک کلوین تغییر کند و از لحاظ ریاضی، به صورت نسبت گرمای مبادله شده به تغییرات دما تعریف می‌شود. ظرفیت گرمایی ویژه می‌تواند تحت شرایط فشار ثابت یا حجم ثابت اندازه‌گیری شود.

در شکل (۱۰) نمودار ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت، نمودار تغییرات آنترپوی و ضریب سبیک بر حسب دما برای ترکیب CuSbTe_2 نشان داده شده است. نمودار ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت ترکیب CuSbTe_2 نشان می‌دهد مقدار ظرفیت گرمایی محاسبه شده با تقریب GGA بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین-مدار، در دمای ۳۰۰ کلوین برابر 46.768 (J/K.mol) است. در دماهای پایین، مقدار ظرفیت گرمایی به طور قابل ملاحظه‌ای افت می‌کند و با نسبت T^3 رفتار می‌کند، تا جایی که در دمای صفر مطلق مقدار آن به صفر میل می‌کند. در دماهای بالا مقدار ظرفیت گرمایی ویژه

به خود می‌گیرند، مدهای صوتی هستند. از این مدهای صوتی مدی که بالاترین بسامد را نسبت به دو مد دیگر دارد مد طولی و دو مد دیگر عرضی هستند. از ۴۵ مد نوری، ۱۵ مد اپتیکی طولی و ۳۰ مد اپتیکی عرضی هستند. مدهای صوتی در راستاهای $U \rightarrow Y$ از دو شاخه به یک شاخه کاهش یافته است. در واقع در این مسیر مدهای صوتی تبهگنی دوگانه دارند. از این نمودار مشاهده می‌شود که کلیه بسامدهای فونونی دارای مقادیر مثبت هستند و بسامد منفی مشاهده نمی‌شود که این می‌تواند دلیلی بر پایداری این ترکیب در فاز اورتورومبیک باشد. نمودار پراکندگی فونونی به همراه نمودار چگالی حالت‌های فونونی برای ترکیب CuSbTe_2 در راستای مسیرهای پرتقارن با استفاده از GGA در شکل (۹) رسم شده است. از نمودار چگالی حالت‌های فونونی نیز مشاهده می‌شود که این ماده دارای یک گاف بسامدی کوچک به اندازه 53 cm^{-1} است، لذا از آن به عنوان یک فیلتر مکانیکی می‌تواند استفاده شود. با محاسبه خواص فونونی برخی از خواص گرمایی مانند ظرفیت گرمایی، آنترپوی و ... را می‌توان محاسبه کرد.

ب) ویژگی‌های ترمودینامیکی

در بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو برای بررسی ویژگی‌های ترمودینامیکی از تقریب شبه‌همانگ استفاده می‌شود. همان‌طور که قبلاً بیان شد اتم‌ها در یک جامد حول نقطه تعادل شبکه‌ای خود در حال ارتعاش هستند. این ارتعاشات در هر درجه حرارتی حتی نزدیک صفر مطلق نیز اتفاق می‌افتد و نقش عمده‌ای را در ویژگی‌های ترمودینامیکی مواد ایفا می‌کنند. در تقریب شبه‌همانگ، انرژی آزاد هلمهولتز از رابطه زیر به دست می‌آید [۱۸]:

References

- [1] Soliman.L.I, Soad .A.M, Zayed .H.A and Ghfar.S.A, "Structural and electrical properties of CuSbTe_2 , CuSbSe_2 and CuSbS_2 chalcogenide thin films," *Fizika A* 11 (4), pp.139-152,2002.
- [2] Kumar .M and Persson.C, "CuSbS₂ and CuBiS₂ as potential absorber materials for thin-film solar cells", *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 5, pp.031616,2013.
- [3] Belhadj.M,Tadje.A,Abbar.B, Bousahla.Z, and Aourag.H, "Structural, electronic and optical calculations of Cu(In, Ga) Se₂ ternary chalcopyrites", *Physica status solidi (b)* 241, pp.2516-2528,2004.
- [4] Li .D and Qin.X.Y, "Thermoelectric properties of CuSbSe_2 and its doped compounds by Ti and Pb at low temperatures from 5 to 310 K", *Journal of applied physics* 100, pp.023713, 2006.
- [5] Tang.D,Yang.J,Liu.F,Lai.Y, and Liu.Y, "Growth and characterization of CuSbSe_2 thin films prepared by electrodeposition", *Electrochimica Acta* 76, pp. 480-486,2012.
- [6] Kumar.V , Kanchana.V, Vaitheeswaran.G, Svane.A, and Christensen.N, "Thermoelectric properties of chalcopyrite type CuGaTe_2 and chalcobite CuSbS_2 ", *Journal of Applied Physics* 114 (22), pp. 223707, 2013.
- [7] Nielsen.M, Ozolins.V and Heremans.J, "Lone pair electrons minimize lattice thermal conductivity", *Energy & Environmental Science* 6 (2), pp. 570-578,2013.
- [8] Nielsen.M.D,Ozolins.V,Heremans.j.P, "Lone pair electrons minimize the lattice thermal conductivity supplementary information", *Electronic Supplementary Material (ESI) for Energy*, 2013.
- [9] <http://www.quantum-espresso.org>.
- [10] Perdew.J, K. Burke.k and Wang.Y, "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system," *Physical Review B* 54 (23), pp.533-534,1996.
- [11] Perdew.J and Wang.Y, "Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas" *Physical Review B* 46 (20), 1992.
- [12] Correia .Pand Carvalho.J, "Recovery of phenol from phenolic resin plant effluents by emulsion liquid membranes", *Journal of Membrane Science*, 225 (1), pp.41-49, 2003.
- [13] Tao.J, Perdew.J, Staroverov.V, and Scuseria.G, "Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids", *Journal of Physical Review Letters*, 91 (14), pp. 146401,2003.
- [14] Sharp.R and Horton.G, "A variational approach to the unipolar many-electron problem", *Journal of Physical Review*, 90 (2), pp.317, 1953.
- [15] Fiolhais.C, Nogueira.F, and Marques.M, "A primer in density functional theory", Springer Science & Business Media, 2003.
- [16] P. Blaha.P, Schwarz.K, Madsen.G, D.Kvasnicka and Luitz.J, "Wien2k," An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties 2011.
- [17] Giannozzi.P and Baroni.S, "Density-functional perturbation theory", in *Handbook of Materials Modeling*, pp.195-214,2005.

به یک مقدار اشباع می‌رسد که با قانون دولن-پتی سازگاری خوبی دارد. از نمودار تغییرات آنتروپی بر حسب دما آنتروپی ترکیب CuSbTe_2 مشاهده می‌شود از دمای حدود ۲۵ کلوین به سرعت افزایش می‌یابد و مقدارش در دمای ۳۰۰ کلوین که دمای اتاق در نظر گرفته می‌شود، با استفاده از تقریب GGA بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین-مدار $8/93 \text{ K}$ است. افزایش آنتروپی با افزایش دما با چارچوب مفاهیم اولیه سازگاری دارد. هیچ‌گونه داده نظری و تجربی برای مقادیر به‌دست آمده در دست نیست، که بتوان با آن‌ها، نتایج به‌دست آمده برای آنتروپی را مقایسه نمود. تغییرات ضریب سیک این ترکیب بر حسب دما محاسبه شده است که در دمای اتاق مقدار آن $5/5$ میکروولت بر کلوین است. با توجه به این که ضریب سیک فلزات حدود ۵ میکروولت بر کلوین است خاصیت فلزی این ماده تأیید می‌شود.

۴. نتیجه‌گیری

خواص الکترونی انجام شده برای ترکیب CuSbTe_2 نشان می‌دهد که نمودار چگالی حالت‌ها و ساختار نوار انرژی سطح فرمی را قطع می‌کند که نشان دهنده خاصیت فلزی این ماده است. تراکم‌پذیری در راستاهای مختلف متفاوت است یعنی خواص ساختاری CuSbTe_2 غیر همگن است. سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک ترکیب CuSbTe_2 در انرژی‌های کمتر از $2/3$ الکترون ولت دارای مقدار مثبت است اما بعد از آن در بعضی نواحی منفی است یعنی در این نواحی موج در ترکیب انتشار پیدا نمی‌کند. قله اصلی در نمودار تابع اتلاف در انرژی‌های $4/92$ و $4/72$ الکترون‌ولت به ترتیب در راستای x ، y و z رخ می‌دهد که همان قله پلاسمونی است یعنی در این انرژی‌ها الکترون‌ها جذب می‌شوند. ظرفیت گرمایی محاسبه شده برای این ترکیب در دمای ۳۰۰ کلوین برابر $46/768 \text{ (J/K.mol)}$ است و در دماهای بالا به یک مقدار اشباع می‌رسد که با قانون دولن-پتی سازگاری خوبی دارد. آنتروپی ترکیب CuSbTe_2 با افزایش دما افزایش پیدا می‌کند. در نمودار پراکندگی فونونی عدم وجود بسامد منفی دلیلی بر پایداری این ترکیب در فاز اورتورومبیک است. هم چنین گاف نواری اپتیکی ترکیب CuSbSe_2 با استفاده از تقریب‌های GGA، $\text{GGA}+U$ و $\text{GGAmBJ}+U$ به ترتیب برابر با $0/44$ ، $0/67$ و $0/81$ الکترون‌ولت است، که با نتایج به‌دست آمده از ساختار نواری سازگاری مناسبی دارد. ترکیب CuSbTe_2 فاقد گاف اپتیکی است لذا گذار بین نواری در این ترکیب وجود ندارد بنابراین خاصیت فلزی این ماده تأیید می‌شود. علاوه بر این نتایج حاصل از ویژگی‌های ترمودینامیکی محاسبه شده برای این ترکیبات در فاز اورتورومبیک نشان می‌دهد که آنتروپی این ترکیبات با افزایش دما افزایش می‌یابد در دماهای پایین به‌طور قابل ملاحظه‌ای افت می‌کند و در دمای صفر مطلق به صفر می‌رسد.

- [18] Baroni.S, Giannozzi.P, and Eyvaz. I, "Thermal properties of materials from ab-initio quasi-harmonic phonons," arXiv preprint arXiv:1112.4977 ,2011.
- [19] http://Levilenz.com/BoltzTrap/BoltzTrap_Tutorial.zip.
- [20] Zhou.J,Qing.G, uZhu.O,Zhang.Y, YingLi.C and Dai.J, "Solvo-thermal crystal growth of CuSbQ2(Q=S,Se) and the correlation between macroscopic morphology and microscopic structure", Journal of solid state chemistry 182, pp. 259-264,009.
- [21] Cairns.A.B and Goodwin.A.L, "Negative linear compressibility", cond.mat.mtr, 1,2015.
- [22] Hwang.E and Sarma.S. D, "Dielectric function, screening, and plasmons in two-dimensional grapheme", Phys.Rev. B 75 (20), pp.205418,2007.
- [23] Haug .H and Koch.S.W, "Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors", World Scientific Publishing Co Inc,2009.
- [24] Ambrosch-Draxl .Cand Sofo.J.O, "linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method", Comput. Phys.Commun.175 (1), pp. 1-14,2006.
- [25] Dresselhaus.M, "Solid State Physics Part II Optical Properties of Solids", 2001.