

ویژگیهای الکترونی و اپتیکی فازهای بلوری AgGaO_2 بر پایه‌ی تقریب‌های بس‌ذره‌ای

نجاتی پور، هاجر؛ دادستانی، مهرداد

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

چکیده

در چارچوب نظریه‌ی اختلال بس‌ذره‌ای و بر اساس روش $FPLAPW$ ، ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی ترکیب AgGaO_2 در ساختارهای بلوری لوزی‌گون، شش‌گوشی و راستگوشه بررسی و مقایسه شد. محاسبات GW نشان داد که این ترکیب در هر سه فاز، نیم‌رسانایی با گاف نواری غیرمستقیم به‌ترتیب با مقادیر ۲/۳۴۹، ۲/۲۳۱ و ۲/۰۶۵ eV است. با تمرکز بر اثرات اکسیتونی، با حل معادله حرکت تابع گرین دودره‌ای، BSE ، ویژگیهای اپتیکی بلور AgGaO_2 مطالعه شد. اگرچه ساختارهای اکسیتونی واقع در انرژی‌های کمتر، برای هر سه فاز در عنصر π -قطبیده‌ی تابع دی‌الکتریک قرار دارند، هر سه فاز ویژگیهای متفاوتی در طیفهای اپتیکی در ناحیه نزدیک به گاف نواری از خود نشان می‌دهند. در این مطالعه یک مقایسه بین طیفهای اپتیکی ناشی از حل کامل BSE و روش تقریب فاز کاتوره‌ای انجام شده است.

Electronic and optical properties of AgGaO_2 polymorphs in many-body approaches

Nejatipour, Hajar; Dadsetani, Mehrdad

Faculty of science, Department of Physics, Lorestan University, Khoramabad, Lorestan

Abstract

In the frame of many-body perturbation theory and on the basis of the $FPLAPW$ method, electronic and optical properties of AgGaO_2 in rhombohedral, hexagonal and orthorhombic structures have been calculated and compared. The GW calculations show that this compound in its three phases is an indirect band gap semiconductor with the band gaps of 2.349, 2.231 and 2.065 eV, respectively. Focusing on the excitonic effects, by solving the equation of motion of the two-particle Green's function, BSE , optical properties of crystalline AgGaO_2 were studied. Although for all three phases the excitonic structures occurred at lower energies belong to the z-polarized response, these phases show distinctive optical spectra near their band gaps. In this study, a comparison has been made between the optical spectra in full BSE and RPA methods.

PACS No. 71.15, 71.20, 77.22, 78.20.

مقدمه

کالکوپریت‌ها، ترکیبات سه‌تایی متشکل از عناصر I-III-VI_2 ، نیم‌رساناهایی با کاربردهای فراوان در دستگاه‌های اپتوالکترونی، فوتولتایی، و اپتیک غیرخطی هستند. گستره‌ی عظیم کاربردهای الکترونی و نوری، این دسته از مواد را موضوع تعداد زیادی از اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی و محاسبات پیشرفته نموده‌است [۱]. زیرمجموعه‌ی مهمی از این مواد با فرمول شیمیایی I-III-O_2 که متعلق به خانواده‌ی اکسیدهای رسانای شفاف^۱ هستند، دارای کاربردهای بسیاری در صفحات لمسی، سلول‌های خورشیدی و نمایشگرها می‌باشند، که از مهمترین آن‌ها می‌توان به AgGaO_2 اشاره کرد.

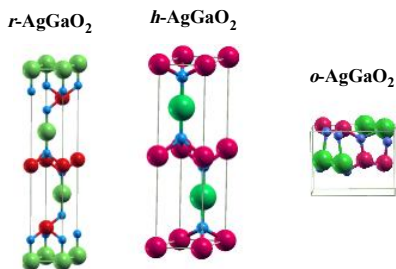
اخیراً، با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT)، خواص الکترونی و اپتیکی $\text{Ag}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{O}_2$ محاسبه شده است. در این مطالعه، هندسه‌ی بلوری AgGaO_2 نیز که شامل ساختارهای لوزی‌گون (r-AgGaO_2)، شش‌گوشی (h-AgGaO_2) و راست‌گوشه (o-AgGaO_2) است (شکل ۱)، و نیز بعضی ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی آن‌ها بررسی شده است [۲]. اگرچه برای کاربردهای فوتولتایی، دانش ویژگی‌های اپتیکی مواد با استفاده از روش‌های پیشرفته چون نظریه اختلال بس‌ذره‌ای اجتناب‌ناپذیر است، اما مطالعه‌ی جامع که شامل بررسی دقیق ویژگی‌های اپتیکی کالکوپریت‌ها با پایه‌ی اتم نقره، و از جمله فازهای مختلف AgGaO_2 با در نظر گرفتن جفت‌شدگی الکترون و حفره‌ی برجای مانده از انتقال الکترون باشد، وجود ندارد. در این مطالعه بر آنیم که ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی این ماده را با

^۱ Transparent conducting oxides

$$\text{Im} \varepsilon_{ii}(\omega) = \frac{8\pi^2}{\Omega} \sum_i \left| \sum_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{v}\mathbf{k}}^i \frac{\langle \mathbf{v}\mathbf{k} | p_i | \mathbf{c}\mathbf{k} \rangle}{\varepsilon_{\mathbf{c}\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{v}\mathbf{k}}} \right|^2 \times \delta(E^i - \omega) \quad (2)$$

نتایج و بحث

شکل ۱ شامل ساختارهای بلوری مختلف AgGaO_2 ، و جدول ۱ شامل پارامترهای شبکه و موقعیت‌های اتمی بهینه‌سازی شده هر سه فاز است. این ترکیب دارای ساختاری لایه‌ای است که بسته به جهتگیری لایه‌های هشت‌وجهی GaO_6 ، تقارن‌های لوزی‌گون، شش‌گوشی و یا راست‌گوشه خواهد داشت.



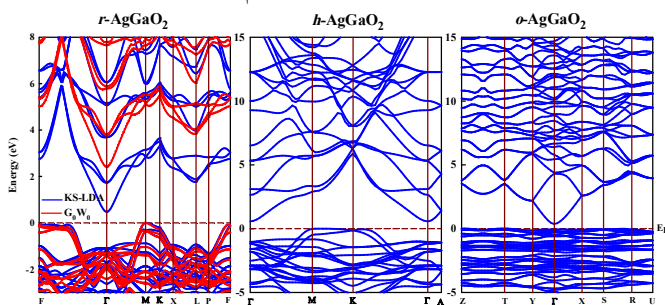
شکل ۱: ترکیب AgGaO_2 در ساختارهای بلوری لوزی‌گون (چپ)، شش‌گوشی (وسط) و راست‌گوشه (راست). کره‌های سبز، قرمز و آبی به ترتیب اتمهای Ag ، O و Ga هستند.

جدول ۱: ثابتهای شبکه و موقعیت‌های اتمی در فازهای سه‌گانه‌ی AgGaO_2

$o\text{-AgGaO}_2 (Pna2_1)$		$h\text{-AgGaO}_2 (P6_3/mmc)$		$r\text{-AgGaO}_2 (R\bar{3}m)$	
دیگران	مطالعه‌ما	دیگران	مطالعه‌ما	دیگران	مطالعه‌ما
(Exp.) ^a ۵/۵۶	۵/۵۳	(Comp.) ^b ۲/۹۹	۳/۰۱	(Exp.) ^a ۲/۹۹	۲/۹۵
(Exp.) ^a ۷/۱۴	۷/۱۰	(Comp.) ^b ۲/۹۹	۳/۰۱	(Exp.) ^a ۲/۹۹	۲/۹۵
(Exp.) ^a ۵/۴۶	۵/۴۴	(Comp.) ^b ۲/۳۵	۱۲/۳۶	(Exp.) ^a ۱۸/۵۳	۱۸/۵۲
		(Comp.) ^b ۰/۰۸	۰/۰۸	(Exp.) ^a ۰/۱۱	۰/۱۱

[۵]^a، [۲]^b، [۶]^c

گاف نواری محاسبه شده در تقریب چگالی موضعی (LDA) با استفاده از تابعی پردو و وانگ [۷]، برای $r\text{-AgGaO}_2$ ، $h\text{-AgGaO}_2$ و $o\text{-AgGaO}_2$ به ترتیب ۰/۶۲ eV، ۰/۶۰ eV و ۰/۳۷ eV، و غیرمستقیم بدست آمد. مقادیر



شکل ۲: ساختار نواری فازهای سه‌گانه‌ی AgGaO_2

متناظر در تقریب G_0W_0 به ۲/۳۵، ۲/۲۳ و ۲/۰۶ eV افزایش یافت. شکل ۲ ساختار نواری فاز لوزی‌گون را در

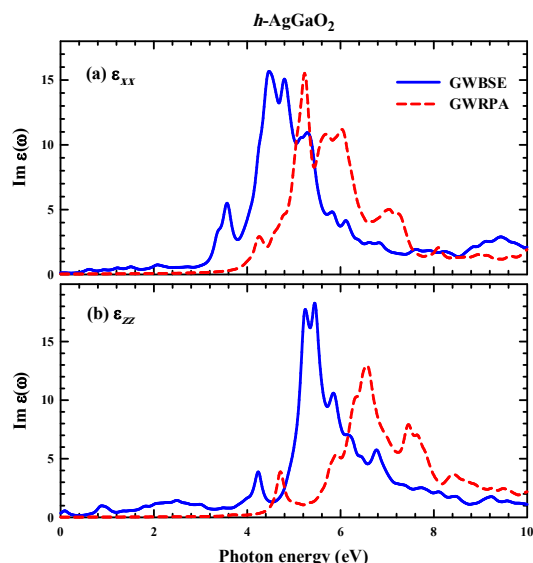
استفاده از نظریه‌ی اختلال بس‌ذره‌ای، با تمرکز بر اثرات اکسیتونی در طیف‌های اپتیکی هر سه فاز، بررسی کنیم. مقایسه‌ای بین نتایج حاصل از روش‌های بس‌ذره‌ای و تقریب فاز کاتوره‌ای که شامل اصلاح گاف نواری است (GWRPA)، برای هر سه فاز صورت می‌گیرد.

روش محاسبات

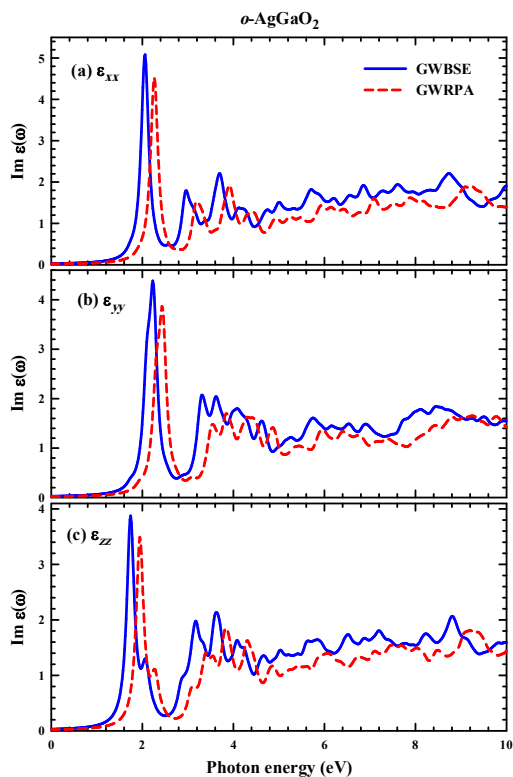
موفقیت‌های DFT در تعیین خواص حالت پایه سیستم‌های بس‌ذره‌ای منجر به فراگیر شدن کاربرد این نظریه در همه شاخه‌های فیزیک و شیمی شده است، اما ناکامیهای آن در توصیف ویژگیهای مربوط به حالت برانگیخته‌ی سیستم‌ها، منجر به بهره‌گیری از روشهای اختلال بس‌ذره‌ای شده است. توصیف ساختارهای ناشی از جفت‌شدگی الکترون برانگیخته و حفره‌ی برجای مانده از آن در طیفهای اپتیکی مواد، با استفاده از حل معادله حرکت برای تابع گرین دودزده‌ای (Bethe-Salpeter equation) از آن جمله است [۳]. ابتدا ساختارهای بلوری و موقعیت‌های اتمی متناظر فازهای این ترکیب بهینه‌سازی شد. برای محاسبه خواص الکترونی و اپتیکی، از کد exciting [۴] و روش FPLAPW استفاده نمودیم. پارامتر $R_{\text{MT}}K_{\text{Max}}$ (GMax)، در مقدار ۷ (۱۲)، و تعداد نقاط k در ناحیه‌ی کاهش‌ناپذیر بریلوئن در فضای وارون در ۱۲۰ نقطه برای $r\text{-AgGaO}_2$ ، $h\text{-AgGaO}_2$ و $o\text{-AgGaO}_2$ برای ۱۰۰ بهینه شدند. به منظور تعیین دقیق گاف نواری فازهای نامبرده، تقریب G_0W_0 بکار برده شد. با استفاده از حل معادله BSE، اثرات اکسیتونی حاصل از جفت‌شدگی الکترون و حفره را در توابع پاسخ به این ترتیب لحاظ نمودیم: همه اطلاعات مربوط به برانگیختگی‌های دودزده‌ای، در معادله‌ی ویژه‌مقداری مؤثر زیر خلاصه می‌شوند:

$$\sum_{\mathbf{v}\mathbf{k}, \mathbf{v}'\mathbf{k}'} H_{\mathbf{v}\mathbf{k}, \mathbf{v}'\mathbf{k}'}^{\text{eff}} A_{\mathbf{v}'\mathbf{k}'}^i = E^i A_{\mathbf{v}\mathbf{k}}^i \quad (1)$$

که E^i و $A_{\mathbf{v}\mathbf{k}}^i$ نشانگر انرژی برانگیختگی و ضریب جفت‌شدگی الکترون-حفره در حالات ظرفیت (v) و رسانش (c)، و H^{eff} هسته مؤثر الکترون-حفره و شامل سه سهم برهم‌کنشی است: اختلاف انرژیهای شبه‌ذره‌ای، برهم‌کنش جاذب بین الکترون و حفره، و برهم‌کنش تبدیلی که مسئول شکافتگی بین حالات اسپینی یگانه و سه‌گانه است. در نهایت، با استفاده از ارتباط تابع همبستگی دودزده‌ای و تابع دی‌الکترونیک ($\varepsilon(\omega)$) خواهیم داشت:



شکل ۴: عناصر ϵ_{xx} و ϵ_{zz} قطبیده‌ی تابع دی‌الکتریک $h\text{-AgGaO}_2$.

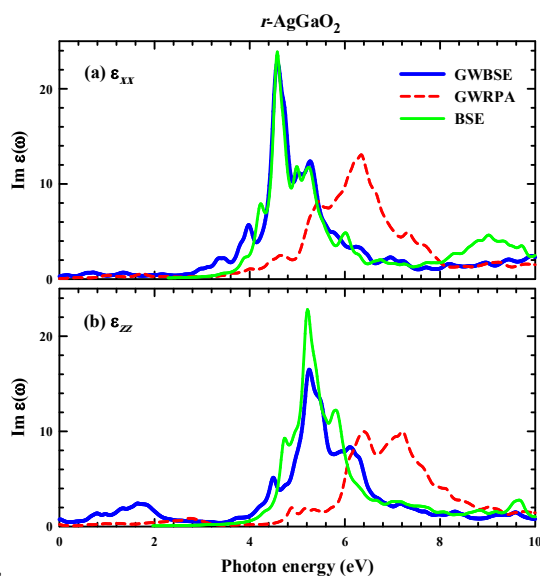


شکل ۵: عناصر ϵ_{xx} ، ϵ_{yy} ، ϵ_{zz} قطبیده‌ی تابع دی‌الکتریک $o\text{-AgGaO}_2$.

شکل ۳ نشان می‌دهد که در نظر گرفتن انتقالات مستقیم و استفاده از تقریب تک‌ذره‌ای، و تنها تصحیح ویژه‌مقادیر انرژی (خط چین قرمز) بدون احتساب جفت‌شدگی الکترون انتقالی و حفره‌ی برجای‌مانده، نمی‌تواند منجر به نتایج دقیقی برای طیف اپتیکی مواد گردد. علاوه‌براین، اعمال تقریب GW در حل BSE (خط آبی) منجر به اصلاحات قابل‌توجهی نسبت به حل BSE با اعمال تنها

تقریب‌های تک‌ذره‌ای کان-شم (KS-LDA) و G_0W_0 ، و دو فاز دیگر را در تقریب تک‌ذره‌ای نشان می‌دهد.

با در نظر گرفتن تقریب‌های مختلف، طیف‌های اپتیکی فازهای بلوری مختلف $AgGaO_2$ را در سه تراز مختلف محاسبه و بررسی نمودیم. تراز اول، شامل احتساب تنها انتقالات مستقیم اما با اعمال تصحیح ویژه‌مقادیر تک‌ذره و بنابراین، گاف نواری است که به تقریب GWRPA موسوم است. تراز محاسباتی دیگر معادل با در نظر گرفتن سهم همه برهم‌کنش‌ها اما استفاده از ویژه‌مقادیر تک‌ذره در معادله‌ی (۲) و اصلاح آن‌ها تنها با اعمال یک جابجایی ثابت در انرژی است (BSE). اثر مهم در این سطح، محاسبه‌ی برهم‌کنش کولنی جاذب میان الکترون برانگیخته و حفره بجا مانده از آن و تشکیل زوج مقید الکترون-حفره (اکسیتون) است. با شامل کردن همه برهم‌کنش‌ها، ساختارهای اکسیتونی در طیف‌های اپتیکی مواد ظاهر می‌شوند. در نهایت نیز با در نظر گرفتن همه‌ی برهم‌کنش‌ها و استفاده از تقریب G_0W_0 در تعیین ویژه‌مقادیر شبه‌ذره‌ای، به تراز بالاتری از تقریب (GWBSE) نیل نمودیم. قسمت‌های موهومی تابع دی‌الکتریک ($\text{Im } \epsilon$) حاصل از این تقریب برای هر سه فاز ساختاری مورد مطالعه در شکل‌های ۳ تا ۵ نشان داده شده‌اند.

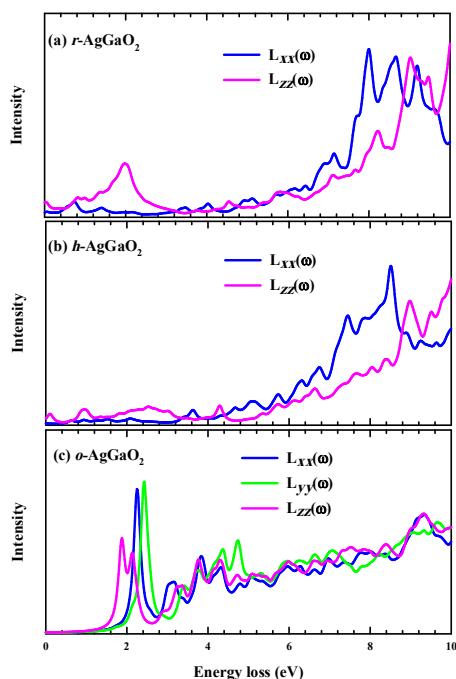


شکل

۳: عناصر ϵ_{xx} و ϵ_{zz} قطبیده‌ی تابع دی‌الکتریک $r\text{-AgGaO}_2$.

به دلیل تقارن‌های بلوری، ساختارهای لوزی‌گون و شش‌گوشی (راست‌گوشه) دارای دو (سه) مولفه‌ی مستقل در تابع دی‌الکتریک ($\epsilon(\omega)$) هستند. پاشندگی کلی طیف‌ها در هر سه فاز، هم در شکل کلی و هم در مکان انرژی ساختارهای طیفی، متفاوت است.

داده شده است. به دلیل اینکه هر بیشینه ناشی از انتقالات بین‌نواری در تابع اتلاف را می‌توان به بیشینه متناظر در تابع دی‌الکتریک نسبت داد، در هر سه عنصر تابع اتلاف α -AgGaO₂ بیشینه اصلی اول ناشی از جفت‌شدگی قوی الکترون-حفره به دلیل انتقالات بین‌نواری است. ساختار طیفی در r -AgGaO₂ (h -AgGaO₂) در انرژی نزدیک به 6.7 eV ($1/1$) نشانی از اثر اسیستونی ذکر شده در 6.7 eV ($0/93$) در تابع دی‌الکتریک این فاز است.



شکل ۶: تابع اتلاف انرژی الکترونی AgGaO_2 در سه فاز بلوری.

نتیجه‌گیری

در نظر گرفتن اثرات ناشی از جفت‌شدگی الکترون و حفره در پاسخ اپتیکی فازهای ساختاری AgGaO_2 ، منجر به تصحیح طیف اپتیکی نسبت به تقریب تک‌ذره و ظهور ساختارهای اسیستونی در ناحیه گاف نواری می‌گردد. عنصر z -قطبیده هر سه فاز دارای ساختارهای اسیستونی واقع در انرژی‌های کمتر هستند.

مرجع‌ها

[۱] H. Yanagi, *et al.* J. Electroceram. **4** (2000) 407.
 [۲] M. Kumar H. Zhao, C. Persson, *Semicond. Sci. Technol.* **28** (2013) 065003.
 [۳] G. Onida, L. Reining, A. Rubio **74** (2002) 601
 [۴] A. Gulans, S. Kontur, C. Meisenbichler, D. Nabok, P. Pavone, S. Rigamonti, S. Sagmeister, U. Werner, and C. Draxl, *J. Phys.: Condens. Matter* **26** (2014) 363202.
 [۵] R.D. Shannon, *et al.* Inorg. Chem. **10** (1971) 713.
 [۶] H. Nagatani, *et al.* J. Solid State Chem. **222** (2015) 66.
 [۷] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13244.
 [۸] W.C. Sheets, E.S. Stampler, M.I. Bertoni, M. Sasaki, T.J. Marks, T.O. Mason, K.R. Poeppelmeier, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 2696.

یک جابجایی ساده در انرژی (خط سبز) می‌شود. مقایسه‌ی طیف‌های GWRPA و GWBSE در شکل ۳ تصدیق می‌کند که حل کامل BSE علاوه بر اصلاح مکان‌انرژی ساختارهای طیفی منجر به بازتوزیع قدرت نوسانگر شده است. مقایسه‌ی عناصر x - و z -قطبیده‌ی قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک AgGaO_2 در شکل‌های ۳ تا ۵ نشان می‌دهد که هر سه فاز این ترکیب دارای ناهمسانگردی بلوری بالا هستند. در قیاس با عنصر x - و y -قطبیده، ساختارهای طیفی در پاسخ z -قطبیده در انرژی‌های کمتر واقع شده‌اند.

در مطالعه‌ی آزمایشگاهی، طیف جذب فاز r -AgGaO₂ اندازه‌گیری، و گاف اپتیکی آن 2.4 eV گزارش شده است [۸]. ساختار طیف جذب دارای یک بیشینه در 3.8 eV و یک کمینه در انرژی 6.7 eV است. از یک نقطه‌ی دید متفاوت می‌توان گفت یک کمینه در طیف جذب در انرژی 6.7 eV ، نشان از یک ساختار بیشینه‌ی قوی با مکان‌انرژی نزدیک به 6.7 eV در طیف بازتاب، و بنابر تبدیلات کرامرز-کرونینگ، در تابع دی‌الکتریک است. چنانکه شکل ۳ (b) نشان می‌دهد، مولفه‌ی z تابع دی‌الکتریک (خط آبی) دارای یک ساختار طیفی غالب در انرژی 6.7 eV است. از آنجا که مشابه طیفی این ساختار در طیف GWRPA وجود ندارد، می‌توان این بیشینه‌ی طیفی را به جفت‌شدگی قوی الکترون-حفره نسبت داد. در مورد فاز ساختاری h -AgGaO₂ نیز اثر حل کامل BSE یک بازتوزیع چشم‌گیر در قدرت نوسانگر طیفی است. عنصر z تابع دی‌الکتریک، دارای یک بیشینه اسیستونی با قدرت نوسانگر ضعیف در انرژی 0.93 eV است. ناهمسانگردی در پاسخ اپتیکی فاز α -AgGaO₂ در ناحیه‌ی نزدیک به گاف نواری، کمتر از دو فاز دیگر است. در این مورد، طیف‌های جذب اپتیکی در GWRPA و GWBSE در عوض توزیع قدرت نوسانگر، بیشتر در یک جابجایی ثابت در انرژی متفاوت هستند. حل کامل BSE به‌طور واضح منجر به جابجایی ساختارهای طیفی به انرژی‌های کمتر، و در نتیجه ایجاد ساختارهای اسیستونی قوی در ناحیه‌ی گاف نواری شده است. مکان‌انرژی این ساختارها برای عناصر x -، y - و z -قطبیده به ترتیب در 2.23 ، 2.06 ، و 1.74 eV است.

تابع اتلاف انرژی الکترونی که مطابق با معادله $L(\omega) = -\text{Im}(1/\epsilon(\omega))$ ، به $\epsilon(\omega)$ مرتبط است، در شکل ۶ نمایش