

محاسبه کوانتومی خواص ساختاری، الکترونی و ترموالکتریکی بلور AgSbSe_2

مرضیه سلیمی^۱، شیما شریفی^۱ و سیدجواد هاشمی فر^{۱،۲}

۱. دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

۲. پژوهشکده نانو فناوری 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، α ضریب سیبک، σ

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^۱ است [۳]. امید می رود که ساختارهای نوین ترموالکتریک

۱. Phase change memory

رسانندگی الکتریکی، K_e و K_{ph} به ترتیب رسانندگی گرمایی بخش الکترونی و فونونی، و T دمای کلون 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 $AgSbSe_7$ 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 $AgSbQ_7$ ($Q = Te, Se, S$)، 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 $AgSbSe_7$ 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 $R\bar{3}m$)، چهارگوشی ساده با ۴ اتم در یاخته واحد (گروه فضایی $P\bar{4}/mmm$)، چهارگوشی مرکز حجمی با ۸ اتم در یاخته واحد (گروه فضایی $I\bar{4}_1/amd$).

با استفاده از محاسبات مبتنی بر نظریه تابعی چگالی که با بهره‌گیری از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA-PBE)، در پایه موج تخت و با استفاده از کد محاسباتی VASP انجام گرفته است، انرژی کل چینش‌های مختلف اتم‌های Ag و Sb در بلور $AgSbSe_7$ با ساختار NaCl مورد محاسبه قرار گرفته است [۷].

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 $P\bar{4}/mmm$)، سه‌گوشی R با ۴ اتم در یاخته واحد (گروه فضایی $R\bar{3}m$)، 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 $I\bar{4}_1/amd$). نتایج به دست آمده حاکی از آن است که برای بلور $AgSbSe_2$ ساختار سه‌گوشی $R\bar{3}m$ دارای کمترین انرژی در بین چهار ساختار است. البته اختلاف انرژی بین ساختار سه‌گوشی R و مکعبی مرکز سطحی بسیار اندک و در حدود ۱/۶ meV/f.u. است (f.u. $\equiv$ 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 $AgSbSe_7$ در ساختار منظم $Fm\bar{3}m$ کاملاً ناسازگار با نتایج تجربی است.

در کار حاضر، روی پنج ساختار منظم مطرح در مورد بلور $AgSbSe_7$ متمرکز می‌شویم که با نام‌های تقارنی $P\bar{4}/mmm$ ، $I\bar{4}_1/amd$ ، $Fd\bar{3}m$ ، $R\bar{3}m$ و $Fm\bar{3}m$ شناخته می‌شوند. این پنج ساختار در این مقاله به ترتیب با نام‌های اختصاری $P\bar{4}m$ ، $I\bar{4}m$ ، Fdm ، $R\bar{3}m$ 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

جدول ۱. مدول حجمی و انرژی همدوسی محاسبه شده برای ساختارهای مختلف بلور AgSbSe_2 .

ساختار	انرژی همدوسی (eV)	مدول حجمی (GPa)
$R\bar{3}m$	-۲٫۷۲	۶۲٫۳
$P\bar{6}m$	-۲٫۷۸	۶۲٫۳
Fdm	-۲٫۷۲	۶۱٫۸
$I\bar{4}m$	-۲٫۷۶	۶۱٫۳
Fmm	-۲٫۵۱	۶۵٫۷

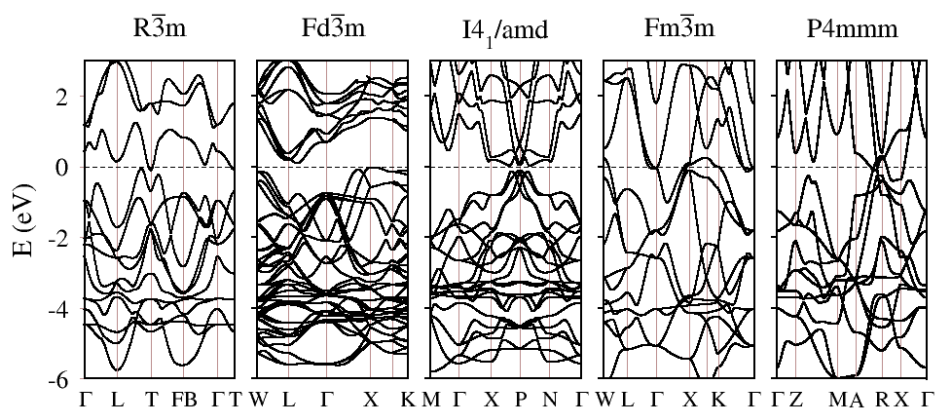
حسب توابع جایگزیده وانیر محاسبه می‌شود و سپس با استفاده از این نمایش، مشتقات نوارهای انرژی با دقت بالایی به دست می‌آیند [۱۴]. ما خواص تراپردی دستگاه‌های مورد بررسی را به هر دو روش محاسبه کردیم و رفتار سازگاری را مشاهده کردیم. در مقاله حاضر نتایج به دست آمده با کد بولتزترپ ارایه شده است.

۳. خواص ساختاری و الکترونی

به منظور یافتن خواص ساختاری بلور AgSbSe_2 ، 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 $I\bar{4}m$ می‌باشند. همچنین می‌بینیم که ساختارهای $R\bar{3}m$ و Fdm نسبت به ساختارهای دیگر پایدارتر هستند و اختلاف انرژی بسیار کمی با یکدیگر دارند؛ ساختار $R\bar{3}m$ 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 $R\bar{3}m$ ، $Fd\bar{3}m$ ، $I\bar{4}/amd$ و $P\bar{6}/mmm$ 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 AgSbSe در پنج ساختار مختلف بررسی شده، انرژی فرمی بر صفر منطبق شده است.

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

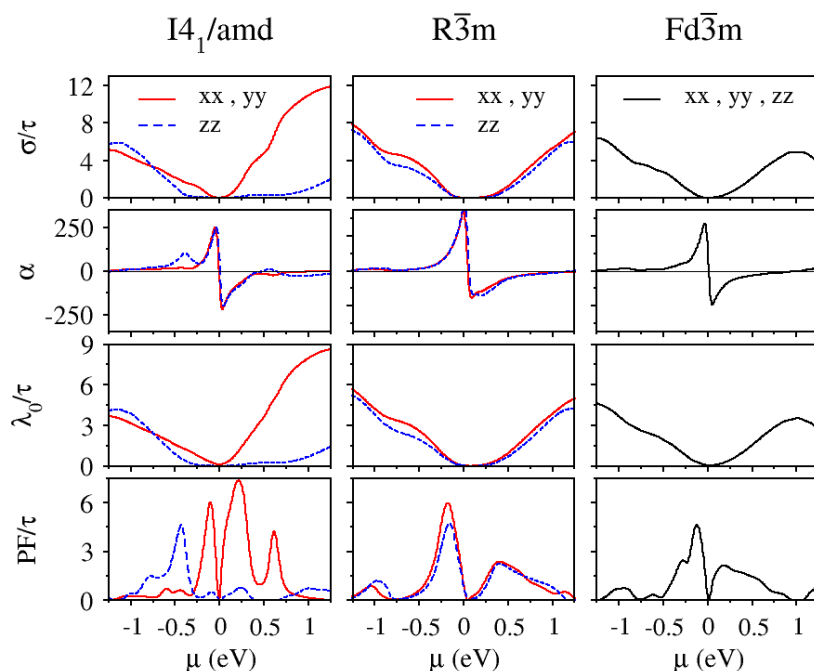
U (eV)	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
گاف انرژی (eV)	-	۰٫۱۸	۰٫۳۷	۰٫۵۲	۰٫۶۱	۰٫۷۸	۰٫۸۵

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 AgSbSe 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 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 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 eV برای دستگاه Fdm شده است. همچنین برای این دستگاه (Fdm) نوار ظرفیت دارای چند قله پهن در سطح فرمی است که یک ضریب سیبک بزرگ مثبت را پیش‌بینی می‌کند [۷].

بررسی و تحلیل وابستگی دمایی هدایت الکتریکی، گاف انرژی حدود 0.1 eV را برای بلور AgSbSe 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} m s)، ضریب سبیک (V/K)، سهم الکترونی رسانندگی گرمایی (10^{-15} 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 eV در ساختارهای $R3m$ ، Fdm و $I4m$. به جز ضریب سبیک، بقیه پارامترها بر حسب زمان واهلش بیان شده‌اند.

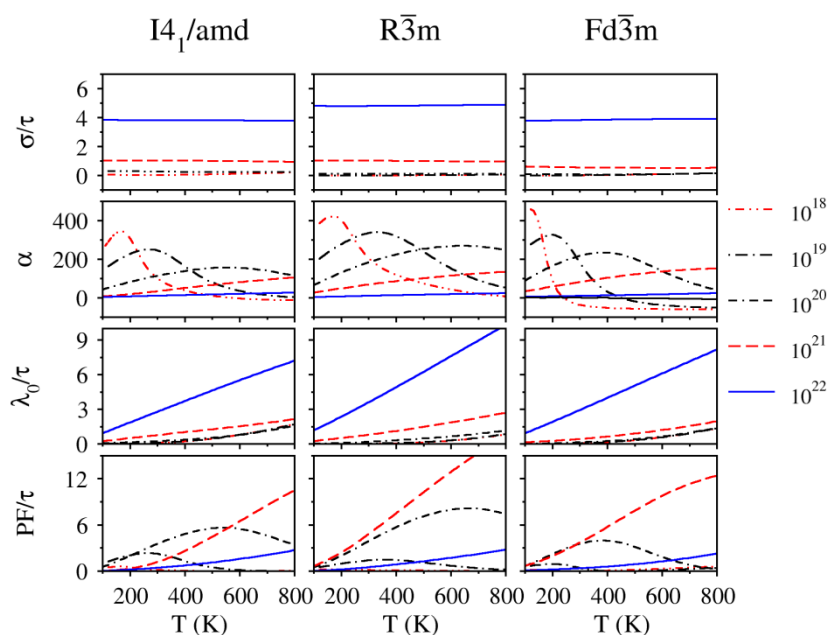
ادامه خواهیم دید، این تصحیح بسیار ساده منجر به تولید خواص تراپردی مفید و قابل قبولی برای بلور AgSbSe_2 خواهد شد.

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 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 ، 353 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 $5.79 \times 10^{-11} \text{ W/(mK}^2 \text{s)}$ 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 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 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

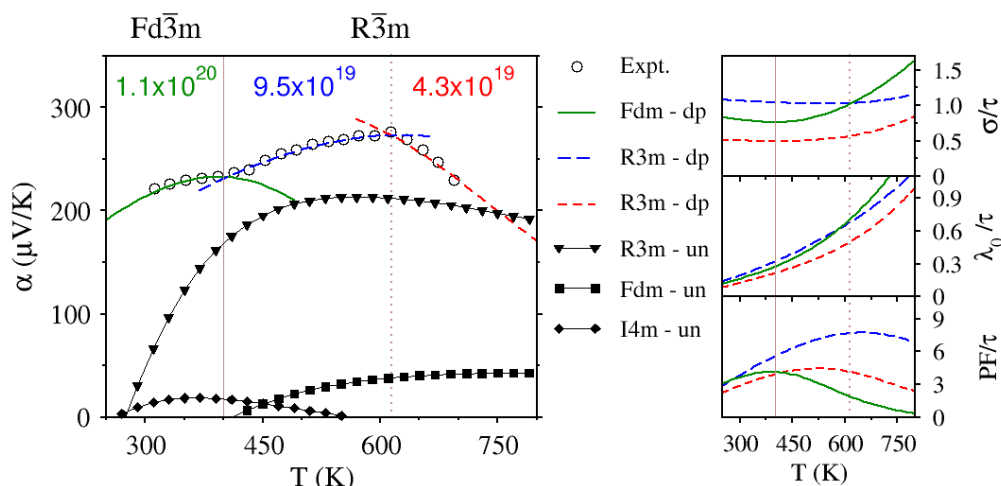


شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) مؤلفه‌های قطری رسانندگی الکتریکی (10^{20} m/s)، ضریب سیبک (V/K)، سهم الکترونی رسانندگی گرمایی و عامل توان PF ($10^{11} \text{ W/mK}^2 \text{ s}$) بر حسب دما برای نمونه آلیایده بلور AgSbSe_3 با گاف ۰٫۱ eV در ساختارهای $R3m$ ، Fdm و $I4m$ به جز ضریب سیبک، بقیه پارامترها برحسب زمان واهلش بیان شده‌اند. مقادیر آرایش که در سمت راست شکل درج شده‌اند، برحسب 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 آرایش بلور 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 آرایش حقیقی نمونه آزمایشگاهی با مقادیر گزارش شده برای گاف و آرایش باشد. بنابراین خواص ترابرد به ازای آرایش‌های 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 آرایش 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 $R3m$ در دو آرایش مختلف و گاف ۰٫۱ الکترون ولت با نتایج

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

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



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چپ: نمودار ضریب سبیک محاسبه شده برای نمونه‌های غیرآلیایده (un، نمادهای توپر) و آلیایده (dp، خطوط رنگی) بلور AgSbSe_2 با گاف ۰٫۱ eV در ساختارهای Fdm ، R3m و I4m مقادیر آلیایش در داخل شکل با رنگ متناظر نوشته شده است. داده‌های تجربی از مرجع [۶] اخذ شده‌اند. راست: رسانندگی الکتریکی ($10^{19}/\text{m}^3 \text{ s}$)، سهم الکترونی رسانندگی گرمایی (10^{15} W/mKs) و عامل توان PF (10^{11} W/mKs) بر حسب دما برای نمونه‌های آلیایده مشخص شده در شکل چپ.

عامل توان برای نمونه‌های آلیایده منطبق شده بر داده‌های تجربی در بخش راست شکل ۴ نشان داده شده‌اند. بیشترین عامل توان 10^{11} W/mK^2 و 7.72×10^{11} و در دمای ۶۰۰ کلین است که متناظر با ضریب سبیک $270 \mu\text{V/K}$ و $1.03 \times 10^{19} \Omega/\text{m}$ 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 $\text{Fd}\bar{3}m$ سه گوشه $R\bar{3}m$ و چهارگوشی $I4_1/amd$ را برای محاسبه پارامترهای نیمه‌کلاسیکی ترابرد انتخاب کردیم. استدلال کردیم که به منظور تصحیح ضعف تقریب‌های مرسوم تبدیلی-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 کلین و ۶۰۰ تا ۷۰۰ کلین آلیایش مورد نیاز برای بازتولید داده‌های تجربی به ترتیب $0.9 \times 10^{20} \text{ e/cm}^3$ و $0.43 \times 10^{20} \text{ e/cm}^3$ می‌باشد.

به این ترتیب می‌توان پیش‌بینی نمود که در بلور AgSbSe_2 در دمای ۴۰۰ کلین 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 آلیایش در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۶۰۰ کلین 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 سبیک تولید شده توسط حفره‌ها و الکترون‌ها یکدیگر را تضعیف می‌کنند. بنابراین میزان آلیایش مؤثر بلور کاهش یافته و بخش سوم نمودار تجربی در آلیایش 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 $\tau W/K^2 m$ 7.72×10^{-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

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.
1. D T Morelli, V Jovovic, 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.