

بررسی نسبیتی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و فونونی ترکیب گالیم -

بیسموت در فازهای تحت فشار

حمدا... صالحی*، پیمان امیری، سیدمسعود علوی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

دریافت: 1396/05/24 ویرایش نهایی: 1398/01/28 پذیرش: 1398/04/05

چکیده

در کار حاضر، ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و فونونی ترکیب گالیم بیسموت در فازهای تحت فشار سزیم کلرید و سنگ‌نمکی بررسی شده‌اند. محاسبات ابتدا به‌ساکن در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با تکنیک شبه‌پتانسیل، با استفاده از بسته محاسباتی کوآنتوم اسپرسو انجام شده است. محاسبات به‌صورت نسبیتی همراه با برهم‌کنش اسپین-مدار صورت گرفته است. نتایج به‌دست آمده بیانگر این است که گالیم بیسموت در این فازها، فلز است و برهم‌کنش اسپین-مدار بر روی ترتیب پایداری و فشار گذار تأثیر می‌گذارد. در نهایت بررسی ویژگی‌های فونونی نشان می‌دهد که این ترکیب در فازهای تحت فشار مورد بررسی ناپایدار است.

کلیدواژه‌ها: گالیم بیسموت، محاسبات ابتدا به‌ساکن، جفت‌شدگی اسپین-مدار، فازهای تحت فشار

مقدمه

دیگر جمله $\bar{S}\bar{L}$ لحاظ شده است، جفت‌شدگی اسپین-مدار که طبق آن اندازه‌حرکت‌های زاویه‌ای مدار و اسپینی به‌طور مغناطیسی با یکدیگر جفت می‌شوند، از این حقیقت ناشی می‌شود که حرکت الکترون در مدارش میدان مغناطیسی ایجاد می‌کند، که این میدان مغناطیسی بر روی اندازه‌حرکت زاویه‌ای اسپینی اعمال می‌شود. نتایج حاصله از وارد کردن جمله $\bar{S}\bar{L}$ ، یکی تغییر در مقدار انرژی ترکیب و دیگری نمایش گاف نواری منفی در فاز پایداری می‌باشد. بنابراین اضافه نمودن بیسموت به نیم‌رساناهای III-V ماده جالب و جدیدی را که شامل ترکیبات نیم‌رسانا و شبه‌فلز هستند، حاصل می‌کند، و از این حیث از اهمیت زیادی در برنامه‌های کاربردی الکترونیکی و اپتیکی بسیاری از جمله لیزرها، سلول‌های خورشیدی، ترانزیستورها و وسایل بر پایه اسپین‌ترونیک برخوردار

فشار یک متغیر ترمودینامیکی مناسب برای آشکار نمودن ویژگی‌های مکانیکی بیشتر جامدات و آلیاژها می‌باشد. با اعمال فشار و به‌موجب آن تغییر ساختار، می‌توان به‌فازهایی با ویژگی‌های متفاوت نسبت به‌فاز پایدار دست یافت [1]. ترکیب گالیم بیسموت که متعلق به گروه III-V جدول تناوبی می‌باشد، در فشار معمولی در فاز مکعبی مرکزسطحی با پایه دو اتمی (بلندروی) متبلور می‌شود. ترکیب GaBi به‌علت وجود اربیتال 6s اتم بیسموت و در واقع سنگین بودن این اتم، دارای ویژگی‌هایی است که به‌میزان قابل توجهی نسبت به سایر نیم‌رساناهای III-V متفاوت می‌باشد و از خود ویژگی شبه‌فلزگونه‌ای را به‌نمایش می‌گذارد، لذا در انجام محاسبات، برهم‌کنش اسپین-مدار یا به‌عبارت

*نویسنده مسئول: salehi_h@scu.ac.ir

باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.

این مقاله تحت مجوز کپی‌رایت کامنز تخصصی 4.0 بین‌المللی می‌باشد.

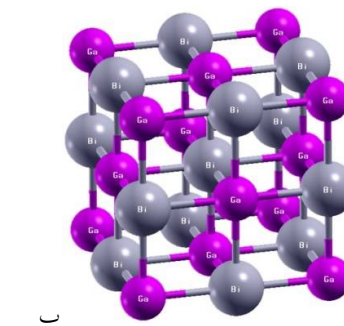
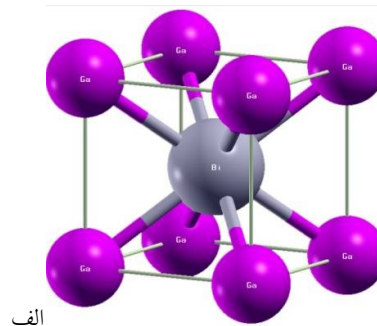


تراکم پذیری، ترتیب گذار، فشار گذار، ویژگی های الکترونی و در نهایت ویژگی های فونونی مورد بررسی قرار گرفته است. در بخش آخر نیز نتیجه گیری و مراجع آورده شده است. همچنین قابل بیان است که هیچ یک از خواص مورد بحث در فازهای ذکر شده، در مقاله ای آورده نشده اند.

روش انجام محاسبات

محاسبات با استفاده از نظریه تابعی چگالی و بسته محاسباتی کوآتوم اسپرسو صورت گرفته است. در این بسته محاسباتی معادلات تک ذره کوهن-شم به صورت خودسازگار و با استفاده از تکنیک شبه پتانسیل و بسط تابع موج الکترون های ظرفیت با کمک امواج تخت حل می گردد. همچنین برای تقریب زدن برهم کنش های همبستگی-تبادلی (به دلیل مطابقت خیلی خوب تقریب شیب تعمیم یافته در بررسی خواص ساختار پایدار این ترکیب با تجربه و سایر نتایج نظری) از روش GGA استفاده شده است. محاسبات در دمای صفر مطلق و تحت تقریب بورن-اپن هایمر و به روش نسبیتی کامل انجام گرفته است. در مورد سنگین بودن اتم بیسموت و لزوم بررسی خواص به صورت نسبیتی می توان این گونه عنوان کرد که اندرکنش اسپین مدار از جمله خواص نسبیتی است که دیراک نشان داد که اگر معادلات مکانیک کوانتومی بخواهند به طور نسبیتی ناوردا باشند، یک اندازه حرکت زاویه ای اضافی برای الکترون وجود خواهد داشت. بدیهی است که اندازه حرکت زاویه ای کل برابر با مجموع این دو اندازه حرکت (اندازه حرکت زاویه ای و مداری) است، که در حالت نسبیتی بایستی هر دوی آنها را در نظر گرفت. آثار نسبیتی در اجرام بالا نمود بیشتری دارند چرا که جرم و انرژی معادل یکدیگر می باشند و بنابراین جرم بالاتر معرف انرژی بالاتر است. بنابراین در ترکیب هایی مانند ترکیب گالیم بیسموت بهتر است که آثار نسبیتی

می باشد [1-4]. به همین دلیل محاسبات در فازهای تحت فشار (سزیم کلرید و سنگ نمکی) نیز به صورت نسبیتی کامل انجام گرفته است. با توجه به بررسی های انجام شده، اکثر ترکیبات III-V و به ویژه ترکیب گالیم آنتیموان (که نزدیک ترین ترکیب به ترکیب مورد نظر می باشد) در فاز سنگ نمکی مشاهده شده اند [5]. فاز مکعبی سزیم کلرید نیز که در مطالعات انجام شده توسط فرها و زائویی [1]، در فشاری پایین تر از فاز سنگ نمکی گذار به آن رخ می دهد، مورد بررسی قرار می گیرد.



شکل 1. ساختار بلوری ترکیب گالیم بیسموت در فاز الف: سزیم کلرید، ب: سنگ نمکی.

در ادامه در شکل 1، این ترکیب را در فازهای سزیم کلرید الف: و سنگ نمکی ب: نشان داده شده است. در بخش دوم، روش به کار رفته برای انجام محاسبات به صورت خلاصه توضیح داده شده است و مقادیر بهینه برای پارامترهای محاسباتی آورده شده است. در بخش سوم نیز محاسبات مربوط به پارامترهای ساختاری از جمله ثابت شبکه، مدول حجمی و

داده‌های موجود می‌باشد.

جدول 2. پارامترهای ساختاری محاسبه شده در کار حاضر.

| کمیت | سزیم کلرید | سنگ نمکی |
|-----------------------|------------|----------|
| a(Å) | 7,1423 | 11,4954 |
| V (Å ³) | 53,991 | 56,274 |
| B (Gpa) | 23,4 | 43,1 |
| B' | 4,38 | 3,77 |
| K (Gpa) ⁻¹ | 0,04 | 0,02 |

که شامل برهم‌کنش اسپین-مدار نیز می‌باشد لحاظ گردد. اربیتال‌های ظرفیت در این ترکیب برای اتم‌های Ga و Bi به ترتیب $(3d^{10} 4s^2 4p^1)$ و $(4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3)$ می‌باشند. در محاسبات انجام شده، مقادیر انرژی قطع برای بسط تابع موج و مش‌بندی یکنواخت نقاط K بهینه شده‌اند (جدول 1). مقادیر بهینه برای این کمیت‌ها مقادیری هستند که از این مقدار به بعد اختلاف انرژی بسیار ناچیز می‌شود و در واقع این‌گونه می‌توان بیان کرد که انرژی تقریباً ثابت می‌شود.

جدول 1. مقادیر بهینه شده انرژی جنبشی قطع و مش‌بندی نقاط k.

| سنگ نمکی | سزیم کلرید | کمیت |
|----------|------------|--------------------|
| 50 | 50 | انرژی قطع (ریدبرگ) |
| 47 | 20 | مش‌بندی نقاط K |

به دلیل عدم وجود دیگر نتایج تجربی و نظری، امکان مقایسه وجود ندارد.

ب: ترتیب پایداری

با بررسی نمودار انرژی به‌ازای هر جفت ذره برحسب حجم یاخته واحد، ترتیب پایداری ساختارهای مختلف ترکیب گالیم بیسموت (شکل 2)، تعیین می‌شود. برای محاسبه ترتیب پایداری، از دو روش استفاده شده است؛ با استفاده از تقریب شیب تعمیم‌یافته به‌روش غیرنسبیتی و به‌روش نسبیتی کامل، هدف از این کار، مقایسه نتایج و بررسی اثر برهم‌کنش اسپین-مدار بر روی ترتیب گذار است. با توجه به شکل 2 الف در مورد محاسبات غیرنسبیتی، ترتیب گذار برای ترکیب گالیم بیسموت به‌صورت زیر است:

سنگ‌نمکی → سزیم‌کلرید → بلندروی

که با نتایج فرهنگات و زاویوی [1] و مادوری و همکاران [3] که با استفاده از پتانسیل کامل انجام شده است مطابقت خوبی دارد. اما با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین-مدار (شکل 2 ب) این ترتیب به‌صورت زیر تغییر می‌کند.

نتایج

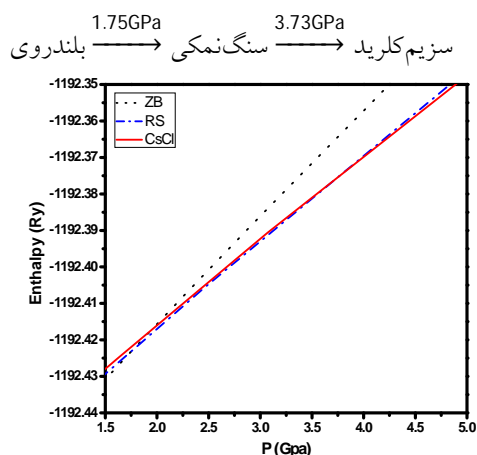
الف: پارامترهای ساختاری

یکی از پارامترهای مهم در شبیه‌سازی ساختار بلوری و بررسی خواص آن، ثابت شبکه است. در این تحقیق ثابت شبکه، حجم یاخته واحد، مدول حجمی -که انرژی لازم برای ایجاد یک تغییر شکل معین در بلور است- مشتق مدول حجمی نسبت به فشار و تراکم‌پذیری محاسبه شده و نتایج این محاسبات در جدول 2 آورده شده است. همچنین برای نمونه پارامترهای ساختاری در فاز پایدار آن در حالت بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین-مدار و با در نظر گرفتن این اثر در جدول 3 همراه با دیگر داده‌های موجود جهت نشان دادن اثر برهم‌کنش اسپین-مدار آورده شده است، که نتایج حاصل از پارامتر شبکه محاسبه شده برای فاز بلندروی بیانگر سازگاری خوبی با دیگر

سزیم کلرید → سنگ نمکی → بلندروی
 به دلیل این که در نظر گرفتن برهم کنش اسپین-مدار برای چنین ترکیبی لازم است، حالت دوم که در آن برهم کنش اسپین-مدار در نظر گرفته شده است (نسبیتی کامل)، مبنای قرار داده می شود.

سزیم کلرید → سنگ نمکی → بلندروی
 به دلیل این که در نظر گرفتن برهم کنش اسپین-مدار برای چنین ترکیبی لازم است، حالت دوم که در آن برهم کنش اسپین-مدار در نظر گرفته شده است (نسبیتی کامل)، مبنای قرار داده می شود.

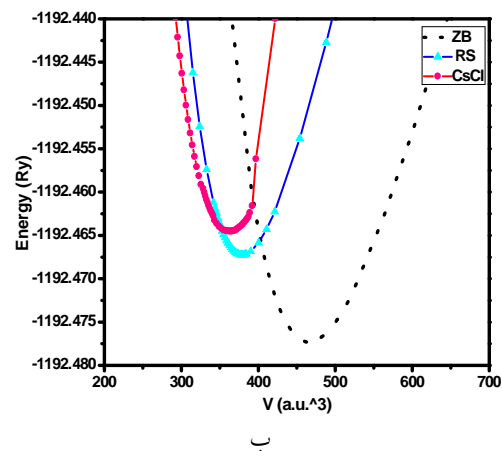
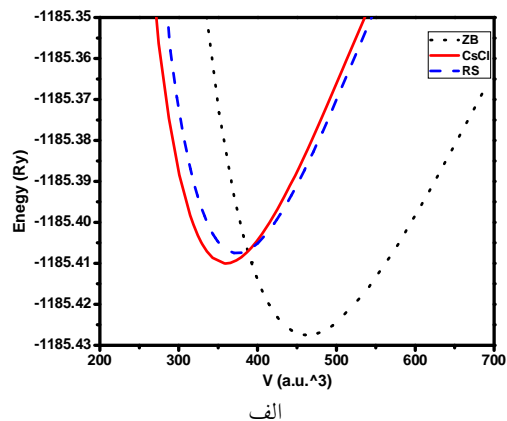
پس ترتیب گذار را می توان به صورت زیر نوشت:



شکل 2. نمودار آنتالپی برحسب فشار فازهای ترکیب گالیم بیسموت با استفاده از تقریب GGA (نسبیتی کامل).

ت: ویژگی های الکترونی

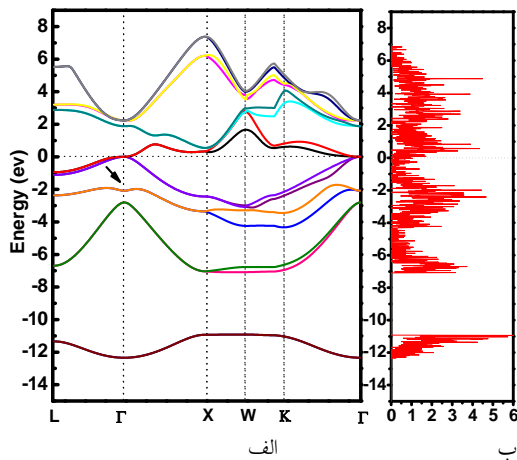
یکی از پارامترهای با اهمیت از خواص الکترونی بلور، گاف نواری آن است. در واقع گاف نواری ناحیه ممنوعه از انرژی است که هیچ الکترونی را در آن ناحیه نمی توان یافت. با رسم نمودار چگالی حالت های الکترونی و ساختار نواری به بررسی خواص الکترونی این ترکیب پرداخته می شود. در شکل های 4 و 5 نمودارهای مربوط به ساختار نواری گالیم بیسموت به ترتیب در فاز سزیم کلرید و فاز سنگ نمکی رسم شده اند. در هر دو نمودار انرژی در بازه 15- تا 5 الکترون ولت انتخاب شده است و انرژی فرمی بر روی صفر تراز شده است



شکل 1. نمودار انرژی به ازای هر جفت ذره برحسب حجم یاخته واحد در فازهای مختلف ترکیب گالیم بیسموت با استفاده از تقریب GGA الف: غیر نسبیتی، ب: نسبیتی کامل.

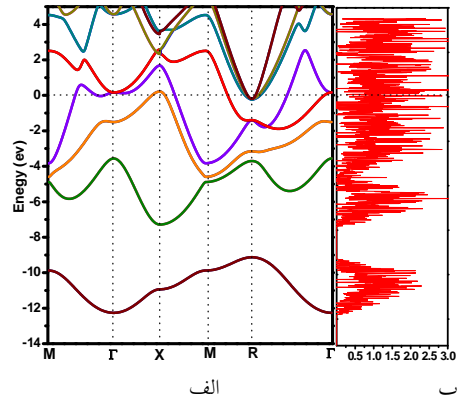
پ: فشار گذار

با استفاده از نمودار آنتالپی برحسب فشار (شکل 3) می توان فشار گذار را به دست آورد، به این گونه که فشاری که در آن، نمودار دو فاز همدیگر را قطع می کنند، همان فشار گذار است. از این نمودار کاملاً واضح است که فشار گذار از فاز بلندروی به

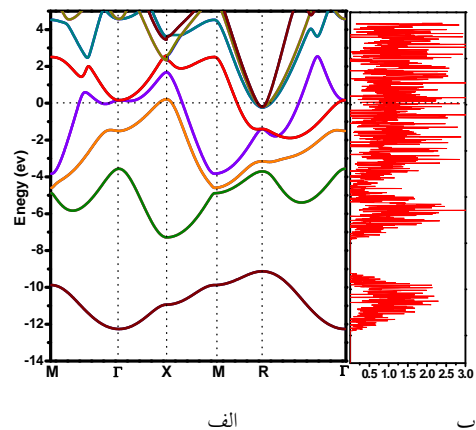


شکل 6. الف: ساختار نواری به همراه ب: چگالی حالت‌های کلی برای ترکیب گالیم بیسموت در ساختار بلندروی با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین-مدار

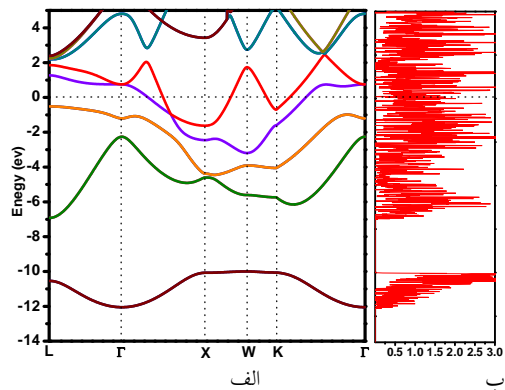
با مشاهده نمودارهای رسم شده مشخص است که چگالی حالت الکترونی با ساختار نواری مربوطه، مطابقت خوبی دارد و از هر دو نمودار می‌توان به ماهیت فلزگونه ترکیب گالیم بیسموت در فاز سزیم کلرید و سنگ‌نمکی، پی برد. به این معنی است که، ترکیب گالیم بیسموت با گذار از فاز پایدار بلندروی به فاز سنگ‌نمکی ماهیت شبه‌فلزی خود را از دست می‌دهد و ماهیت فلزی پیدا می‌کند. در حالی که با اعمال اثر اسپین-مدار در حالت پایه تبهگنی‌های نوارها شکسته می‌شود و به دلیل سنگین بودن اتم بیسموت به سمت پایین کشیده شده است، و در راستای Γ کافی جزیی را ایجاد می‌کند که این یکی از ویژگی‌های بارز شبه‌فلزها به حساب می‌آید (شکل 6). در صورتی که در حالت پایدار کافی مشاهده نمی‌شود و در نوارها تبهگنی نیز وجود دارد. برای بررسی چگونگی مشارکت اربیتال‌های مختلف در نوارهای رسانش و ظرفیت و نیز قله‌های موجود در نمودار چگالی حالت‌های الکترونی کلی، نمودار چگالی حالت‌های جزیی مربوط به اربیتال‌های ظرفیت s و p و



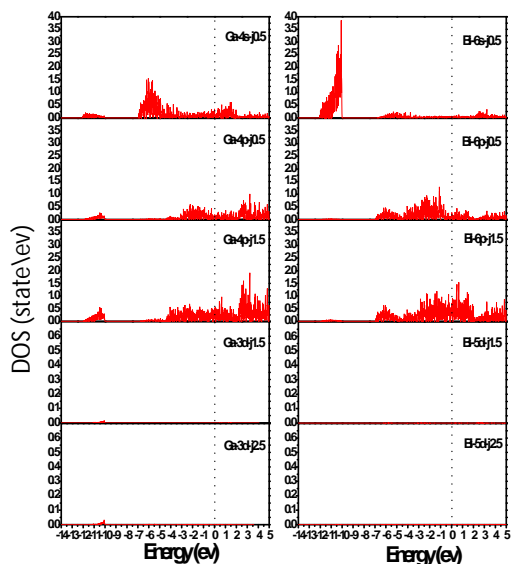
شکل 3. الف: ساختار نواری، ب: چگالی حالت‌های کلی برای ترکیب گالیم بیسموت در ساختار سزیم‌کلرید با استفاده از تقریب GGA به صورت نسبیته کامل.



شکل 4. الف: ساختار نواری، ب: چگالی حالت‌های کلی برای ترکیب گالیم بیسموت در ساختار سنگ‌نمکی با استفاده از تقریب GGA به صورت نسبیته کامل.



شکل 5. الف: ساختار نواری، ب: چگالی حالت‌های کلی برای ترکیب گالیم بیسموت در ساختار سنگ‌نمکی با استفاده از تقریب GGA به صورت نسبیته کامل.

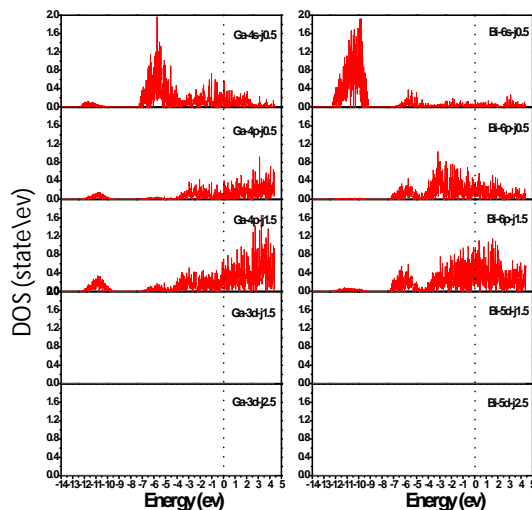


شکل 8. نمودار چگالی حالت های جزئی مربوط به اربیتال های اتم های گالیم و بیسموت در ترکیب گالیم بیسموت در فاز سنگ نمکی با تقریب GGA با در نظر گرفتن برهم کنش اسپین-مدار.

ج: ویژگی های فونونی

فونون ها مدهای ارتعاشی شبکه هستند که با بردار موج k در بلور انتشار می یابند. به ازای یک مقدار معین \vec{k} ، $3p$ مد بهنجار وجود دارد، p تعداد یون های پایه است. سه تا از این $3p$ شاخه آکوستیکی اند، یعنی ارتعاشاتی را توصیف می کنند، که بسامدهای آن ها در حد طول موج بلند به طور خطی با k صفر می شوند. $1-3P$ شاخه دیگر اپتیکی اند، یعنی بسامدهای آن ها در حد طول موج بلند صفر نمی شوند. در شکل های 9 و 10 نمودارهای پراکندگی فونونی در راستای بیشترین تقارن ترکیب گالیم بیسموت در فازهای سزیم کلرید و سنگ نمکی رسم شده اند. انتظار می رود که تعداد شاخه های نمودار پراکندگی این ترکیب به دلیل داشتن دو اتم در حالت پایه برابر 6 باشد، که با توجه به شکل های 9 و 10، این تعداد شاخه ها مشاهده می شود. سه شاخه پایینی که در نقطه Γ مقدار صفر به خود می گیرند، شاخه های آکوستیکی اند، از این شاخه های آکوستیکی شاخه ای که بالاترین بسامد را نسبت به دو

d اتم گالیم و اتم بیسموت در ترکیب گالیم بیسموت و در فاز سزیم کلرید در شکل 7 آورده شده است. محاسبات با استفاده از تقریب GGA و با در نظر گرفتن برهم کنش اسپین-مدار انجام شده است. همان گونه که مشاهده می شود، بیشترین سهم اربیتال های p و s نوارهای اطراف تراز فرمی، مربوط به اربیتال های p و s اتم گالیم و اربیتال p اتم بیسموت می باشد و نوار الکترونی ایجاد شده در بازه انرژی 13- تا 10- دانست. در شکل 8 نیز این نمودار برای فاز سنگ نمکی آورده شده است. در این فاز، بیشترین سهم اربیتال های ایجاد نوارهای اطراف تراز فرمی، مربوط به اربیتال های p اتم گالیم و اربیتال p اتم بیسموت می باشد. نوار الکترونی ایجاد شده در بازه انرژی 13- تا 10- الکترون ولت نیز همانند فاز سزیم کلرید ناشی از اربیتال s اتم بیسموت است.



شکل 7. نمودار چگالی حالت های جزئی مربوط به اربیتال های اتم های گالیم و بیسموت در ترکیب گالیم بیسموت در فاز سزیم کلرید با تقریب GGA با در نظر گرفتن برهم کنش اسپین-مدار.

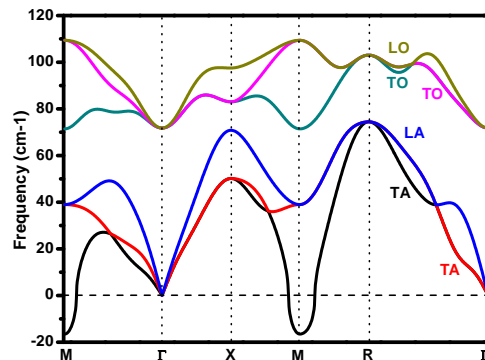
نتیجه‌گیری

محاسبات ابتدا به‌ساکن با استفاده از روش شبه‌پتانسیل در چارچوب نظریه تابعی چگالی اختلالی و با تقریب شیب تعمیم‌یافته و به‌صورت نسبی کامل بر روی ترکیب گالیم بیسموت در فازهای سزیم کلرید و سنگ‌نمکی انجام شد. محاسبات نسبی کامل بر روی ترتیب پایداری و ترتیب گذار تأثیر می‌گذارد. تراکم‌پذیری فاز سزیم کلرید مربوط به ترکیب گالیم بیسموت از فاز سنگ‌نمکی این ترکیب بیشتر است. محاسبات مربوط به ساختار نواری نشان می‌دهد که ترکیب گالیم بیسموت در دو فاز سزیم کلرید و سنگ‌نمکی دارای خاصیت فلزی می‌باشد. همچنین محاسبات فونونی حاکی از آن است که ترکیب مورد نظر در فازهای یاد شده ناپایدار است و احتمال تشکیل این فازها در تجربه بسیار پایین می‌باشد.

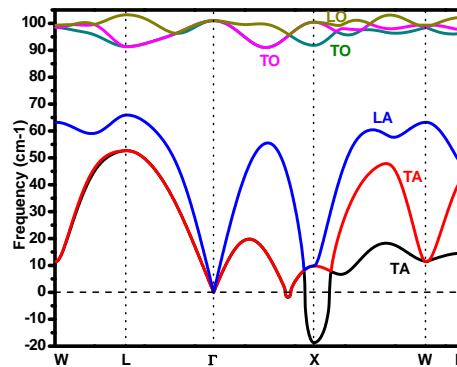
مرجع‌ها

- [1] M. Ferhat, A. Zaoui, Structural and electronic properties of III-V bismuth compounds, *Physical Review B* **73** 11 (2006)115107.
- [2] A. Janotti, S.H. Wie, S. Zhang, Theoretical study of the effects of isovalentcoalloying of Bi and N in GaAs, *Physical Review B* **65** 11 (2002) 115203.
- [3] D. Madouri, A. Boukra, A. Zaoui, M. Ferhat, Bismuth alloying in GaAs: a first-principles study, *Computational Materials Science* **43** (2008) 818-822.
- [4] A. Belabbes, A. Zaoui, M. Ferhat, Lattice dynamics study of bismuth III-V compounds, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20** (2008) 415221.

شاخه دیگر دارد، شاخه طولی و دو شاخه دیگر عرضی هستند. سه شاخه باقی مانده شاخه‌های اپتیکی می‌باشند، که در اینجا نیز شاخه‌ای که بالاترین بسامد را نسبت به دو شاخه دیگر دارد، شاخه طولی و دو شاخه دیگر عرضی هستند. همچنین تعداد این شاخه‌ها در راستای برخی مسیرها مانند $L \rightarrow \Gamma$ به 4 شاخه تقلیل می‌یابد، که علت آن از بین نرفتن تبهگنی‌های موجود در اثر اختلال مرتبه اول اسپین-مدار است. از هر دو نمودار مشاهده می‌شود که بسامدهای فونونی، در برخی نواحی برابر با مقداری منفی می‌شوند، که این خلاف قوانین فیزیکی است و می‌تواند دلیلی بر ناپایدار بودن این ساختارها برای ترکیب گالیم بیسموت باشد.



شکل 9. نمودار پراکندگی فونونی در فاز سزیم کلرید با تقریب GGA در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین-مدار.



شکل 10. نمودار پراکندگی فونونی در فاز سنگ‌نمکی با تقریب GGA در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین-مدار.

[5] H. Salehi, H. Bادهیان, M. Farbod, First principle study of the physical properties of semiconducting binary antimonide compounds under hydrostatic pressures, *Materials Science in Semiconductor Processing* **26** (2014) 477-490.

[6] S. Francoeur, M.J. Seong, A. Mascarenhas, S. Tixier, M. Adamczyk and T. Tiedje, Band gap of $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$, *Applied Physics Letters* **82** 22 (2003) 3874-3876 .

[7] S.Q. Wang, H.Q. Ye, Plane-wave pseudopotential study on mechanical and electronic properties for IV and III-V crystalline phases with zinc-blende structure, *Physical Review B* **66** (2002) 235111.

[8] M. Born, R.J. Oppenheimer, Max Born and his legacy to condensed matter physics, *Annals of Physics* **84** (1927) 547-484.