

:

z.nourbakhsh@ph.iut.ac.ir :

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۹/۲۶؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۲/۴/۵)

۳۰Mev %  
a-Si

: نظریه تابعی چگالی، ساختارهای بی نظم، جایگزیدگی، سیلیکون، گاف انرژی، چگالی حالت‌ها.

(QC) در نانو بلورهای سیلیکون که در پوشش a-Si:H قرار گرفته‌اند، به صورت نظری پیش‌بینی شده و در آزمایش‌های تجربی دیده شده است [۲-۴]. به عبارتی پوشش a-Si:H می‌تواند مانند یک سد برای حاملین بار سیلیکون (حفره‌ها در نوار ظرفیت و الکترون‌ها در نوار رسانش) عمل کند، و تحرک حاملین بار را کاهش دهد، و بنابراین زمان لازم برای ذخیره حاملین بار قبل از واهلش و ایجاد گرما را فراهم کند. این خاصیت، این مواد را در رده نسل سوم سلول‌های خورشیدی [۱] (و همچنین نسل جدید حافظه‌های کامپیوتری [۵]) با قابلیت ساخت با کارایی بالا و هزینه کم قرار داده است.

با توجه به نیاز رو به رشد بشر به انرژی، و کافی نبودن و همچنین آلودگی‌های ناشی از سوخت‌های فسیلی یافتن منابع جدید انرژی از جمله مسائل مهم بشر در قرن حاضر است. خورشید از مهم‌ترین منابع انرژی پاک و تجدیدپذیر است که به سادگی در دسترس اکثر مردم جهان قرار دارد؛ بر این اساس مطالعه و بررسی سلول‌های خورشیدی مورد توجه فراوان است.

از آنجا که گاف انرژی در a-Si: H (ساختار بی نظم سیلیکون)، ۱٫۷-۱٫۹eV، بیش از c-Si (ساختار بلوری سیلیکون)، ۱٫۱eV، است [۱]؛ خاصیت مهم حصر کوانتومی<sup>۱</sup>

۱. quantum confinement

$$P_i^{(j)} = \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^L \sum_{l=1}^L a_{pq}^{*(j)} a_{il}^{(j)} S_{pq,il} \quad (1)$$

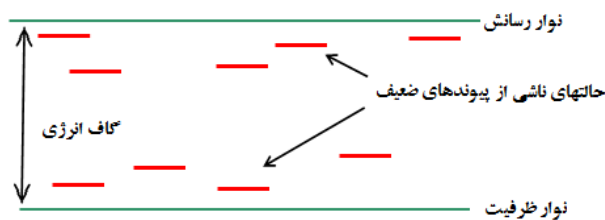
$$S_{pq,il} = \langle \phi_q(r - R_p) | \phi_l(r - R_i) \rangle$$

که ماتریس  $S$  برهم‌نهی پایه‌های تابع موج را نشان می‌دهد. رابطه (۱)، می‌تواند بیانی از میزان جایگزیدگی انرژی  $E_j$  در اتم  $i$  باشد، برای روشن شدن مطلب، این رابطه را در دو حد غیر جایگزیده و جایگزیده بررسی می‌کنیم. در حدی که تابع موج  $j$  به صورت یکنواخت در شبکه  $N$  اتمی توزیع شده است (کمترین جایگزیدگی)، این مقدار برابر با  $\frac{1}{N}$ ، و در حدی که تابع موج تنها روی یک اتم، اتم شماره  $k$  جایگزیده است (بیشترین جایگزیدگی)، این مقدار برابر با  $\delta_{i,k}^{(j)}$  است. بر این اساس آئن رابطه زیر را به عنوان معیاری از تعداد اتم‌هایی که انرژی  $E_j$  در آنها گسترده شده، معرفی کرد

$$N(E_j) = \left( \sum_{i=1}^N \left( P_i^{(j)} \right)^2 \right)^{-1} \quad (2)$$

شکل ۲،  $N(E)$  را برای ساختار ۱۰۰۰ اتمی a-Si در نزدیکی سطح فرمی و گاف انرژی نشان می‌دهد. تابع  $N(E)$  با عکس جایگزیدگی متناسب است، در حالت‌هایی با جایگزیدگی بیشتر،  $N(E)$  کوچک‌تر است. بنابراین شکل ۲ نشان دهنده جایگزیدگی بزرگ در اطراف حالت‌های HOMO<sup>۱</sup> (بالاترین اوربیتال پرشده) و LUMO<sup>۲</sup> (پایین‌ترین اوربیتال خالی) است. هدف ما از بین بردن حالت‌های جایگزیده ( $N(E)$  کوچک)، با حذف اتم‌هایی با پیوند ضعیف از ترکیب a-Si است.

گاف انرژی با معنا در ساختار بی‌نظم سیلیکون تنها در صورتی قابل مشاهده است که پراکندگی زاویه‌ای و فضایی اتم‌ها نسبت به ساختار منظم کوچک باشد. بر این اساس برای تولید حالت بی‌نظم، از مدل کامپیوتری WWW استفاده کردیم [۷]. در یافتن اتم‌های جایگزیده از رابطه (۱) استفاده شده است، و پس از حذف هر اتم Si، با توجه به همارایی چهارگانه در شبکه الماسی، ۴ اتم



شکل ۱. اثر پیوندهای ضعیف در کاهش گاف نواری در a-Si.

بررسی و مطالعه ساختار a-Si، به عنوان نقطه آغاز مطالعه نانوساختارهای nc-Si/a-Si : H که در آن نانوبلور سیلیکون در میان حالت بی‌نظم محصور شده، حائز اهمیت است؛ ضمن اینکه لایه‌های نازک a-Si در نسل دوم سلول‌های خورشیدی نیز مورد استفاده است. مقالات زیادی به این مطالعه پرداخته‌اند، در این مقاله بر پایه نظریه تابعی چگالی (DFT) با استفاده از بسته محاسباتی سیستا [۶] (Siesta) به بررسی اثر جایگزیدگی در کاهش گاف نواری و افزایش گاف با حذف اتم‌های جایگزیده می‌پردازیم.

به دلیل عدم وجود نظم بلندبرد بلوری در a-Si، گاف نواری انرژی در آن چندان خوش تعریف نیست؛ پیوندهای ضعیف بین اتم‌های Si موجب جایگزیده شدن الکترون‌های پیوندی در مکان اتم مربوطه می‌شوند. مطابق شکل ۱، این پیوندهای ضعیف منجر به ایجاد حالت‌هایی در دنباله نوار انرژی و کاهش گاف مؤثر در a-Si است. هدف ما یافتن اتم‌های سیلیکون با پیوند ضعیف (که عامل ایجاد حالت‌های جایگزیده‌اند)، حذف این اتم‌ها و اضافه کردن هیدروژن به منظور حذف پیوندهای آویزان است که در نهایت منجر به افزایش گاف انرژی و یافتن QC در اندازه‌های بزرگ‌تر است که نوید بخش ساخت سلول‌های خورشیدی با بازدهی بالاتر می‌باشد.

برای یافتن جایگزیدگی حالت‌های انرژی از رابطه‌ای که توسط آئن و همکاران به این منظور معرفی شده، استفاده کرده‌ایم [۴]. اگر بسط تابع موج کان-شم در دستگاه  $N$  اتمی، که هر اتم در مکان  $r = R_i$  قرار گرفته است، برحسب پایه‌های  $L$  بعدی،  $\phi_l(r)$  و در ویژه مقدار انرژی  $j$  به صورت زیر باشد:

$$\Psi^j(r) = \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^L a_{il}^{(j)} \phi_l(r - R_i).$$

احتمال یافتن الکترون در اتم شماره  $i$  با انرژی  $E_j$  برابر است با

۱. highest occupied molecular orbital.

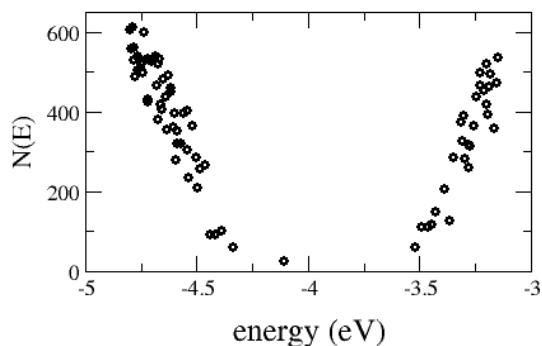
۲. lowest unoccupied molecular orbital.

اتم‌های هیدروژن نسبت به سیلیسیم، واهلش مکان اتم‌ها، تنها برای اتم‌های H اعمال شده است و مکان اتم‌های Si مانند حالت ۲ می‌باشد (به غیر از ۴ اتم Si حذف شده) در حالت (۲-b) واهلش برای تمامی اتم‌ها اعمال شده است. لازم به ذکر است تغلیظ بیش از ۸٪ تا ۱۰٪ سیلیکون با هیدروژن از لحاظ عملی امکان‌پذیر نمی‌باشد [۱۰].

در شکل ۳، گاف انرژی در نمودار (۱-a)، برابر با  $0.83 \text{ eV}$  است، پس از واهلش مکان اتم‌ها، گاف در نمودار (۱-b)، به  $0.71 \text{ eV}$  کاهش پیدا می‌کند. پس از حذف ۲٪ از اتم‌های جایگزیده و اضافه کردن اتم‌های H جهت اشباع پیوندهای آویزان، در نمودار (۲-a) که واهلش تنها برای اتم‌های H، انجام گرفته است، گاف انرژی برابر با  $0.86 \text{ eV}$  است؛ با واهلش مکان تمامی اتم‌ها (نمودار (۲-b)) این میزان به  $0.95 \text{ eV}$  افزایش می‌یابد. مقایسه گاف در نمودارهای (۲-a) و (۲-b)، و همچنین نمودارهای (۱-a) و (۱-b)، اهمیت واهلش مکان اتم‌های Si را نشان می‌دهد.

کمتر بودن گاف انرژی محاسبه شده از DFT نسبت به تجربه مشکل آشنای نظریه تابعی چگالی است؛ گاف به دست آمده در ساختارهای بی‌نظم به اندازه شبکه، روش ساخت، کیفیت و موارد دیگر نیز بستگی دارد کمیتی که اینجا برای ما مهم است، میزان افزایش گاف پس از حذف اتم‌های جایگزیده و اضافه کردن H است. این مقدار در شبکه ۲۰۰ اتمی a-Si برابر است با  $240 \text{ MeV}$  یا به عبارتی  $30 \text{ MeV}$  در ازای هر درصد هیدروژن اضافه شده، که تطابق بسیار خوبی با مقدار به دست آمده از نظریه تنگابست ( $34 \text{ MeV}$ ) [۴] دارد، اما مقدار تجربی این کمیت برابر با  $127 \text{ MeV}$  است [۸]. علت بیشتر بودن تغییرات گاف در نتایج نظری نسبت به داده‌های تجربی، بخت کمتر در یافتن مناسب‌ترین اتم‌های Si جهت حذف و نشان دادن هیدروژن در بهترین مکان‌ها در آزمایشگاه است، که با پیشرفت روش‌های ساخت ساختارهای بی‌نظم و هیدروژن‌دار کردن نمونه، امکان افزایش این مقدار در نتایج تجربی وجود دارد.

به منظور اطمینان از صحت نتایج در شبکه‌های

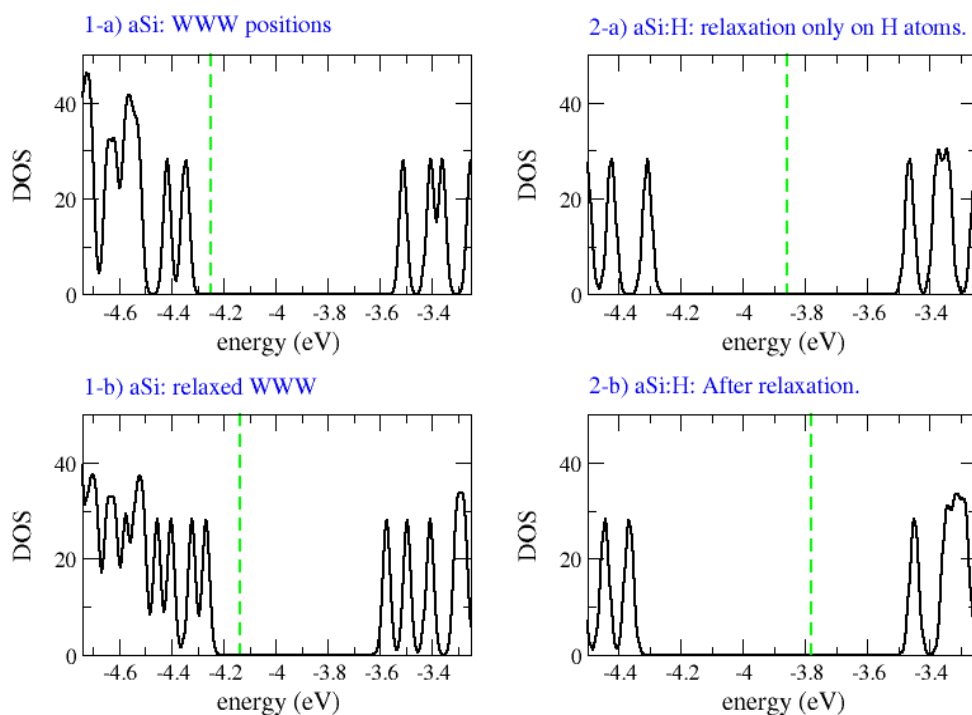


شکل ۲. جایگزینی حالت‌های انرژی طبق معیار آلن در نزدیکی سطح فرمی در ابریاخته a-Si ۱۰۰۰ اتمی.

H، در راستای پیوندهای آویزان اضافه می‌شود. این محاسبه پیشتر با استفاده از نظریه تنگابست<sup>۱</sup> انجام شده است [۲ و ۴]، اما کار حاضر از این لحاظ حائز اهمیت است که با توجه به کوتاه‌برد بودن نیروها در روش WWW، نیاز به حذف نیروهای بلندبرد بین اتمی (واهلش مکان اتم‌ها) موجود در ابریاخته داریم که کدهای کامپیوتری تحت DFT این امکان را برای ما فراهم می‌کنند. اما در کارهای انجام شده با نظریه تنگابست اتم‌های Si با پیوند ضعیف از ساختار WWW حذف می‌شوند و سپس پیوندهای آویزان شبکه با اتم‌های H که در راستای پیوندهای حذف شده و در فاصله تجربی  $1.53 \text{ \AA}$  قرار می‌گیرند، اشباع می‌شوند [۴]. با استفاده از DFT ما قادر به حذف نیروهای بین اتمی در ساختار a-Si هستیم و پس از این مرحله اقدام به حذف اتم‌ها با پیوند ضعیف از ساختار واهلیده a-Si و جایگزین کردن اتم‌های H و مجدداً یافتن حالت تعادل اتم‌ها (واهلش مکان اتم‌ها) می‌کنیم.

در شکل ۳، نمودار چگالی حالت‌ها برای ساختار ۲۰۰ اتمی a-Si، در چهار حالت آمده است: نمودارهای (۱-a) و (۱-b) به ترتیب چگالی حالت‌های ساختار a-Si قبل و بعد از واهلش مکان اتم‌ها را نشان می‌دهد. نمودارهای ۲، این ساختار را پس از حذف ۲٪ از اتم‌های Si با جایگزینی بیشینه (۴ اتم Si در شبکه ۲۰۰ اتمی) و اضافه کردن ۱۶ اتم هیدروژن (اعمال ۸٪ اتم H) نشان می‌دهد. در نمودار (۲-a) با توجه به سبک‌تر بودن

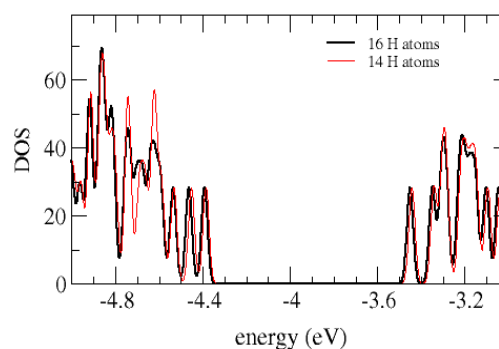
۱. Tight-binding



شکل ۳. اثر اضافه کردن هیدروژن و واهلش مکان اتم‌ها در باز کردن گاف انرژی. (۱-ا) و (۱-ب) قبل از افزودن هیدروژن، (۲-ا) و (۲-ب) پس از افزودن هیدروژن.

مسئله دیگری که از لحاظ تجربی نیز مورد توجه فراوان قرار گرفته است، امکان ایجاد مولکول  $H_2$  در نمونه است [۹]. در اینجا ما اثر ایجاد مولکول هیدروژن در حالتی که اتم‌های جایگزیده حذف شده  $Si$  با یکدیگر همسایه هستند را مورد بررسی قرار داده‌ایم. در این حالت با حذف ۲ اتم  $Si$  همسایه، تنها ۶ اتم هیدروژن جهت اشباع پیوندهای آویزان کافی است. در این حالت ما اثر اضافه کردن ۸ اتم  $H$ ، و ایجاد مولکول  $H_2$  در حفره ایجاد شده از حذف ۲ اتم  $Si$  را بررسی کردیم. همان طور که گاف انرژی نمایش داده شده در شکل ۴ نشان می‌دهد، ملاحظه می‌کنیم که مولکول  $H_2$  اثری در افزایش گاف انرژی یا تغییر ساختار الکترونی در نزدیکی سطح فرمی ندارد، و نگرانی از بابت اثر مولکول‌های هیدروژن در سیستم وجود ندارد.

در این مقاله با استفاده از نظریه تابعی چگالی به محاسبه و بررسی جایگزیدگی در نانوساختارهای بی‌نظم سیلیکون، با



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) اثر مولکول  $H_2$  در ساختار الکترونی در نزدیکی گاف انرژی و سطح فرمی: سیاه (قرمز) چگالی حالت‌ها با (بدون) حضور مولکول  $H_2$  در نمونه.

بزرگ‌تر، ما اقدام به محاسبه گاف انرژی در ساختار ۱۰۰۰ اتمی  $a-Si$  کردیم، پس از اعمال واهلش، گاف انرژی این سیستم برابر با  $0.59 \text{ eV}$  به دست آمد، و پس از حذف ۲٪ از اتم‌های جایگزیده و اعمال ۸٪ هیدروژن در شبکه، این گاف برابر با  $0.85 \text{ eV}$  حاصل شد، که افزایش  $32 \text{ MeV}$  را در ازای اضافه کردن هر درصد  $H$  نشان می‌دهد، که با مقدار نتیجه شده در شبکه ۲۰۰ اتمی سازگار است.

درافزایش گاف نشان داده شد. میزان افزایش گاف انرژی در ازای هر درصد هیدروژن اضافه شده  $\sim 30$  MeV است که با نتایج حاصله از سایر روش‌ها مطابقت دارد.

هدف افزایش گاف این ماده پرداختیم. با یافتن اتم‌ها با پیوند ضعیف و حذف این اتم‌ها از ماده موفق به افزایش گاف در این ساختار شدیم. در این بررسی اهمیت اعمال واهلش مکان اتم‌ها

7. F Wooten, K Winer, and D Weaire, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1392.
8. G Kaniadakis, "Properties of Amorphous Silicon," INSPEC, London (1989).
9. T Su *et al.*, *Journal of Non-Crystalline Solids* **266** (2000) 195.
10. M Stovola, "Hydrogenated Diffusion, and Solubility in c-Si", INSPEC, London (1999).

1. R A Street, "Hydrogenated Amorphous Silicon," Cambridge University Press (1991).
2. L Bagolini *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 176803.
3. A Kalkan *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 55.
4. G Allan *et al.*, *Phys. Rev. B* **57** (1997) 6933.
5. S Tiwari *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1377.
6. <http://icmab.cat/leem/siesta/>.