

## محاسبه کوانتومی خواص ساختاری، الکترونی و ترموالکتریکی بلور $AgSbSe_2$

مرضیه سلیمی<sup>۱</sup>، شیما شریفی<sup>۱</sup> و سیدجواد هاشمی فر<sup>۱،۲</sup>

۱. دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

۲. پژوهشکده نانوفناوری و مواد پیشرفته، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

پست الکترونیکی: marzieh.salimi@ph.iut.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۱/۳۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۱۰/۲۲)

### چکیده

در این کار تحقیقاتی از محاسبات مبتنی بر نظریه چگالی و نظریه ترابرد نیمه کلاسیک بولتزمن برای محاسبه خواص ساختاری، الکترونی و ترموالکتریکی بلور  $AgSbSe_2$  استفاده شده است. با توجه به اندازه گیری های تجربی منتشر شده، برای این بلور پنج ساختار محتمل را در نظر می گیریم و خواص ساختاری و الکترونی آنها را بررسی و مقایسه می نماییم. سپس خواص ترموالکتریکی (رسانندگی الکتریکی، سهم الکترونی رسانندگی گرمایی، عامل توان، و ضریب سیبک) را در تقریب زمان واهلش ثابت برای سه ساختار پایدارتر به دست می آوریم. در نهایت نمودارهای ضریب سیبک بر حسب دمای به دست آمده را با نمودارهای حاصل از اندازه گیری های تجربی دیگران مقایسه خواهیم کرد.

واژه های کلیدی: ترموالکتریک، خواص ساختاری و الکترونی، ضریب سیبک، توابع وانیر، تصحیح GGA+U

### ۱. مقدمه

بتوانند با تبدیل مستقیم و مؤثر گرما به الکتریسیته به عنوان یک مولد ترموالکتریک، نقش مهمی در کاهش گرمای اتلافی در صنایع مختلف ایفا کنند [۴]. مولدهای ترموالکتریک از آن جهت دارای اهمیت ویژه ای هستند که آثار تخریبی کمی بر روی طبیعت دارند، کاملاً تمیز بوده و بدون منبع انرژی اضافی کار می کنند. بازده یک مولد ترموالکتریک ارتباط مستقیمی با ضریب بهره آن، که به صورت زیر تعریف می شود، دارد:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa_e + \kappa_{ph}} T,$$

که در این رابطه  $ZT$  ضریب بهره بدون بُعد،  $\alpha$  ضریب سیبک،  $\sigma$

کالکوزن سه تایی  $AgSbSe_3$  که به عنوان نیم رسانای با گاف بسیار باریک شناخته شده است، قابلیت های ترموالکتریکی بالایی از خود نشان می دهد [۲ و ۱]. رسانندگی گرمایی ذاتی پایین این دستگاه برای تولید مولدهای ترموالکتریک با کارایی بالا بسیار نویدبخش است. علاوه بر این، تغییر بسیار شدید رسانندگی این آلیاژ طی گذار فاز از ساختار آمورف به ساختار بلوری حاکی از قابلیت بالای کاربردی آن در حافظه های تغییر فاز<sup>۱</sup> است [۳]. امید می رود که ساختارهای نوین ترموالکتریک

۱. Phase change memory

در نظر گرفتن چینش‌های مختلف اتمی منجر به شکل‌گیری چهار ساختار شده است که عبارت‌اند از؛ چهارگوشی ساده با ۴ اتم در یاخته واحد (گروه فضایی  $P4/mmm$ )، سه‌گوشی  $R$  با ۴ اتم در یاخته واحد (گروه فضایی  $R3m$ )، مکعبی مرکز سطحی با ۱۶ اتم در یاخته واحد (گروه فضایی  $Fd\bar{3}m$ ) و چهارگوشی مرکز حجمی با ۸ اتم در یاخته واحد (گروه فضایی  $I4_1/amd$ ). نتایج به دست آمده حاکی از آن است که برای بلور  $AgSbSe_2$  ساختار سه‌گوشی  $R$  ( $R3m$ ) دارای کمترین انرژی در بین چهار ساختار است. البته اختلاف انرژی بین ساختار سه‌گوشی  $R$  و مکعبی مرکز سطحی بسیار اندک و در حدود  $1.6 \text{ meV/f.u.}$  است ( $f.u. \equiv \text{formula unit}$ )، که این اختلاف انرژی ناچیز، ناشی از شباهت زیاد این دو ساختار است. در سال‌های ۲۰۱۲ و ۲۰۱۳، طی محاسبات ابتدا به ساکن دیگری، خواص ساختاری، الکترونی و مکانیکی این بلور در ساختار منظم  $Fm\bar{3}m$  (نمک طعام) مورد محاسبه قرار گرفت [۸ و ۹]. هرچند نتایج ساختاری به دست آمده سازگاری‌هایی را با نتایج تجربی نشان می‌دهند، رفتار فلزی مشاهده شده برای بلور  $AgSbSe_2$  در ساختار منظم  $Fm\bar{3}m$  کاملاً ناسازگار با نتایج تجربی است.

در کار حاضر، روی پنج ساختار منظم مطرح در مورد بلور  $AgSbSe_2$  متمرکز می‌شویم که با نام‌های تقارنی  $P4/mmm$ ،  $I4_1/amd$ ،  $Fd\bar{3}m$ ،  $R3m$  و  $Fm\bar{3}m$  شناخته می‌شوند. این پنج ساختار در این مقاله به ترتیب با نام‌های اختصاری  $P4m$ ،  $I4m$ ،  $Fdm$ ،  $R3m$  و  $Fmm$  شناخته می‌شوند. پس از بررسی خواص ساختاری این پنج دستگاه و مقایسه پایداری آنها، خواص ترموالکتریکی ساختارهای محتمل‌تر را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

## ۲. روش انجام محاسبات

محاسبات ساختاری و الکترونی، در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از کد Pwscf از بسته محاسباتی کوانتم اسپرسو انجام شده است [۱۰]. در این نرم‌افزار، از رهیافت شبه‌پتانسیل جهت توصیف برهم‌کنش الکترون-یون و همچنین

رسانندگی الکتریکی،  $\kappa_e$  و  $\kappa_{ph}$  به ترتیب رسانندگی گرمایی بخش الکترونی و فونونی، و  $T$  دمای کلونین می‌باشد. کمیت  $\alpha^2 \sigma$  عامل توان نیز نامیده می‌شود. واضح است که لازمه داشتن ضریب بهره بیشتر، افزایش عامل توان و کاهش رسانندگی گرمایی می‌باشد.

نظم اتم‌های  $Ag$  و  $Sb$  در بلور  $AgSbSe_2$  یکی از مسایل ساختاری مطرح در این ترکیب است. اندازه‌گیری‌های اولیه انجام گرفته مبتنی بر پراکندگی پرتوی ایکس و نوترون در سال‌های ۱۹۵۷ تا ۱۹۵۹ از بلور  $AgSbQ_2$  ( $Q = Te, Se, S$ )، نشان دادند که ساختار بلوری این ترکیب، از نوع ساختار مکعبی  $NaCl$  با گروه فضایی  $Fm\bar{3}m$  می‌باشد که در آن  $Ag$  و  $Sb$  به طور تصادفی مکان‌های  $Na$  و  $Cl$  را اشغال کرده‌اند [۵]. اما مشخص کردن دقیق مکان اتم‌های  $Ag$  و  $Sb$  به علت نزدیک بودن عامل ساختار اتم‌های  $Ag$  و  $Sb$  ( $f_{Ag} = 50.9$ ) و  $f_{Sb} = 47.2$ ) کار مشکلی بود. در سال ۲۰۰۹ میلادی، نمونه‌های تک بلوری و چندبلوری این ترکیب از مواد اولیه‌ای با خلوص ۹۹/۹۹ درصد ساخته شد و با استفاده از پراش پرتوی ایکس و نوترون مطالعات ساختاری دقیقی روی این دستگاه صورت گرفت [۶]. مباحث ارایه شده در این پژوهش نشان می‌دهند که ساختار پایدار بلور  $AgSbSe_2$  علاوه بر ساختار غیرمنظم نمک طعام ( $Fm\bar{3}m$ ) که در آن اتم‌های نقره و آنتیموان با احتمال یکسانی جایگاه‌های  $Na$  و  $Cl$  را اشغال کرده‌اند، می‌تواند یکی از چهار ساختار منظم زیر باشد: مکعبی مرکز سطحی با ۱۶ اتم در یاخته واحد (گروه فضایی  $Fd\bar{3}m$ )، سه‌گوشی  $R$  با ۴ اتم در یاخته واحد (گروه فضایی  $R3m$ )، چهارگوشی ساده با ۴ اتم در یاخته واحد (گروه فضایی  $P4/mmm$ )، چهارگوشی مرکز حجمی با ۸ اتم در یاخته واحد (گروه فضایی  $I4_1/amd$ ).

با استفاده از محاسبات مبتنی بر نظریه تابعی چگالی که با بهره‌گیری از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA-PBE)، در پایه امواج تخت و با استفاده از کد محاسباتی VASP انجام گرفته است، انرژی کل چینش‌های مختلف اتم‌های  $Ag$  و  $Sb$  در بلور  $AgSbSe_2$  با ساختار  $NaCl$  مورد محاسبه قرار گرفته است [۷].

جدول ۱. مدول حجمی و انرژی همدوسی محاسبه شده برای ساختارهای مختلف بلور AgSbSe<sub>2</sub>.

ساختار	انرژی همدوسی (eV)	مدول حجمی (GPa)
<i>R3m</i>	-۲,۷۲	۶۲,۳
<i>P4m</i>	-۲,۷۸	۶۲,۳
<i>Fdm</i>	-۲,۷۲	۶۱,۸
<i>I4m</i>	-۲,۷۶	۶۱,۳
<i>Fmm</i>	-۲,۵۱	۶۵,۷

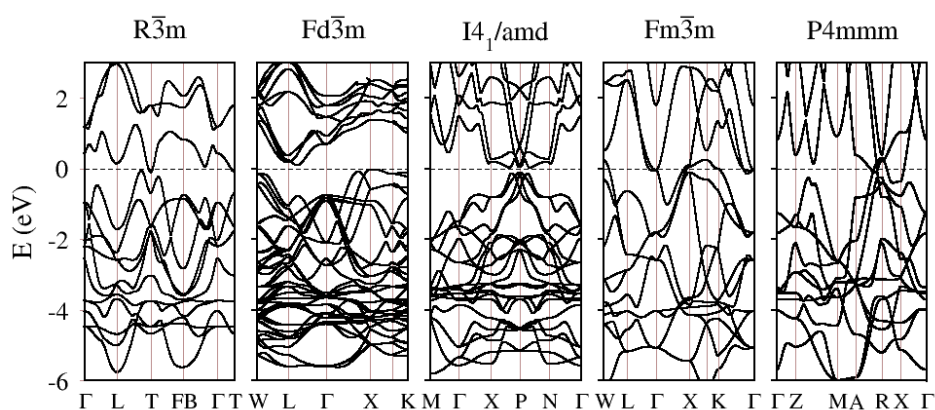
حسب توابع جایگزیده وانیر محاسبه می‌شود و سپس با استفاده از این نمایش، مشتقات نوارهای انرژی با دقت بالایی به دست می‌آیند [۱۴]. ما خواص تراپردی دستگاه‌های مورد بررسی را به هر دو روش محاسبه کردیم و رفتار سازگاری را مشاهده کردیم. در مقاله حاضر نتایج به دست آمده با کد بولتزترپ ارایه شده است.

### ۳. خواص ساختاری و الکترونی

به منظور یافتن خواص ساختاری بلور AgSbSe<sub>2</sub>، انرژی کل این دستگاه بر حسب تغییرات حجم در ساختارهای مختلف کمینه شد و با استفاده از نمودارهای انرژی-حجم به دست آمده، مقادیر انرژی همدوسی و مدول حجمی (به ترتیب به عنوان پارامترهایی از پایداری و سختی ترکیب) محاسبه و در جدول ۱ آورده شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که سخت‌ترین و نرم‌ترین پیوندها به ترتیب مربوط به ساختارهای *Fmm* و *I4m* می‌باشند. همچنین می‌بینیم که ساختارهای *R3m* و *Fdm* نسبت به ساختارهای دیگر پایدارتر هستند و اختلاف انرژی بسیار کمی با یکدیگر دارند؛ ساختار *R3m* حدود  $1/2 \text{ meV/f.u.}$  پایدارتر است که با محاسبات دیگران [۷] توافق خوبی دارد. با توجه به اختلاف انرژی بسیار ناچیز مشاهده شده، می‌توان پیش‌بینی کرد که این دو ساختار در طبیعت هم‌زیست هستند.

از امواج تخت برای بسط تابع موج و چگالی بار الکترونی استفاده می‌شود. از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) در رهیافت PBE [۱۱] برای تعیین تابعی تبادلی-همبستگی استفاده کردیم و صحت شبه پتانسیل‌های مورد استفاده را با تکرار بخشی از محاسبات با نرم‌افزار پتانسیل کامل و تمام الکترونی Wien2k که از روش امواج خطی به‌ساخته [۱۲] برای حل معادلات کوانتومی کُن-شم استفاده می‌کند، بررسی و تایید کردیم. پس از بهینه‌سازی پارامترهای مهم محاسباتی انرژی قطع  $60$  ریدبرگ و تعداد نقاط شبکه در منطقه اول بریلوئن برای محاسبات ساختار نواری برای ساختارهای *R3m*، *Fd3m*، *I4/amd* و *Fm3m* به ترتیب  $10 \times 10 \times 10$ ،  $8 \times 8 \times 8$ ،  $12 \times 12 \times 6$ ،  $12 \times 12 \times 8$  و  $9 \times 9 \times 9$  برای محاسبات تراپرد سه ساختار اول به ترتیب  $60 \times 60 \times 60$ ،  $50 \times 50 \times 50$ ،  $72 \times 72 \times 36$  به دست آمد.

خواص تراپردی دستگاه در رهیافت نیمه‌کلاسیک بولتزمن و تقریب زمان واهلش ثابت محاسبه شدند [۱۳]. در این رهیافت، پارامترهای تراپردی نظیر رسانندگی و ضریب سیبک، بر حسب مشتقات نوارهای انرژی بیان می‌شوند. مشتقات نوارهای انرژی به دو روش مختلف محاسبه شدند. در روش اول که در کد بولتزترپ به کار رفته است، از بسط فوریه نوارهای انرژی برای محاسبه دقیق مشتقات نواری استفاده می‌شود. در روش دوم، که مبنای کار کد وانیر  $90$  است، ابتدا نمایش ماتریس هامیلتونی بر



شکل ۱. نمودار ساختار نواری بلور  $\text{AgSbSe}_3$  در پنج ساختار مختلف بررسی شده، انرژی فرمی بر صفر منطبق شده است.

جدول ۲. اندازه گاف انرژی به دست آمده برای بلور  $\text{AgSbSe}_3$  در ساختار  $R3m$  به ازای مقادیر مختلف پارامتر هابارد  $U$ .

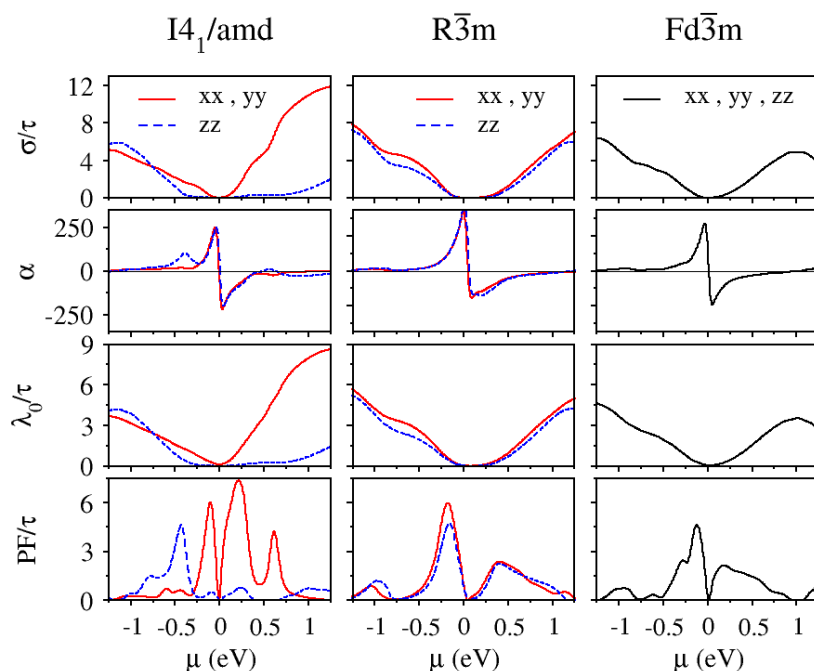
$U$ (eV)	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
گاف انرژی (eV)	-	۰٫۱۸	۰٫۳۷	۰٫۵۲	۰٫۶۱	۰٫۷۸	۰٫۸۵

است. با وجود این، با توجه به ضعف ذاتی تقریب‌های موضعی و نیمه موضعی تبدیلی-همبستگی در پیش‌بینی صحیح گاف نواری نیمه رساناها، نمی‌توان احتمال شکل‌گیری بلور  $\text{AgSbSe}_3$  را در ساختارهای  $R3m$  و  $I4m$  که در محاسبات ابتدا به ساکن شبه‌فلز هستند، کاملاً منتفی دانست. بنابراین بر آن شدیم تا یک گام فراتر نهاده و با اعمال تصحیح  $\text{GGA}+U$  رفتار شبه‌فلزی دستگاه  $R3m$  را تصحیح کنیم. در تقریب  $\text{GGA}+U$  الکترون‌های جایگزیده  $d$  و  $f$  به وسیله برهم‌کنش هابارد و الکترون‌های غیر جایگزیده  $p$  و  $s$  با استفاده از  $\text{GGA}$  محاسبه می‌شوند [۱۶]. در بلور مورد نظر، اتم‌های نقره و آنتیموان دارای اربیتال  $d$  هستند، اما از آنجایی که اتم نقره از یکی از عناصر واسطه می‌باشد، بنابراین اربیتال  $d$  فعال‌تری نسبت به آنتیموان دارد. به همین دلیل ضریب هابارد  $U$  را روی اربیتال  $d$  اتم نقره اعمال کردیم. پس از اعمال تصحیح هابارد با مقادیر مختلف  $U$  مشاهده شد که در صورت استفاده از مقادیر بزرگ ضریب هابارد، امکان ایجاد گاف نواری حدود  $0.1 \text{ eV}$  در این دستگاه وجود دارد (جدول ۲). اما با توجه به این که مقدار  $U$  مورد نیاز برای تصحیح گاف انرژی، بیش از اندازه بزرگ و غیر واقعی به

دلیل این همزیستی، شباهت بسیار زیاد آرایش اتم‌ها در ساختارهای  $R3m$  و  $Fdm$  است.

نمودار ساختار نواری دستگاه‌های مختلف در مسیرهای پرتقارن منطقه اول بریلوئن مربوطه در شکل ۱ رسم شده است. مشاهده می‌کنیم که در ساختارهای  $P4m$  و  $Fmm$  نوارهای رسانش و ظرفیت کاملاً در هم تداخل کرده‌اند و رفتاری کاملاً فلزی را برای این دستگاه‌ها به وجود آورده‌اند، در حالی که در ساختارهای  $Fdm$ ،  $R3m$  و  $I4m$  نوارهای ظرفیت و رسانش مجزا از یکدیگر هستند. این امر منجر به بروز رفتار شبه فلزی در ساختارهای  $R3m$  و  $I4m$  و رفتار نیم‌رسانایی با گاف انرژی غیرمستقیم و کوچک حدود  $0.13 \text{ eV}$  برای دستگاه  $Fdm$  شده است. همچنین برای این دستگاه ( $Fdm$ ) نوار ظرفیت دارای چند قله پهن در سطح فرمی است که یک ضریب سبیک بزرگ مثبت را پیش‌بینی می‌کند [۷].

بررسی و تحلیل وابستگی دمایی هدایت الکتریکی، گاف انرژی حدود  $0.1 \text{ eV}$  را برای بلور  $\text{AgSbSe}_3$  پیش‌بینی می‌کند [۱۵]. بنابراین، به نظر می‌رسد که ساختار الکترونی دستگاه  $Fdm$  سازگارتر با مشاهدات آزمایشگاهی در مورد این بلور



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) مؤلفه‌های قطری رسانندگی الکتریکی ( $10^{20}/\text{m}^3\text{s}$ )، ضریب سبیک ( $\text{V/K}$ )، سهم الکترونی رسانندگی گرمایی ( $10^{15}\text{W/mKs}$ ) و عامل توان PF ( $10^{11}\text{W/mK}^2\text{s}$ ) بر حسب پتانسیل شیمیایی در دمای  $300$  کلوین و گاف  $0.1\text{ eV}$  در ساختارهای  $R3m$ ،  $Fdm$  و  $I4m$ . به جز ضریب سبیک، بقیه پارامترها بر حسب زمان واهلش بیان شده‌اند.

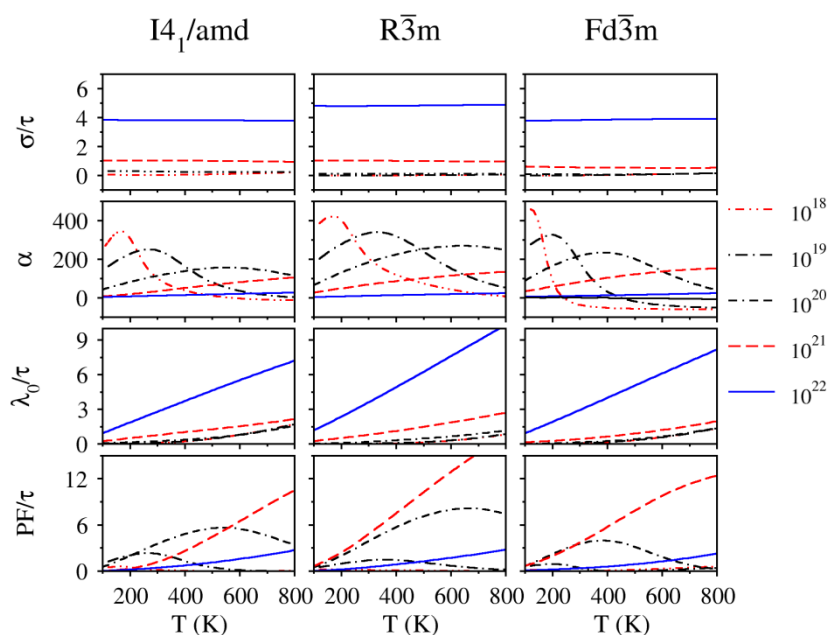
ادامه خواهیم دید، این تصحیح بسیار ساده منجر به تولید خواص تراپردی مفید و قابل قبولی برای بلور  $\text{AgSbSe}_2$  خواهد شد.

نمودار مؤلفه‌های قطری تانسور رسانندگی الکتریکی، سهم الکترونی رسانندگی گرمایی، عامل توان و ضریب سبیک بر حسب پتانسیل شیمیایی در دمای  $300$  کلوین و گاف  $0.1\text{ eV}$  برای سه ساختار ذکر شده، در شکل ۲ رسم شده است. پتانسیل شیمیایی در واقع همان انرژی فرمی دستگاه است و تغییرات آن معادل تغییر انرژی فرمی دستگاه بدون تغییر منحنی چگالی حالات و ساختار نواری آن است. بیشینه ضریب سبیک برای ساختارهای  $R3m$ ،  $Fdm$  و  $I4m$  به ترتیب برابر  $272$ ،  $253$  و  $245$  میکروولت بر کلوین است که این مقدار برای ساختار  $R3m$  با نتایج تجربی سازگاری خوبی دارد [۱۵]. بیشینه عامل توان به زمان واهلش برای دو ساختار  $R3m$  و  $Fdm$  به ترتیب برابر با  $5.51 \times 10^{11}\text{ W/(mK}^2\text{s)}$  و  $4.62 \times 10^{11}\text{ W/(mK}^2\text{s)}$  است که در زیر تراز فرمی رخ می‌دهد، اما برای ساختار  $I4m$  این مقدار برابر با  $5.79 \times 10^{11}\text{ W/(mK}^2\text{s)}$  است و در بالای تراز فرمی قرار دارد.

نظر می‌رسد و از طرفی محاسبات اولیه ما نشان می‌دهند که خواص تراپردی محاسبه شده با تصحیح  $\text{GGA+U}$  سازگاری ضعیفی با نتایج آزمایشگاهی دارند، تصمیم گرفتیم که مشکل گاف انرژی را با استفاده از عملگر قیچی تصحیح کنیم. در این روش، نوارهای رسانش نسبت به نوارهای ظرفیت به صورت صلبی جابه‌جا می‌شوند تا گاف انرژی مورد نظر تامین شود.

#### ۴. خواص ترموالکتریکی

به منظور تولید نتایج قابل مقایسه با یکدیگر و سازگار با نتایج تجربی، با استفاده از عملگر قیچی گاف انرژی تجربی  $0.1\text{ eV}$  را به ساختارهای  $R3m$ ،  $Fdm$  و  $I4m$  اعمال کردیم و سپس خواص تراپردی این دستگاه‌ها را به تفصیل بررسی کردیم. علت انتخاب این سه ساختار این است که ضمن این که از بقیه ساختارها پایدارتر هستند، همان گونه که توضیح داده شد، نوارهای رسانش و ظرفیت کاملاً مجزا از یکدیگر دارند (شکل ۱) و بنابراین با اعمال عملگر قیچی، به راحتی می‌توان رفتار نیم‌رسانایی را در این دستگاه‌ها به وجود آورد. همان طور که در

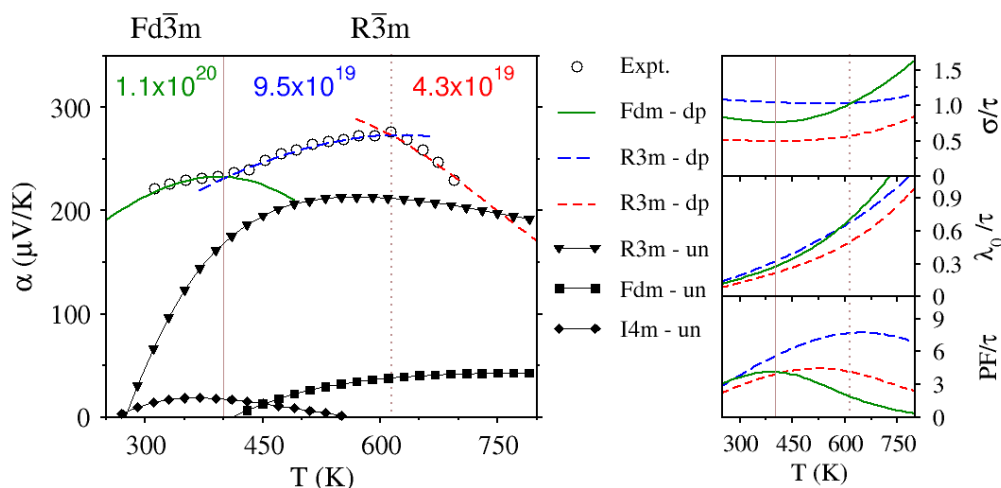


**شکل ۳.** (رنگی در نسخه الکترونیکی) مؤلفه‌های قطری رسانندگی الکتریکی ( $10^{20} \text{ m/s}$ )، ضریب سیبک (V/K)، سهم الکترونی رسانندگی گرمایی (رنگی در نسخه الکترونیکی) و عامل توان  $PF$  ( $10^{11} \text{ W/mK}^2 \text{ s}$ ) بر حسب دما برای نمونه آلیبده بلور  $\text{AgSbSe}_3$  با گاف ۰٫۱ eV در ساختارهای  $R\bar{3}m$ ،  $Fdm$  و  $I4_1$ . به جز ضریب سیبک، بقیه پارامترها بر حسب زمان واهلش بیان شده‌اند. مقادیر آلیش که در سمت راست شکل درج شده‌اند، بر حسب الکترون بر سانتی‌متر مکعب است.

به منظور مقایسه نتایج حاصل از محاسبات ترابرد با نتایج تجربی گزارش شده، نمودار ضریب سیبک در گاف ۰٫۱ الکترون ولت برای نمونه بدون آلیش بلور  $\text{AgSbSe}_3$  در بخش چپ شکل ۴ رسم شده است. مشاهده می‌شود که نتایج تجربی اختلاف زیادی با محاسبات انجام گرفته دارند. یکی از علل این اختلاف می‌تواند اختلاف آلیش حقیقی نمونه آزمایشگاهی با مقادیر گزارش شده برای گاف و آلیش باشد. بنابراین خواص ترابرد به ازای آلیش‌های مختلف در ساختارهای مورد نظر محاسبه گردید تا بهترین انطباق را با نتایج تجربی بیابیم. پس از جستجوی فراوان بهترین انطباق بر داده‌های تجربی به شرح زیر به دست آمد (شکل ۴). در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۴۰۰ کلونین ضریب سیبک محاسبه شده مربوط به ساختار  $Fdm$  با گاف ۰٫۱ الکترون ولت و آلیش حدود  $1 \times 10^{20} \text{ e/cm}^3$  بر نتایج تجربی منطبق است، در حالی که در محدوده دمایی بالاتر از ۴۰۰ کلونین ضریب سیبک ساختار  $R\bar{3}m$  در دو آلیش مختلف و گاف ۰٫۱ الکترون ولت با نتایج

بنابراین در دو ساختار اول برای رسیدن به این مقدار بیشینه باید آلیش حفره‌گونه و در ساختار سوم آلیش الکترون‌گونه اعمال کنیم.

نمودار تغییرات ضریب سیبک و رسانندگی الکتریکی، سهم الکترونی رسانندگی گرمایی و عامل توان بر حسب دما به ازای مقادیر مختلف آلیش در گاف ۰٫۱ eV برای سه ساختار انتخاب شده، در شکل ۳ رسم شده است. برای اعمال آلیش مورد نظر به دستگاه، انرژی فرمی را به مقدار مناسب روی منحنی چگالی حالات جابه‌جا می‌کردیم. در هر سه ساختار با افزایش میزان آلیش، رسانندگی الکتریکی و سهم الکترونی رسانندگی گرمایی افزایش می‌یابد که ناشی از افزایش تعداد حامل‌ها قلمداد می‌شود. همچنین بیشینه نمودار ضریب سیبک بر حسب دما با افزایش آلیش به سمت دماهای بالاتر سوق می‌یابد و مقدار آن کاهش پیدا می‌کند. بزرگ‌ترین ضریب سیبک در ساختار  $Fdm$  و آلیش  $10^{18} \text{ e/cm}^3$  دیده می‌شود، که مقدار آن  $460 \mu\text{V/K}$  است.



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چپ: نمودار ضریب سیبک محاسبه شده برای نمونه‌های غیرآلییده (un، نمادهای توپر) و آلییده (dp، خطوط رنگی) بلور  $AgSbSe_2$  با گاف ۰٫۱ eV در ساختارهای  $Fdm$ ،  $R\bar{3}m$  و  $I4m$  مقادیر آلیش در داخل شکل با رنگ متناظر نوشته شده است. داده‌های تجربی از مرجع [۶] اخذ شده‌اند. راست: رسانندگی الکتریکی ( $10^{19}/m s$ )، سهم الکترونی رسانندگی گرمایی ( $10^{15} W/mKs$ ) و عامل توان  $PF$  ( $10^{11} W/mK^2s$ ) بر حسب دما برای نمونه‌های آلییده مشخص شده در شکل چپ.

عامل توان برای نمونه‌های آلییده منطبق شده بر داده‌های تجربی در بخش راست شکل ۴ نشان داده شده‌اند. بیشترین عامل توان  $1.1 \times 10^{20} W/mK^2$  و در دمای ۶۰۰ کلونین است که متناظر با ضریب سیبک  $270 \mu V/K$  و  $1.03 \times 10^{19} \tau \Omega/m$  می‌باشد. از انطباق رسانندگی الکتریکی به دست آمده با مقدار تجربی آن مقدار تقریبی زمان واهلش از مرتبه  $10^{-16}$  ثانیه به دست می‌آید.

## ۵. نتیجه‌گیری

با استفاده از محاسبات ساختار الکترونی در رهیافت شبه‌پتانسیل پنج ساختار محتمل بلور  $AgSbSe_2$  را بررسی کردیم و پس از مقایسه کمینه انرژی و ساختار نواری این پنج دستگاه، ساختارهای مکعبی  $Fd\bar{3}m$ ، سه گوشه  $R\bar{3}m$  و چهارگوشی  $I4m$  را برای محاسبه پارامترهای نیمه‌کلاسیکی ترابرد انتخاب کردیم. استدلال کردیم که به منظور تصحیح ضعف تقریب‌های مرسوم تبدلی-همبستگی در پیش‌بینی صحیح گاف انرژی باریک این بلور، استفاده از تقریب  $GGA+U$  چندان صحیح به نظر نمی‌رسد و از این رو از عملگر فیچی برای اعمال گاف نواری اندازه‌گیری شده استفاده کردیم. سپس

تجربی هم‌خوانی دارد. در محدوده ۴۰۰ تا ۶۰۰ کلونین و ۶۰۰ تا ۷۰۰ کلونین آلیش مورد نیاز برای بازتولید داده‌های تجربی به ترتیب  $0.9 \times 10^{20} e/cm^3$  و  $0.43 \times 10^{20} e/cm^3$  می‌باشد.

به این ترتیب می‌توان پیش‌بینی نمود که در بلور  $AgSbSe_2$  در دمای ۴۰۰ کلونین یک گذار فاز از ساختار  $Fdm$  به ساختار  $R\bar{3}m$  اتفاق می‌افتد که با توجه به انرژی تشکیل بسیار نزدیک این دو ساختار وقوع چنین گذاری دور از ذهن نیست. پس از این گذار، بلور در ساختار  $R\bar{3}m$  باقی می‌ماند. مقدار آلیش در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۶۰۰ کلونین تقریباً ثابت است، اما به تدریج با افزایش دما و نزدیک شدن به نقطه ذوب بلور، اثر رسانندگی دو قطبی اتفاق می‌افتد [۱۷]. در این صورت علاوه بر حفره‌ها، الکترون‌ها نیز در فرایند ترابرد شرکت دارند و ولتاژ سیبک تولید شده توسط حفره‌ها و الکترون‌ها یکدیگر را تضعیف می‌کنند. بنابراین میزان آلیش مؤثر بلور کاهش یافته و بخش سوم نمودار تجربی در آلیش کمتری بر نمودارهای محاسبه شده منطبق می‌گردد. ذکر این نکته ضروری است که داده‌های مقاله حاضر برای اثبات گذار فاز پیش‌بینی شده کافی نیست و اثبات این پدیده نیاز به بررسی‌های عمیق‌تری دارد. نمودارهای رسانندگی الکتریکی، رسانندگی گرمایی الکترونی و

می‌کند، هرچند اثبات این پدیده به محاسبات پیچیده‌تری نیاز دارد. با افزایش دما و نزدیک شدن به دمای ذوب بلور، اثر رسانندگی دو قطبی منجر به کاهش ضریب سیبک و آرایش موثر بلور در محدوده دمایی ۶۰۰ تا ۷۰۰ کلوین می‌شود. عامل توان در دمای ۶۰۰ کلوین به مقدار بیشینه  $\tau W/K m$   $7.72 \times 10^{11}$  می‌رسد و مقدار تقریبی زمان واهلش از مرتبه  $10^{-16}$  ثانیه می‌باشد.

ضرایب ترابرد سه ساختار منتخب را در گاف تجربی  $eV$  ۰٫۱ و به ازای مقادیر مختلف آرایش بر حسب پتانسیل شیمیایی و دما محاسبه کردیم. بیشینه ضریب سیبک برای ساختارهای  $R\bar{3}m$ ،  $Fdm$  و  $I4m$  به ترتیب برابر ۳۵۳، ۲۷۲ و ۲۴۵ میکروولت بر کلوین است. مقایسه ضریب سیبک محاسبه شده بر حسب دما با داده‌های همتای تجربی، احتمال رخ دادن یک گذار فاز ساختاری از  $Fd\bar{3}m$  به  $R\bar{3}m$  را در دمای ۴۰۰ کلوین، مطرح

## مراجع

1. D T Morelli, V Jovicic, and J P Heremans, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2007) 035901.
2. M D Nielsen, V Ozolins, and J P Heremans, *Energy & Environmental Science* **6** (2013) 570.
3. K Wang *et al.*, *Appl Phys A* **81** (2005) 1601.
4. J R Sootsman, D Y Chung, and M G Kanatzidis, *Angewandte Chemie International Edition* **48** (2009) 8616.
5. S Geller and J Wernick, *Acta Crystallographica* **12** (1959) 46.
6. K Wojciechowski *et al.*, *Journal of Electronic Materials* **39** (2010) 2053.
7. K Hoang, S D Mahanti, J R Salvador, and M G Kanatzidis, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 156403.
8. S Berri, D Maouche, and Y Medkour, *Physica B: Condens. Matter* **407** (2012) 3320.
9. S N Guin, *et al.*, *Energy & Environmental Science* **6** (2013) 2603.
10. P Giannozzi, *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **21** (2009) 395502.
11. J P Perdew, K Burke, and M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
12. K Schwarz, P Blaha, and G K H Madsen, *Computer Physics Commun.* **147** (2002) 71
13. G K H Madsen, D J Singh, *Computer Physics Commun.* **175** (2006) 67.
14. A A Mostofi, J R Yates, Y S Lee, I Souza, D Vanderbilt, and N Marzari, *Computer Physics Commun.* **178** (2008) 685.
15. K Wojciechowski and M Schmidt, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 184202.
16. VI Anisimov, F Aryasetiawan, and A Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 767.
17. A Abdelghany *et al.*, *Materials Chemistry and Physics* **44** (1996) 277.