



حسابات البنية التركيبية والكهربية والضوئية لمركب chalcopyrites الثلاثي



**Structural, electronic and optical calculations of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> ternary chalcopyrites**

M. Belhadj, A. Tadjer, B. Abbar\*, Z. Bousahla, B. Bouhafs, and H. Aourag

### الخلاصة

في هذا البحث العلمي قمنا بدراسة البنية التركيبية والخواص الإلكترونية والضوئية لمركبات أشباه الموصلات I-III-VI<sub>2</sub> الثلاثية ABX<sub>2</sub> (A = Cu, B = In, Ga, X = Se) من خلال حسابات first-principles density functional total-energy باستخدام طريقة (LDA) approximation، باستخدام طريقة all-electron full-potential linear-augmented plane-wave (FP-LAPW). ثابنت الشبكة البلورية وخواصها (a, c, c/a, u & B<sub>0</sub>) تم مقارنتها مع الحسابات النظرية الأخرى. وجدت فجوة الطاقة عند الضغط الجوي فجوة طاقة مباشرة بطبيعتها وتعتمد فجوة الطاقة بشدة على طريقة التعامل مع الكترونات d لذرات A. وافدنا أيضا بان الخواص الضوئية لأشباه الموصلات chalcopyrite للمركب CuInSe<sub>2</sub> والمركب CuGaSe<sub>2</sub>. نتائج دوال العزل الكهربائي المركبة (التخليقية) ومعاملات الانكسار n ومعاملات الاضمحلال k، وانعكاسية السقوط العمودي R في البلوريتين معطى مع المقارنة بالنتائج السابقة المتوفرة. قمنا بتحليل دقيق لتراكيب دوال العزل الكهربائي التي لاحظناها في منطقة الطاقة تحت الدراسة.



## 1. مقدمة

في هذا البحث نقدم حساب ثوابت ائزان الشبكة البلورية دراسات على التركيب الإلكتروني لمركب chalcopyrite الثلاثي شبه الموصل  $ABX_2$  ( $A = Cu, B = In, Ga, X = Se$ ) والتي أجريت عند الضغط الجوي. يظهر مركب  $CuInSe_2$  ومركب  $CuGaSe_2$  تراكيب رباعية من النوع مجموعة الفراغ 142d [1]، مع أربعة وحدات لكل خلية، يمكن اعتبارهم كبلورات خليطة حيث ان الكاتيونات الثنائية التكافؤ لتراكيب zincblende (ZB) قد استبدلت بالتناوب بكاتيونات أحادية التكافؤ وثلاثية التكافؤ. يمكن اعتبار مركبات I-III-VI<sub>2</sub> كمنظر ثلاثي لمركبات II-VI الثنائية. يمكن ان نعرف المناظر الثنائي لكل مركب ثلاثي ( $ABX_2$ ) عن طريق اخذ كاتيون موجود في الجدول الدوري بين الذرات A وB. على سبيل المثال المركب  $ZnSe$  هو مركب ثنائي مناظر للمركب  $CuGaSe_2$  أو  $Zn_{0.5}Cd_{0.5}Se$  هو مناظر ثنائي للمركب  $CuInSe_2$ . بلورات chalcopyrite الثلاثية تحتل الان مرتبة هامة لأهميتها التكنولوجية ولقدراتها في تطبيقات في مجال الديودات الباعثة للضوء في مدى الطيف المرئي وتحت الأحمر، وفي تطبيقات كواشف الأشعة تحت الحمراء، والمذبذبات الضوئية، ومولد الأشعة تحت الحمراء [1]. لقد تبين ان العديد من المركبات الثلاثية يمكن الحصول عليها بنوع p أو بنوع n. على سبيل المثال،  $CuInSe_2$  داخل نفس المجموعة هي اعلى مادة شبه موصلة ماصة [2] وتعتبر مادة واعدة لتطبيقات الخلايا الشمسية الفوتوفولتيك [3]. وعرف ان أفلام الخلايا الشمسية من  $Cu(In,Ga)Se$  لها اكبر أهمية لتصبح المادة الأولى في سوق الخلايا الشمسية في المستقبل [4]. أجريت الحسابات في هذا البحث العلمي للحصول على البنية التركيبية والخواص الإلكترونية باستخدام طريقة plane-augmented all-electron full-potential linear wave (FP-LAPW) و local density approximation (LDA) أي تقريب الكثافة الموضعية [5].

ترتيب هذه الورقة العلمية جاء في قسمين القسم الثاني يتعامل مع جوانب متعلقة بالبنية البلورية. والقسم الثالث يصف تفاصيل الحسابات. والقسم الرابع يتعامل مع النتائج التي حصلنا عليها من حسابات البنية التركيبية والإلكترونية. والقسم الخامس يصف الخواص الضوئية. والقسم السادس يتعامل مع الانتقالات الضوئية والقسم السابع يعطي الاستنتاجات.



## 2. التركيب البلوري

مركبات chalcopyrites الثلاثية تتبلور في تركيب رباعي الأضلاع من نوع مجموعة فراغ 142d. ولهذا فان تركيب chalcopyrites هو شبكة بلورية فائقة من تركيب zinblende (ZnS) بمضاعفة وحدة المكعب على امتداد المحور z والذي يصبح المحور c لتركيب chalcopyrite. في معظم بلورات chalcopyrite الحقيقية، النسبة c/a تساوي تقريبا 2، في حين انه في تركيب chalcopyrite المثالي تكون النسبة لطول وحدة الخلية c إلى a تساوي 2. تدل الإحداثيات الرباعية الأسطح ان الرابطة هي رابطة تكافؤية مع روابط  $sp^3$  هجينة، مع ان هناك بعض الخصائص الأيونية لان الذرات مختلفة.

يمكن اعتبار مركبات I-III-VI<sub>2</sub> مناظرة ثلاثية لمركبات II-VI الثنائية مع بعض التراكيب الشاذة المهمة [6]. أولا، لا تشبه نظائرها الثنائية، والمركبات chalcopyrite الثلاثية تمتلك كاتيونين مختلفين، على سبيل المثال ZnSe و CuGaSe<sub>2</sub>. بدأ بالذرة A والانتقال في الاتجاه الرأسي خلال فواصل c/2 نجد التسلسل ABAB....، بينما الانتقال أفقيا بفواصل a، وجدنا التسلسل AAAA.... ثانيا النسبة بين معاملات الشبكة البلورية  $n = c/2a$  تختلف من الوحدة بمقدار 2%. ثالثا، تنزاح الانيونات من مواقع zinblende الخاصة بها. هذا يعكس حقيقة ان في كل مركبات zinblende AX الثنائية كل كاتيون A يمتلك أربعة انيونات X كأقرب جيران، بينما في مركبات chalcopyrite ABX<sub>2</sub> الثنائية، كل كاتيون A و B يمتلك أربعة انيونات X كأقرب جيران، وكل انيون يمتلك كاتيونين A و B كأقرب جيران. نتيجة لذلك الانيون X عادة ما يأخذ موقع اتران اقرب من احد أزواج الكاتيونات من الأخرى، وينتج عن ذلك رابطة غير متساوية طولها  $R_{AX} \neq R_{BX}$  (تعاقب الرابطة). تعطى أطوال رابطة اقرب الجيران انيون-كاتيون بالعلاقة التالية:

$$R_{AX} = a [u^2 + (1 + n)^2/16]^{1/2}$$

و

$$R_{BX} = a [(u - (1/2))^2 + (1 + n^2)/16]^{1/2}.$$

وعليه، إزاحة الانيون  $u - 1/4 = (R_{AX}^2 - R_{BX}^2)/a^2$  تقيس مدى تعاقب الرابطة في النظام. الجدول 1 يعطي كامل البيانات العملية لـ  $a, c, c/a, n, u$  للمركبين الثلاثيين CuGaSe<sub>2</sub> و CuInSe<sub>2</sub>. التركيب الشاذ  $u - 1/4$  و  $n - 1$  بالنسبة لتركيب zinblende ( $n = 1$  &  $u = 1/4$ ) وجدت انها مفيدة



**الجدول 1** مجموعة معاملات البنية التركيبية  $a$  و  $c$  (ثوابت الشبكة البلورية)،  $u$  (ازاحة الايون)، و  $c/a$  (التشوه الرباعي) للمركبين الثلاثيين  $\text{CuGaSe}_2$  و  $\text{CuInSe}_2$ .

compound	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$c/a$	$u$	ref.
$\text{CuInSe}_2$	5.733	11.40	1.988	0.250	present
	5.784	11.616	2.008	0.224	[14]
	5.782	11.620	2.009	0.235	[15]
	5.733	11.550	2.001	0.220	[16]
$\text{CuGaSe}_2$	5.542	10.840	1.957	0.260	present
	5.607	10.990	1.960	0.250	[16]
	5.614	11.030	1.965	0.250	[14]
	5.596	11.003	1.966	0.243	[17]

### 3. تفاصيل الحسابات

قمنا بإجراء حسابات أولية لـ  $\text{CuInSe}_2$  و  $\text{CuGaSe}_2$  في حدود نظرية density-functional theory [7] مع تقريب الكثافة الموضعية (LDA) باستخدام Perdew and Wang exchange-correlation potential [34]. تم حل معادلات Kohn–Sham بتقنية full-potential linear-augmented plane-wave (FLAPW)، باستخدام كود WIEN97 الذي تم تطويره من قبل Blaha, Schwarz وشركائهم [33]. طريقة FLAPW هي تقنية كل الكترون ويمكن أيضا ان تتعامل مع الأنظمة المحتوية على الكترونات تكافؤ متركزة، مثل المعادن الانتقالية ومركباتها. في الوقت الحالي حسابات متناسقة ذاتيا، وإلكترونات مقترنة في مجموعات تعرف باسم الكترونات مركزية core electron كثافة شحنتها محصورة داخل كرات على شكل muffin-tin (قالب الكعك) وإلكترونات تكافؤ. تم التعامل مع حالات الإلكترونات المركزية بالاعتماد على النسبية بشكل تام وذلك بحل معادلة ديراك للمركبة الكروية للجهد. تم التعامل مع الكترونات التكافؤ بالنسبية القياسية. استخدمت طريقة تكامل مناطق برليون لنقطة  $k$  الخاصة ( $k$ -point Brillouin-zone) لتقدير كثافات الشحنة الجديدة من القيم المسحوبة بدوال FP-LAPW الموجية. نتجت نقاط  $k$  الخاصة باستخدام مخطط Monkhost–Pack [8, 9] وباستخدام اربع نقاط  $k$  خاصة. أنصاف أقطار كرة muffin-tin المستخدمة في الحسابات هي 2.0 نصف قطر بور للـ Cu، و 2.5 نصف قطر بور للـ In، و 2.5 لنصف قطر بور للـ Se. طريقة FP-LAPW هي طريقة الجهد الكامل (full-potential)، والنتائج

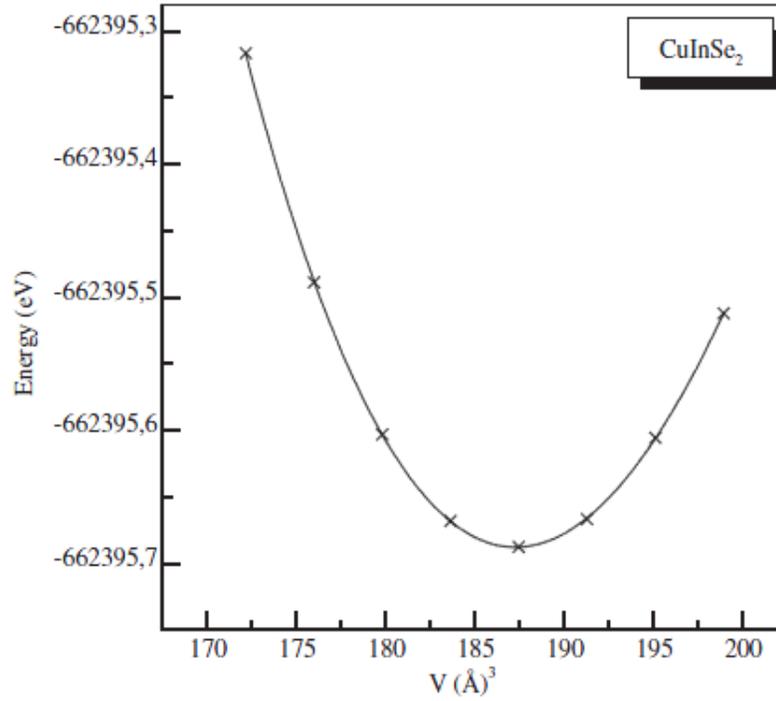


النهائية لا تعتمد على نصف قطر كرة muffin-tin المختارة. داخل كرات muffin-tin، والدوال الموجية وكثافة الشحنة والجهد تم فكها بدلالة spherical harmonics. أقصى عزم زاوي ( $L_{max}$ ) هو 12 للدوال الموجية وكثافة الشحنة (الجهد). تم تحديد عدد الموجات المستوية بواسطة  $K_{max}$  (متجه أكبر موجة)،  $K_{max} = 10$  a.u. استخدمت لحزم التكافؤ، وهذا يعطي موجات مستوية 7431 و 6639 لـ  $CuInSe_2$  و  $CuGaSe_2$  على التوالي.

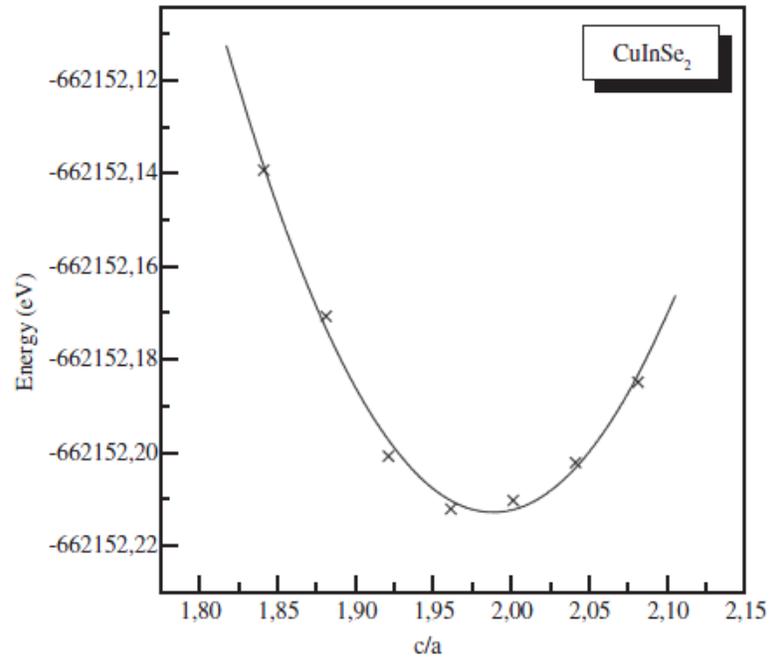
## 4. النتائج

### 1.4 خواص البنية التركيبية

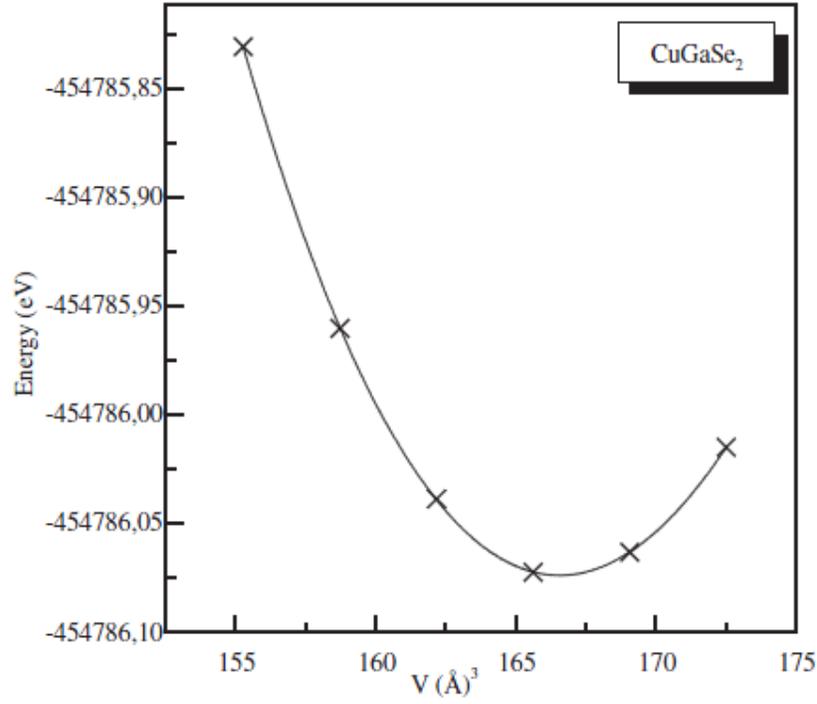
النتائج الأساسية لحسابات الطاقة الكلية ملخصة في الأشكال 1-4 حيث ان الطاقة الكلية موضحة كدالة في حجم وحدة الخلية والنسبة  $c/a$ . الطاقات الكلية محسوبة في تركيب chalcopyrite من خلال التغير المرتب للحجم  $V_0$  و  $c_0/a_0$  حيث  $V_0$  و  $c_0/a_0$  تمثل حجم الاتزان وثوابت الاتزان للشبكة البلورية. أول منحنيين هي معادلة الحالة لـ Murnaghan [10] المستخدمة لحساب الطاقات الكلية لكل مركب.  $B_0$  هو bulk moduli وثوابت الشبكة البلورية ( $a, c, a/c$ ) وإزاحة الانيون ( $u$ ) تم الحصول عليها من هذه المنحنيات. لقد بدأنا حساباتنا مع عوامل البنية التركيبية العملية. أولاً، قمنا برسم الطاقة الكلية كدالة في حجم وحدة الخلية ومن ثم ملائمة القيم المحسوبة لمعادلة Murnaghan لحالة (EOSs)، حيث ان حجم ادنى طاقة محدد. ثانياً قمنا برسم الطاقة الكلية كدالة في النسبة  $c/a$  ومن ثم ملائمة القيم المحسوبة لمعادلة متعددة الحدود polynomial equation وتحديد ادنى  $c/a$



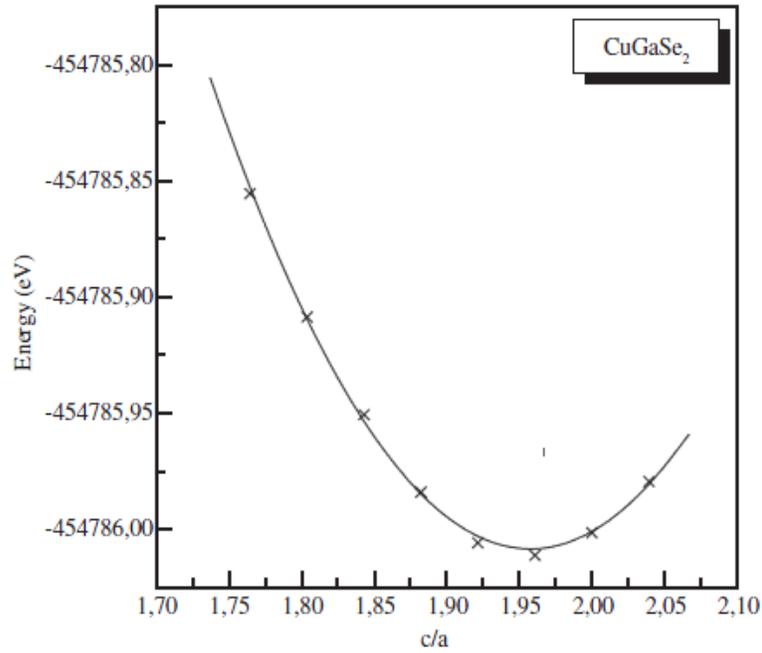
الشكل 1 تغير الطاقة الكلية (بوحدة eV) مع الحجم في  $\text{CuInSe}_2$



الشكل 2 تغير الطاقة الكلية (بوحدة eV) مع نسبة  $c/a$  في  $\text{CuInSe}_2$



الشكل 3 تغير الطاقة الكلية (بوحدة eV) مع الحجم في  $\text{CuGaSe}_2$



الشكل 2 تغير الطاقة الكلية (بوحدة eV) مع نسبة  $c/a$  في  $\text{CuGaSe}_2$



ثالثاً، باستخدام أقل حجم وأقل نسبة  $c/a$  وجدنا معاملات البنية التركيبية للاتزان ( $a, c, \& c/a$ ). أخيراً، تم تحديد إزاحة الانيون  $u$  باستخدام معاملات البنية التركيبية النهائية للاتزان ( $a \& c$ ).

$$u = 0.5 - (c^2/32a^2 - 1/16)^{1/2}.$$

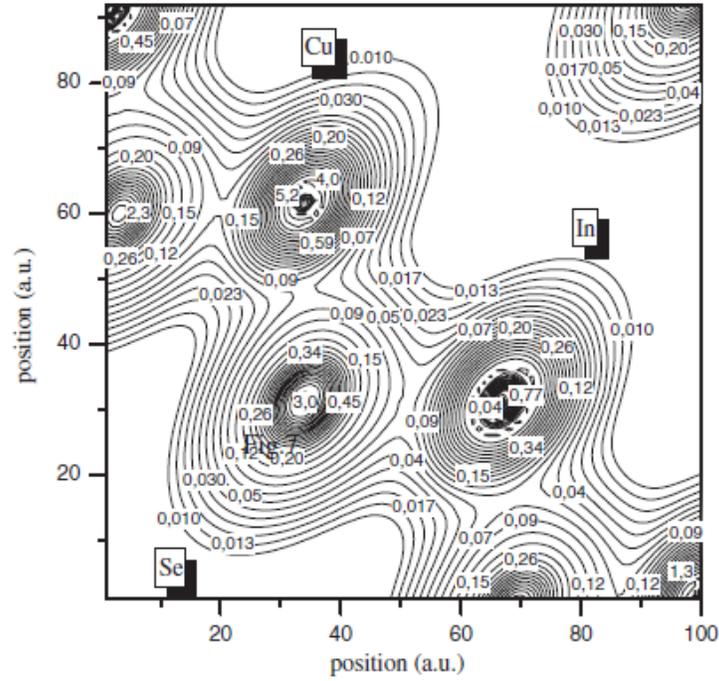
القيم المحسوبة لمعاملات البنية التركيبية لمركب  $\text{CuInSe}_2$  والمركب  $\text{CuGaSe}_2$  موضح في الجداولين 1 و2 بالمقارنة مع النتائج النظرية والعملية المتوفرة.

## 5 الخواص الإلكترونية

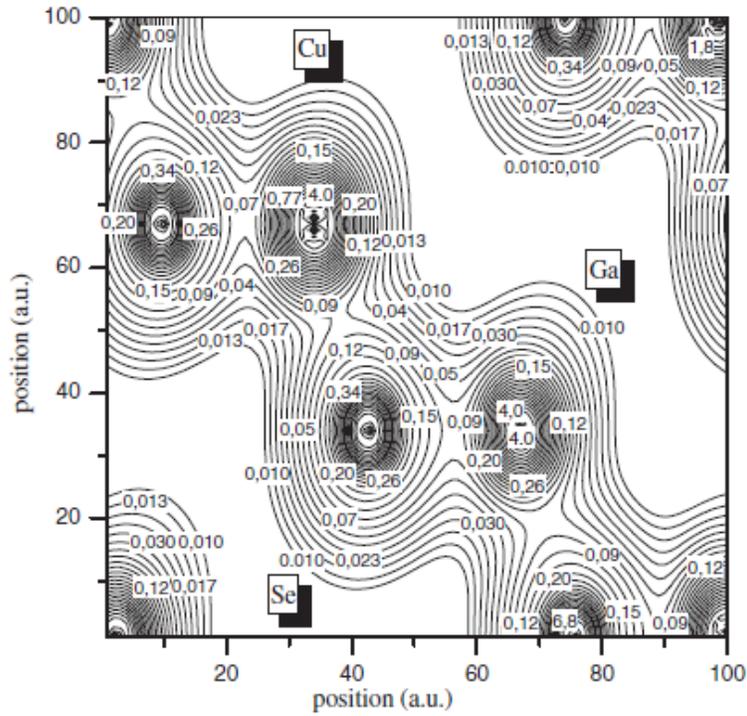
### 1.5 تركيب الحزمة

هنا نصف تركيب حزمة الطاقة وتوزيع الشحنة الإلكترونية في  $\text{CuInSe}_2$  و  $\text{CuGaSe}_2$ ، النظير الثلاثي الأبسط لمركبات  $\text{II-VI zincblende}$ . أعلى حزمة التكافؤ لمركب  $\text{I-II-VI}_2$  تأثرت بشكل غير مفهوم بالتقارب مع مستويات  $d$  في حزمة التكافؤ للمعادن النبيلة. وجود مستويات  $d$  للمعادن النبيلة في حزمة التكافؤ تم التحقق منه مباشرة من خلال ملاحظة تركيب  $\text{electroreflectance}$  (تعديل كهربائي لطيف الانعكاس) بسبب الانتقالات من مستويات  $d$  نفسها إلى أقل مستوى في حزمة التوصيل.





الشكل 7. كثافة شحنة التكافؤ الكلية في مستوى (110) لـ  $\text{CuInSe}_2$ .



الشكل 8. كثافة شحنة التكافؤ الكلية في مستوى (110) لـ  $\text{CuGaSe}_2$ .



من طيف electroreflectance لـ  $\text{CuGaSe}_2$  (Shay et al. [11])، اقل فجوة طاقة (1.68 eV) هي 1 eV اقل من تلك في المناظر الثنائي  $\text{ZnSe}$ ، ومعامل المدار-الغزل (spin-orbit parameter) بمقدار 0.23 eV هي اقل بكثير من انفصال spin-orbit المقاسة في  $\text{ZnSe}$  (0.43 eV). نتائج مشابه تم الحصول عليها لـ  $\text{CuInSe}_2$  (Shay et al. [12])، فجوة الطاقة هي 1.3 eV اقل من فجوة الطاقة في المناظر الثنائي  $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Se}$ ، ومعامل spin-orbit بمقدار 0.23 eV اقل بكثير من انفصال spin-orbit المقاس في  $\text{CdSe}$  (0.42 eV). هاتين الحالتين الشاذتين، الانزياح المنخفض لفجوة الطاقة بالنسبة للمناظر الثنائي وانفصال مصغر لـ spin-orbit، لوحظ لدرجات متفاوتة في كل مركبات  $\text{I-II-VI}_2$  التي تم دراستها. أشار كلا من Shay & Kasper [13] بان هذا النقصان الشاذ (الغريب) في فجوات الطاقة لمركبات chalcopyrites الثلاثية بالنسبة للمناظر الثنائي لها مرتبط مع وجود روابط d في المركبات السابقة. لقد وجدوا ان فجوة الطاقة العادية  $\Delta E_g$  ترتبط بشكل خطي تقريبا مع نسبة d المميز لـ  $\alpha_d$  المستنتج بمقارنة انفصال spin-orbit للمركبات الثلاثية والثنائية، أي ان  $\Delta E_g = \alpha \alpha_d$  مع  $\alpha \approx 3.125$  eV. لقد اقترحوا ان كلا من  $\text{CuGaSe}_2$  و  $\text{CuInSe}_2$  يمتلكا تقريبا نسبة ثابتة لـ d ( $\alpha_d=0.34$  و  $\alpha_d=0.36$  على التوالي).

في حسابات تركيب الحزمة، افترضت الأشكال الإلكترونية المكافئة للذرات في  $\text{CuGaSe}_2$  و  $\text{CuInSe}_2$  تعطى هنا على النحو التالي  $\text{Cu}:3d^{10} 4s^1$ ,  $\text{In}:5s^2 5p^1$ ,  $\text{Ga}:4s^2 4p^1$  &  $\text{Se}:3s^2 4p^4$ . ومن الضروري ملاحظة ان الكثرونات-d لـ Cu تم معاملتها كإلكترونات تكافؤ (معنونة بـ  $\text{Cu}+ 3d^9 4s^1$ ) كما لو انها تأثير مباشر على تحديد طبيعة فجوة الطاقة سواء كانت مباشرة أو غير مباشرة. كما هو موضح في الشكل 5 والشكل 6، اعلى حزمة التكافؤ واسفل حزمة التوصيل تقع على امتداد نقطة جاما، مما يشير إلى ان هذه المركبات هي أشباه موصلات بفجوة طاقة مباشرة. تشتق اعلى حزمة التكافؤ من اتحاد المدارات p للانيون مع المدارات للمعادن النبيلة، في حين تشتق حزمة التوصيل من الحالة s للكاتيون.

يوضح تركيب الحزمة الإلكتروني بعض الحزم الفرعية الرئيسية اسفل EF. أولا، في المنطقة من 0 إلى -5 eV اسفل اعلى حزمة التكافؤ ((VBM) valence-band maximum)، اعلى حزمة التكافؤ تتوافق مع الحالات p لـ Se والحالات d لـ Cu. ثانيا، في منطقة الطاقة EVBM-6 إلى EVBM-9 eV، وجدنا ان الحزمة In-Se والحزمة Ga-Se (الخط المنقط) لـ  $\text{CuInSe}_2$  و  $\text{CuGaSe}_2$  على التوالي. ثالثا، في المنطقة بين EVBM-12 إلى EVBM-16 eV، وجدنا الحزمة الفرعية Se 4s. أخيرا اعلى من EVBM-16 eVK، لاحظنا ان اسفل الحزمة 4d لكاتيون In و 3d لكاتيون Ga للمركبين  $\text{CuGaSe}_2$  و  $\text{CuInSe}_2$  على التوالي.



القيم المحسوبة لأدنى فجوة طاقة مباشرة للمركبين تحت الدراسة  $\text{CuInSe}_2$  و  $\text{CuGaSe}_2$  موضحين في الجدول 4 بالمقارنة مع النتائج النظرية الأخرى المتوفرة والنتائج العملية.

## 2.5 كثافة الشحنات

يتوقع الشكل 7 والشكل 8 كثافة الشحنة الإلكترونية لحزم التكافؤ لـ  $\text{CuInSe}_2$  و  $\text{CuGaSe}_2$ . لقد لوحظ ان الاتصال  $A^I-X^{VI}$  يبدو مرتبط تساهميا بمركب أيوني (أي ان اعلى شحنة بالقرب من  $X^{VI}$ ). ذرة Cu تبدو انها تشارك بشكل كبير في الشحنة اعلى حزمة التكافؤ. الربط في النظام يوصف بخليط من الروابط الأيونية والتساهمية، حيث خطوط الكونتور حول اتصال Cu-Se مظلل لتوضيح تشكل الرابطة.

**الجدول 2** مقارنة bulk moduli المحسوب والعملي في مركبات  $\text{CuInSe}_2$  و  $\text{CuGaSe}_2$  بوحدة GPa

compound	$B_0$ (theory)				$B_0$ (exp.)
	present	ref. [18]	ref. [19]	ref. [20]	refs. [21, 22]
$\text{CuInSe}_2$	53.22	42	64.01	55.8	53.6
$\text{CuGaSe}_2$	57.84	46	69.31	68.8	71.0

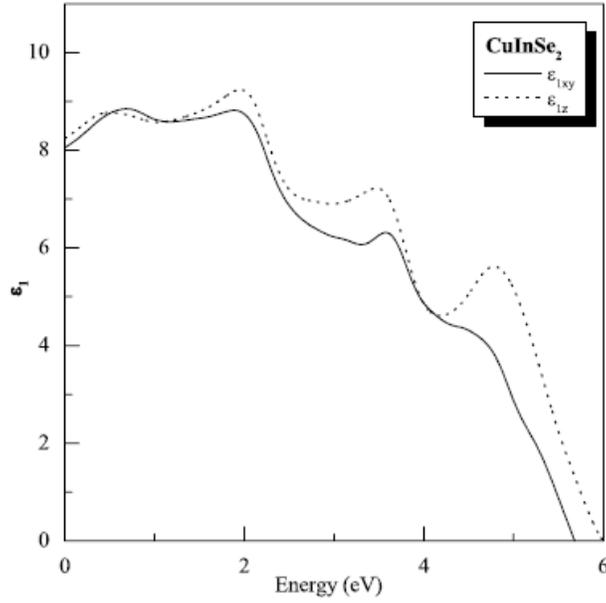


الجدول 3. الطاقات المحسوبة لحزمة التكافؤ ولحزمة التوصيل عند نقاط التماثل العالية بوحدة eV.

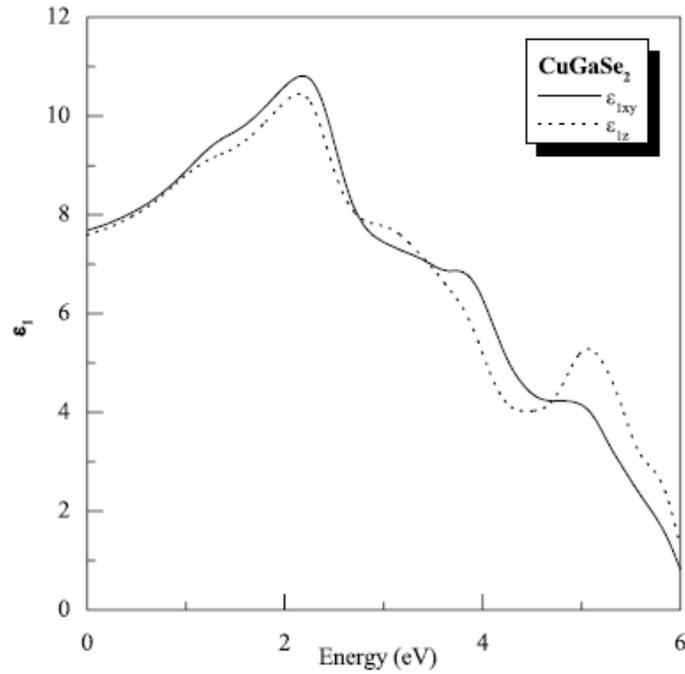
state	CuInSe <sub>2</sub>		CuGaSe <sub>2</sub>	
	present	ref. [25 <sup>a</sup> , 25 <sup>b</sup> ]	present	ref. [25 <sup>a</sup> , 25 <sup>b</sup> ]
upper VB				
$\Gamma_{4v}^{(2)}$	0.0	0.0	0.0	0.0
$\Gamma_{5v}^{(2)}$	-0.03976	-0.03	-0.13685	-0.34
$T_{3v} + T_{4v}$	-1.00985	-1.05	-1.05597	-1.14
$N_{1v}^{(5)}$	-0.52211	-0.63	-0.54583	-0.58
low VB				
$\Gamma_{4v}^{(1)}$	-5.07708	-4.66	-5.03915	-4.74
$N_{1v}^{(4)}$	-5.33577	-5.02	-5.62091	-5.21
$T_{4v} + T_{5v}$	-4.48324	-4.61	-4.60281	-4.61
conduction band				
$\Gamma_{1c}$	0.25715	0.2	0.83046	0.48
$\Gamma_{3c}$	1.64597	1.87	1.79312	1.55
$\Gamma_{2c}$	2.24045	2.46	2.36111	2.05
$T_{1c} + T_{2c}$	1.71835	1.64	1.98631	1.63
$T_{5c}$	2.54896	1.95	2.99582	1.60
$N_{1c}^{(1)}$	1.42172	1.39	1.58227	1.00
$N_{1c}^{(2)}$	3.27202	3.37	3.57922	3.17

الجدول 4 ادنى فجوة طاقة مباشرة محسوبة  $E_g$  بوحدة eV.

	CuInSe <sub>2</sub>	CuGaSe <sub>2</sub>
$E_g^{cal}$	0.26	0.83
$E_g^g$ (ref. [25 <sup>b</sup> ])	-0.2	0.48
$E_g^{expt}$ (ref. [25 <sup>b</sup> ])	0.98	1.68



الشكل 9. الأجزاء الحقيقية من مركبات تنسور العازل  $\text{CuInSe}_2$  العادية (الخط المتصل) والغير عادية (الخط المنقط).



الشكل 10. الأجزاء الحقيقية من مركبات تنسور العازل  $\text{CuGaSe}_2$  العادية (الخط المتصل) والغير عادية (الخط المنقط).



## 6 الخواص الضوئية

دراسة الطيف الضوئي يوفر طرق مفيدة جدا لدراسة أنظمة المواد الصلبة. الامتصاص والانعكاسية والتألق الضوئي (photoluminescence) والتقنيات الضوئية الأخرى هي طرق شائعة الاستخدام لدراسة خواص المواد. على كل حال، الخواص الضوئية لأشباه الموصلات chalcopyrite الثلاثية توفر الأساس لمدى كبير من الدراسات. في هذا السياق، من المهم ان نصف بدقة هذه الخواص بطرق من البداية ( ab-initio approaches).

### 1.6 دالة العزل الكهربائي

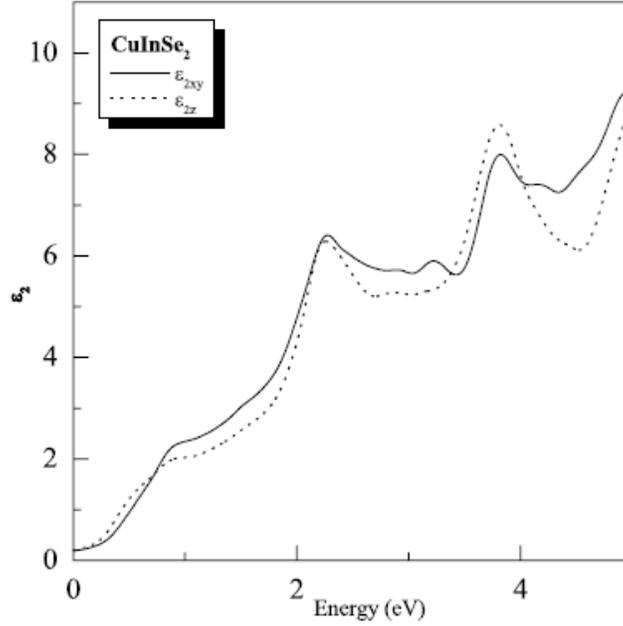
اهم كمية مقاسة في هذا الجزء هي دالة العزل الكهربائي  $\epsilon(\omega)$  للنظام، والتي هي كمية مركبة (تخيلية). الخواص الضوئية لمادتين تحدد من دالة العزل الكهربائي  $\epsilon(\omega)$  تعطى بالعلاقة التالية

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) .$$

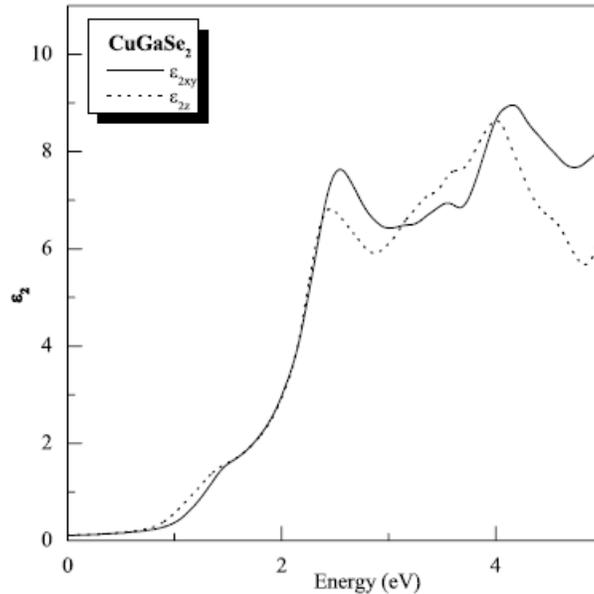
الجزء التخيلي لـ  $\epsilon(\omega)$  وهو  $\epsilon_2(\omega)$  يعتمد على الكثافة المتصلة للحالات وعناصر مصفوفة العزم. الجزء الحقيقي  $\epsilon_1(\omega)$ ، تم تحديده من  $\epsilon_2(\omega)$  بواسطة علاقات Kramers–Kronig. في الأشكال 9-12 نقدم حساباتنا للجزء التخيلي والحقيقي لدالة العزل الكهربائي والجدول 5 والجدول 6 يسرد طاقات الانتقال الضوئية الأساسية بوحدة eV واستقطابها اعلى الفجوة الأساسية. لقد قمنا بإجراء الحسابات باستخدام نقاط 158 k في منطقة Brillouin الغير مختزلة (irreducible Brillouin zone) (BZ).

على كل حال، تم تحليل دوال العزل الكهربائي لمركبتين هما  $\epsilon_{2,xy}(\omega)$ ، والتي هي متوسط الطيف لاستقطاب العادي (ordinary polarization) على امتداد الاتجاهات x و y ( $E \perp c$ -axis) و  $\epsilon_{2,x}(\omega)$  التي تقابل الاستقطاب غير العادي (extraordinary polarization) على امتداد الاتجاه z ( $E // c$ -axis). الكمية الأكثر أهمية تعتمد على هي نهاية التردد الصفري  $\epsilon(0)$ ، والذي هو الجزء الإلكتروني لثابت العزل الاستاتيكي الذي يعتمد بقوة على فجوة الطاقة، باستخدام تصحيح المقص تمكنا من تصحيح فجوة الطاقة بـ 0.72 eV و 0.85 eV لـ  $\text{CuInSe}_2$  و  $\text{CuGaSe}_2$  على التوالي. هذه الكمية يمكن ان ترتبط مع معامل الانكسار المقاس عند تردد اعلى من ترددات اهتزاز الشبكة البلورية. حساباتنا لثابت العزل الاستاتيكي

ومعاملات الانكسار مدرجة في الجدول 9. يمكن ان نلاحظ ان الشكل العام للمنحنيات لكلا المركبتين متشابهة، مما يشير إلى نفس مناطق التردد حيث دوال  $\epsilon_2(\omega)$  ازدادت او قلت من استقطاب لأخر.



الشكل 11. الأجزاء التخيلية لتنسور مركبات العزل الكهربائي العادي (الخط المتصل) والغير العادي (الخط المنقط) لـ  $\text{CuInSe}_2$ .



الشكل 12. الأجزاء التخيلية لتنسور مركبات العزل الكهربائي العادي (الخط المتصل) والغير العادي (الخط المنقط) لـ  $\text{CuGaSe}_2$ .



هذا بالطبع ناتج عن التشابه في تراكيب الحزم وعندما نقوم بتفسير النتائج يجب ان نذكر ان طيف  $\text{CuInSe}_2$  و  $\text{CuGaSe}_2$  لهما مزايا مشتركة. الأول، دالة  $\epsilon_2(\omega)$  المحسوبة تبدأ من نوع الانتقال  $E_0$  عند  $\Gamma$ ، المقابلة لفجوة الطاقة الأساسية، حساباتنا للطاقة ( $0.89 \text{ eV}$  لـ  $\text{CuGaSe}_2$  و  $0.26 \text{ eV}$  لـ  $\text{CuInSe}_2$  على التوالي) اقل من فجوة الطاقة المقاسة عمليا ( $1.68 \text{ eV}$  و  $0.95 \text{ eV}$  لكلا المركبين على التوالي). ثانيا، هناك ثلاثة قمم رئيسية، القمة الأولى نتيجة للانتقال المرتبط مع  $N_{1v}^2 - N_{1c}$  والقمة الثانية نتيجة للانتقال المرتبط في  $T_{3v}$  و  $T_{4v} + [X_{5v}] - T_{5c}[X_{1c}]$  والقمة الأخيرة نتيجة للانتقال في  $T_{5v}[2X_{5v}] - T_{5c}[X_{1c}]$  و  $\text{CuGaSe}_2$  و  $\text{CuInSe}_2$

**الجدول 5.** الانتقالات الضوئية الأساسية بوحدة  $\text{eV}$  لـ  $\text{CuInSe}_2$

label	transition	$\text{CuInSe}_2$	
		$E//c$	$E\perp c$
$E_0(A)$	$\Gamma_{4v}^{(2)} \rightarrow \Gamma_{1c}$	0.26 1.04 [26], 1.038 [27]	0.26 1.04 [26], 1.038 [27]
$E_0(B)$	$\Gamma_{5v}^{(2)} \rightarrow \Gamma_{1c}$		0.30 1.039 [26], 1.042 [27]
$E(\Gamma X)$	$\Gamma_{5v}^{(2)} \rightarrow \Gamma_{3c}$		1.69 2.4 [26], 2.5 [28]
$E_1(A)$	$N_{1v}^{(5)} \rightarrow N_{1c}$	2.25 2.82 [26], 2.92 [28], 2.92 [29]	2.25 2.901 [26], 2.92 [28], 2.92 [29]
$E(X\Gamma)$	$\Gamma_{5v}^{(1)} \rightarrow \Gamma_{1c}$		2.51 3.17 [26], 3.24 [28]
$E_1(B)$	$N_{1v}^{(4)} \rightarrow N_{1c}$	2.90 3.635 [26], 3.72 [28], 3.65 [29]	2.90 3.626 [26], 3.72 [28], 3.65 [29]
$E(\Delta X)$	$T_{3v} + T_{4v} \rightarrow T_{1c} + T_{2c}$	3.45 4.07 [26], 4.02 [28], 4.15 [29]	
$E_2(A)$	$T_{5v}^{(2)} \rightarrow T_{1c} + T_{2c}$		3.78 4.71 [26], 4.85 [28], 4.70 [29]
$E_2(B)$	$T_{5v}^{(2)} \rightarrow T_{5c}$	3.87 4.84 [26], 4.85 [28], 4.90 [29]	



الجدول 6. الانتقالات الضوئية الأساسية بوحدة eV لـ CuGaSe<sub>2</sub>

label	transition	CuGaSe <sub>2</sub>	
		<i>E<sub>llc</sub></i>	<i>E<sub>lc</sub></i>
<i>E</i> <sub>0</sub> (A)	Γ <sub>4v</sub> <sup>(2)</sup> → Γ <sub>1c</sub>	0.83	0.83
<i>E</i> <sub>0</sub> (B)	Γ <sub>5v</sub> <sup>(2)</sup> → Γ <sub>1c</sub>	1.648 [26], 1.68 [30], 1.686 [31]	1.648 [26], 1.68 [30], 1.686 [31]
<i>E</i> (ΓX)	Γ <sub>5v</sub> <sup>(2)</sup> → Γ <sub>3c</sub>		0.97
<i>E</i> <sub>1</sub> (A)	N <sub>1v</sub> <sup>(5)</sup> → N <sub>1c</sub>	2.40	1.717 [26], 1.76 [30], 1.760 [31]
<i>E</i> (XΓ)	Γ <sub>5v</sub> <sup>(1)</sup> → Γ <sub>1c</sub>	3.127 [26], 3.28 [32], 3.08 [29]	1.9,2.8 [26]
<i>E</i> <sub>1</sub> (B)	N <sub>1v</sub> <sup>(4)</sup> → N <sub>1c</sub>	3.58	3.247 [26], 3.28 [32], 3.08 [29]
<i>E</i> (ΔX)	T <sub>3v</sub> + T <sub>4v</sub> → T <sub>1c</sub> + T <sub>2c</sub>	4.05 [26], 4.20 [32]	3.12
<i>E</i> <sub>2</sub> (A)	T <sub>5v</sub> <sup>(2)</sup> → T <sub>1c</sub> + T <sub>2c</sub>	3.81	3.501 [26], 3.35 [32]
<i>E</i> <sub>2</sub> (B)	T <sub>5v</sub> <sup>(2)</sup> → T <sub>5c</sub>	4.49 [26]	3.54
		4.11	4.03 [26], 4.16 [32]
		5.1 [26], 5.0 [29]	4.06
			4.89 [26]

## 2.6 معامل الانكسار والانعكاسية

معاملات الانكسار للمركبات chalcopyrite الثلاثية هي عوامل مهمة في التصميم الضوئية على سبيل المثال لتوزيع عاكسات براج (DBRs) (distributed Bragg reflectors) في تجويف الليزر الأفقي، وتم الحصول على معامل الانكسار التخيلي من

$$U = n + ik = \varepsilon^{1/2} = (\varepsilon_1 + i\varepsilon_2)^{1/2},$$

حيث *n* تمثل الجزء الحقيقي لمعامل الانكسار و *k* معامل الاضمحلال (extinction coefficient). باستخدام الأجزاء الحقيقية والتخيلية لدالة العزل الكهربائية يمكننا ان نحدد معامل الانكسار الحقيقي *n* ومعامل الاضمحلال *k* على النحو التالي:

$$n = [(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1]^{1/2},$$

$$k = [(2\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1]^{1/2}.$$



معاملات الانكسار التي قمنا بحسابها ومعاملات الاضمحلال لكلا نوعي الاستقطاب مدرجة في الجدولين 7 و8.

من معاملات الانكسار ومعاملات الاضمحلال يمكننا اشتقاق انعكاسية السقوط العمودي باستخدام المعادلة التالية:

$$R = (n - 1)^2 + k^2 / (n + 1)^2 + k^2 = |\mu - 1 / \mu + 1|^2 .$$

انعكاسية السقوط العمودي يمكن ان تزودنا بمعلومات جيدة لانتقالات النقاط الحرجة المختلفة. في الشكل 13 والشكل 14 نعرض منحنيات الانعكاسية المحسوبة في كلا نوعي الاستقطاب.

### 3.6 تعيين الانتقالات الضوئية

في المنطقة المعروفة جيدا للفجوة الأساسية فان حساباتنا لطاقات الانتقال  $E_0(A)$  و  $E_0(B)$  مدرجة في الجدولين 5 و6 مع البيانات ذات العلاقة المنشورة من قبل. طاقات الانتقال فوق الفجوة الأساسية تم الحصول عليها من قياسات ellipsometry والانعكاسية هي أيضا مدرجة في الجدولين 5 و6. بالتفحص في الطيف نستطيع ان نكون نموذج عام للانتقالات الضوئية فوق الفجوة الأساسية لـ  $\text{CuGaSe}_2$ .



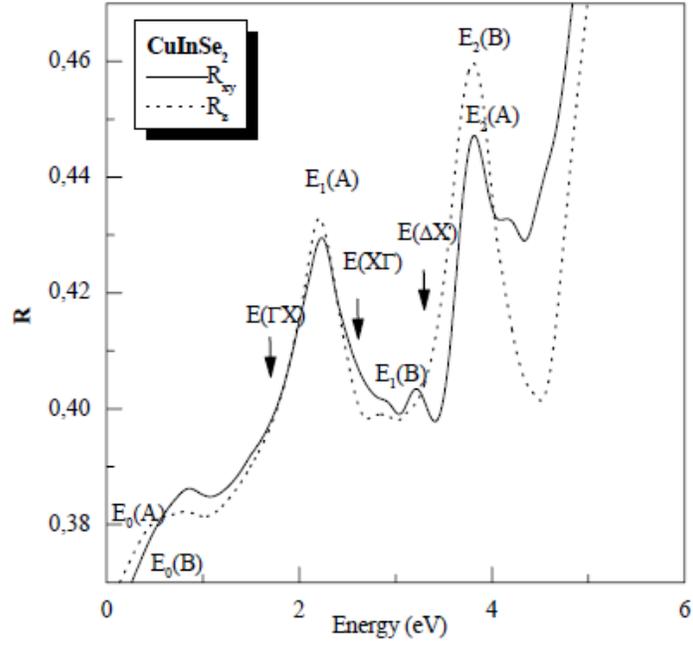
الجدول 7 قيم معاملات الانكسار  $n$  ومعاملات الاضمحلال  $k$  لـ  $\text{CuInSe}_2$ .

$E$	$n_{\perp}$	$n_{\parallel}$	$k_{\perp}$	$k_{\parallel}$
0.24588	4.09829	4.14364	0.07999	0.10080
0.27309	4.10935	4.15313	0.08804	0.11497
0.38192	4.15279	4.18399	0.14105	0.19662
0.59959	4.21210	4.19907	0.30194	0.34586
0.79004	4.22409	4.18942	0.46298	0.44194
0.98050	4.19511	4.17023	0.55623	0.48613
1.19816	4.18477	4.18181	0.59865	0.51482
1.49745	4.02543	4.23638	0.71571	0.60365
1.71512	4.23622	4.29772	0.80711	0.67930
2.06882	4.31527	4.41203	1.21451	1.11746
2.28648	4.29179	4.26894	1.52559	1.46780
2.50415	4.07934	4.03657	1.49546	1.38813
2.72181	3.93173	3.95886	1.47552	1.31410
2.93948	3.86051	3.94700	1.48802	1.33394
3.18435	3.82010	3.96888	1.53732	1.33784
3.40201	3.80551	4.04910	1.48159	1.41910
3.61968	3.84905	4.14325	1.68826	1.79093
3.83734	3.96335	3.99571	2.05485	2.14389
4.08221	3.76363	3.63326	20.1496	1.96108
4.29988	3.63603	3.55001	20.0175	1.80082
4.51754	3.59431	3.61384	2.11109	1.69136
4.73520	3.61695	3.82431	2.28815	1.85115
5.00728	3.53060	3.96088	2.60411	2.32668

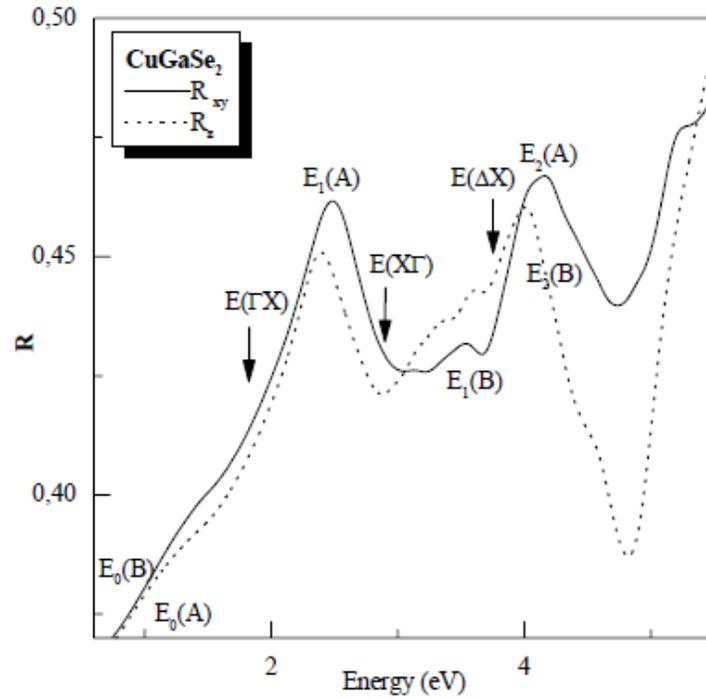


الجدول 8 قيم معاملات الانكسار  $n$  ومعاملات الاضمحلال  $k$  لـ  $\text{CuGaSe}_2$ .

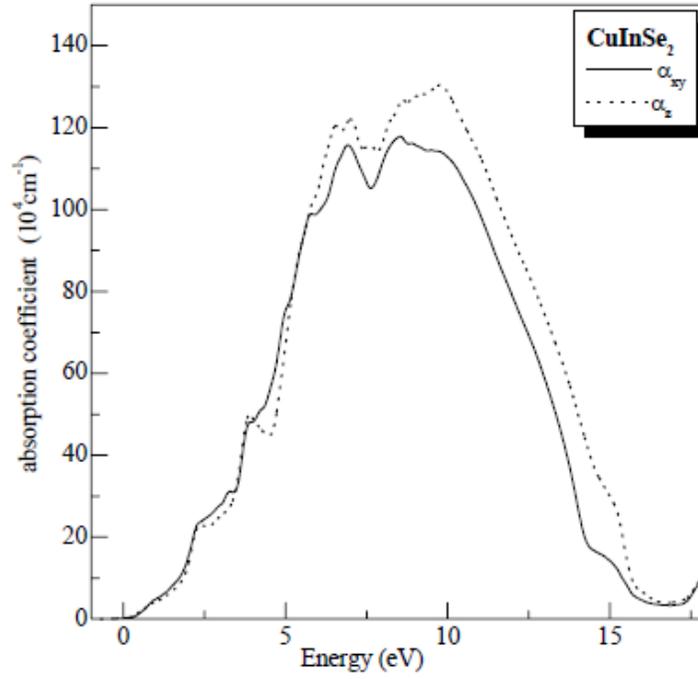
$E$	$n_{\perp}$	$n_{\parallel}$	$k_{\perp}$	$k_{\parallel}$
0.82329	4.13577	4.12353	0.05780	0.07218
0.85050	4.14745	4.13530	0.06066	0.07850
0.95933	4.19761	4.18226	0.07768	0.11688
1.17700	4.30333	4.26195	0.16279	0.22790
1.36745	4.37846	4.31167	0.28596	0.32923
1.55791	4.43385	4.36296	0.37510	0.38370
1.77557	4.52522	4.45647	0.46372	0.46885
1.96603	4.62896	4.56004	0.60357	0.60365
2.18369	4.73816	4.66450	0.80711	0.60465
2.40136	4.73321	4.60249	0.90748	0.93953
2.64623	4.43082	4.31491	1.44915	1.46442
2.86389	4.21013	4.20132	1.56745	1.40627
3.08156	4.41234	4.20504	1.55717	1.50543
3.29922	4.10722	4.17932	1.59978	1.66485
3.51688	4.06960	4.11783	1.69117	1.79235
3.76176	4.10760	4.02977	1.73593	1.94203
3.97942	4.06395	3.92677	2.06864	2.19276
4.19708	3.83578	3.63816	2.25438	2.15005
4.41475	3.67063	3.45772	2.21714	1.97738
4.65962	3.60529	3.40649	2.13879	1.82288
4.87728	3.64201	3.51138	2.16457	1.62885
5.09495	3.66739	3.80703	2.34862	1.98484
5.31261	3.52143	3.81528	2.53384	2.36696



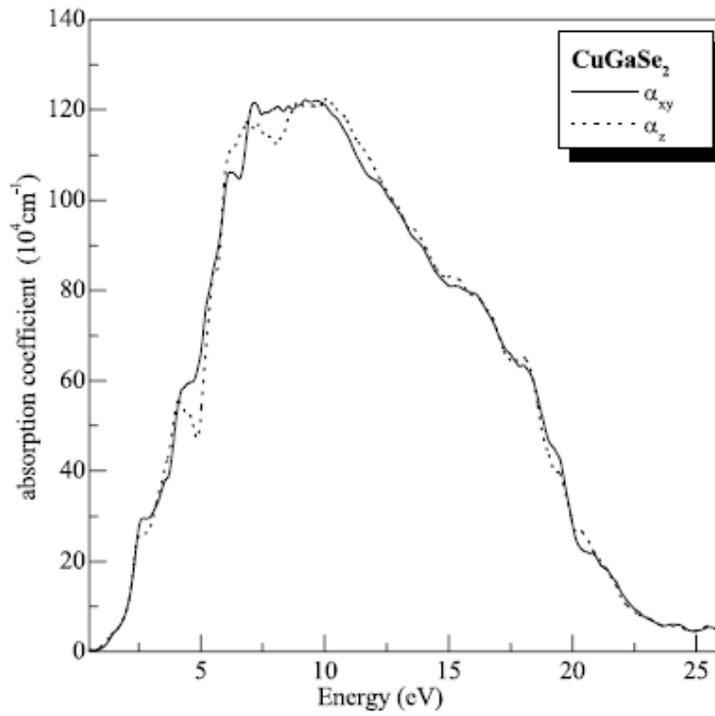
الشكل 13 انعكاسية مستقطبة لـ  $\text{CuInSe}_2$  عند سقوط عمودي.



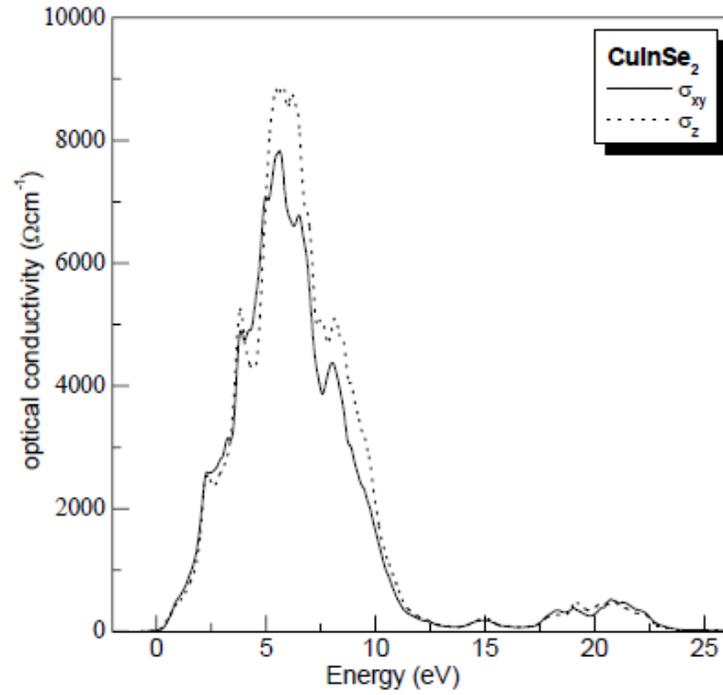
الشكل 14 انعكاسية مستقطبة لـ  $\text{CuGaSe}_2$  عند سقوط عمودي.



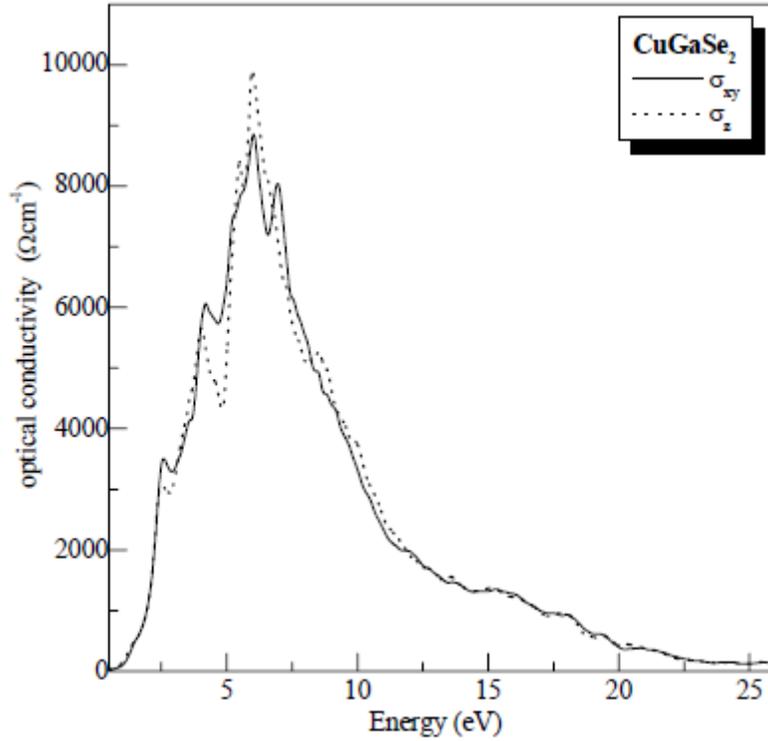
الشكل 15 معامل الامتصاص لـ  $\text{CuInSe}_2$ .



الشكل 16 معامل الامتصاص لـ  $\text{CuGaSe}_2$ .



الشكل 17 الموصلية الضوئية لـ  $\text{CuInSe}_2$ .



الشكل 18 معامل الامتصاص لـ  $\text{CuGaSe}_2$ .



الجدول 9 دالة العزل الاستاتيكية ومعامل الانكسار لـ  $\text{CuGaSe}_2$  و  $\text{CuInSe}_2$ .

compound	$\epsilon(0)$	$n(0)$
$\text{CuGaSe}_2$	8.150	4.037
$\text{CuInSe}_2$	7.644	3.910

لقد ربطنا الانتقالات  $E_1(A)$  و  $E_1(B)$  إلى انتقالات شبيهة بـ  $E_1$  عند النقطة N لمنطقة برليون. تحديد هاذين الانتقاليين  $E_1(A)$  و  $E_1(B)$  هو  $N_{1c}^2$  إلى  $N_{1c}$  و  $N_{1c}^1$  إلى  $N_{1c}$  على التوالي، والذي يظهر في كلا نوعي الاستقطاب (العمودي والموازي).  $E(X\Gamma)$  هو انتقال داخل الحزمة فقط يسمح له في  $E_{\perp c}$ ، بدون أي انتقال مباشر يقابله في المركبات الثنائية. الانتقالات الثلاثة الممكنة بالتماثل هي الانتقالات البيزو المباشرة (pseudodirect transitions)  $\Gamma_{1c}[X_{1c}]$  إلى  $E(X\Gamma): \Gamma_{5v}^1 [X_{5v}]$ ،  $\Gamma_{3c}[X_{1c}]$  إلى  $E(\Gamma X): \Gamma_{15v}^2$ ،  $E(\Gamma X) < E'(GX): \Gamma_{5v}^2 [X_{15v}]$  إلى  $\Gamma_{2c}[X_{3c}]$ . تتوقع الحسابات لمركباتنا طاقات في التتابع التالي  $E(\Gamma X) < E_1(A) < E'(GX)$ . باتباع هذا التوقع النظري، افترضنا ان نخصص  $\Gamma_{5v}^1 [X_{5v}]$  إلى  $\Gamma_{1c}[X_{1c}]$  إلى التركيب الضوئي  $E(X\Gamma)$ . هذه الميزة على جانب الطاقة الاعلى لـ  $E_1(A)$  تقابل الانتقال داخل الحزمة بين حزمة الفجوة الثقيلة p واسفل حزمة التوصيل. هناك انتقال اخر مسموح في  $E_{\perp c}$  الذي قمنا بتعيينه لـ  $E'(GX)$ . التركيب المعنون بـ  $(T_{3v} + T_{4v})[\Delta_{3v} + \Delta_{4v}]$  إلى  $(T_{1c} + T_{2c})[X_{1c}]$  يظهر في  $E_{\parallel c}$  وليس له انتقال مباشر مقابل في المناظر الثنائي، ان له انتقال مطابق من اعلى حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل والذي يكون انتقال بيزو مباشر (pseudodirect transition). انتقالات أخرى تم ملاحظتها عند النقطة T لمنطقة برليون  $E_2(A): (T_{3v} + T_{4v})[X_{5v}]$  إلى  $T_{5c}[X_{1c}]$  و  $E_2(B): T_{5v}[2]$  إلى  $T_{5c}[X_{1c}]$ ، مسموحة في العمودي والموازي على التوالي.

في كل الطيف اول انتقال قوي فوق الفجوة الأساسية، يعرف باسم  $E_1(A)$  مسموح في كل الاستقطابات ( $\perp$  و  $\parallel$ ). عند 0.26 eV و 0.72 eV اعلى من الانتقال الضعيف  $E(X\Gamma)$  الذي يظهر فقط في الاستقطاب العمودي لـ  $\text{CuGaSe}_2$  و  $\text{CuInSe}_2$  على التوالي. حوالي 0.65 eV و 1.15 eV فوق  $E_1(A)$  يوجد انتقال ضوئي اخر مسموح في كلا الاستقطابين، المعنون بـ  $E_1(B)$ . بالجوار، فقط في الاستقطاب الموازي يظهر الانتقال  $E(\Delta X)$  عند  $\approx 0.55$  eV و 0.26 eV فوق  $E_1(B)$ . بالقرب من 4 eV لوحظ تركيب قوي مزدوج،  $E_2(A)$  و  $E_2(B)$  مسموح في الاستقطاب العمودي والاستقطاب الموازي على التوالي لـ  $\text{CuGaSe}_2$  و  $\text{CuInSe}_2$  على التوالي.



## 4.6 معاملات الامتصاص والموصلية الضوئية

حساباتنا لمعاملات الامتصاص  $\alpha$  والموصلية الضوئية للاستقطاب العادي والاستقطاب الغير عادي موضحة في الأشكال 15-18. ويمكن ان نلاحظ ان هناك امتصاص شديد جدا بسبب حدوث إثارة الفونون بين 1 eV و  $12\ 400\ \text{\AA}$  ( $\lambda = 12\ 400\ \text{\AA}$ ) و  $23\ \text{eV}$  ( $\lambda = 539.1\ \text{\AA}$ ) لـ  $\text{CuGaSe}_2$  وبين 1 eV و  $12\ 400\ \text{\AA}$  ( $\lambda = 12\ 400\ \text{\AA}$ ) و  $16\ \text{eV}$  ( $\lambda = 775\ \text{\AA}$ ) لـ  $\text{CuInSe}_2$ . نستنتج من ذلك ان هذه المركبات يمكنها ان تمتص كل مناطق الترددات التي توجد بين منطقتي الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية.

## 7 الاستنتاج

تطرق هذا البحث العلمي إلى دراسة البنية التركيبية والإلكترونية والضوئية لمركبات  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  chalcopyrites الثلاثية. خواص المستوى الأرضي، مثل ثوابت الشبكة البلورية و bulk modulus التي حصلنا عليها من الحسابات التي قمنا بها تتوافق بشكل جيد من الحسابات النظرية. من اهم الجوانب التي تعلقنا بهذه الحسابات هو انها توضح الدور المهم للمستوى d للمعادن النبيلة. علاوة على حساب طاقة الحزمة التي تهمل الحزم d المتوقعة لـ  $\text{CuInSe}_2$  للفجوة الطاقة الغير مباشرة، والتي تعتبر نتائج مدهشة لان كل مركبات  $\text{I-III-VI}_2$  التي تمت دراستها حتى الآن العملية والنظرية أثبتت انها تمتلك فجوات طاقة مباشرة. تسلك نظائرها الثنائية أيضا كفجوة طاقة شبه موصل مباشرة عند الضغط الجوي. وطبقا لحساباتنا تم التعامل مع المستويات d للمعادن النبيلة كمستويات تكافؤ، والتي تعطي الطبيعة الصحيحة لطاقة حزمة الفجوة.

كذلك عرضنا مركبات تنسور العزل الكهربائي للمركبات  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  الثلاثية. نتائجا للأجزاء التخيلية والحقيقية لدوال العزل الكهربائي استخدمت لاستنتاج الثوابت الضوئية مثل معامل الانكسار ومعامل الامتصاص والموصلية الضوئية. بالإضافة إلى تحديد اهم الانتقالات اخدين بالاعتبار حسابات تركيب الحزمة وقواعد الاختيار المناسبة للاقتزان بين المستويات الإلكترونية.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

24-12-2011

[www.trgma.com](http://www.trgma.com)