

## اثر جفت‌شدگی اسپین - مدار بر روی خواص ساختاری، الکترونی؛

### فونونی و گرمایی ترکیب گالیم بیسموت

حمداله صالحی\*، پیمان امیری، مسعود علوی؛

دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده علوم، گروه فیزیک

دریافت: ۹۴/۶/۱

پذیرش: ۹۴/۱۰/۱۴

### چکیده

در این کار، پارامترهای ساختاری ترکیب گالیم بیسموت در فاز بلندروی با گروه فضایی  $F\bar{4}3m$ ، بهینه‌سازی و ویژگی‌های ساختاری، الکترونی، فونونی و گرمایی این ترکیب بررسی شده است. محاسبات ابتدا به ساکن بر اساس حل خودسازگار امواج تخت با استفاده از شبه‌پتانسیل در چارچوب نظریه تابعی چگالی با تقریب‌های مختلف و با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شده است. پارامترهای محاسبه شده با کارهای نظری و تجربی در دسترس مقایسه شده‌اند. در این کار محاسبات به صورت نسبیتی همراه با برهم‌کنش اسپین - مدار و غیرنسبیتی صورت گرفته است. نتایج به‌دست آمده بیانگر این است که گالیم بیسموت ماده‌ای شبه‌فلز است و محاسبات نسبیتی گویای این است که، این ترکیب دارای گاف نواری جزئی منفی است. همچنین ویژگی‌های گرمایی ترکیب گالیم بیسموت با استفاده از محاسبات نسبیتی و غیرنسبیتی انجام و تفاوت چشم‌گیری با هم نداشتند و داده‌ای نیز وجود نداشت که بتوان داده‌های به‌دست آمده را با آن مقایسه کرد.

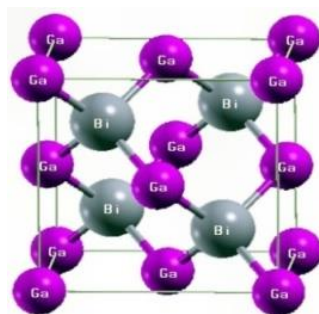
**واژه‌گان کلیدی:** گالیم بیسموت، محاسبات نسبیتی، ویژگی‌های گرمایی، جفت‌شدگی اسپین - مدار

### مقدمه

ترکیب گالیم بیسموت متعلق به گروه III-V است. اکثر ترکیبات این گروه نیم‌رسانا هستند و کاربردهای بسیاری در صنعت دارند. اما ترکیب GaBi به علت وجود اربیتال ۶S اتم بیسموت و ادغام نسبیتی آن، دارای ویژگی‌هایی است که به میزان قابل توجهی نسبت به سایر نیم‌رساناهای III-V متفاوت است؛ به گونه‌ای که ساختار نواری معکوسی برای این ترکیب می‌تواند نشان‌دهنده یکی از ویژگی‌های شبه‌فلزی این ترکیب باشد. این ترکیب در فشار معمولی در فاز مکعبی مرکز سطحی با پایه دو اتمی (بلندروی) متبلور می‌شود و دارای گاف نواری منفی است، که یکی از خصلت‌های مواد شبه‌فلز است [۱-۳]. در میان نیم‌رساناهای III-V، ترکیبات شامل Bi از جمله InBi, GaBi, AlBi, BBi به خوبی سایر ترکیب‌ها و آلیاژها، مهندسین و دانشمندان علاقمند بسیاری را در سال‌های اخیر به‌خود جذب می‌کنند. با توجه به بررسی‌های انجام شده انتظار می‌رود که اکثر ترکیبات III-Bi می‌بایست گاف نواری کوچک یا حتی منفی داشته باشند. 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

\* نویسنده مسئول: salehi\_h@scu.ac.ir

لیزرها، سلول‌های خورشیدی، ترانزیستورها و وسایل بر پایه اسپین‌ترونیک دارد [۴]. شکل (۱)، این ترکیب را در فاز پایدار خود یعنی بلندروی نشان می‌دهد.



شکل ۱. سلول قراردادی بلور GaBi در فاز مکعبی

## روش انجام محاسبات

محاسبات با استفاده از نظریه تابعی چگالی و نرم‌افزار کوانتوم اسپرسو صورت گرفته است. معادله کوهن - شم به صورت خودسازگار حل شده و از روش شبه‌پتانسیل برای شبیه‌سازی برهم‌کنش‌های الکترون - یون و یون - یون؛ همچنین از تقریب LDA و GGA برای تقریب زدن برهم‌کنش‌های همبستگی تبادلی استفاده شده است. به منظور بررسی اثر محاسبات نسبیتی شامل جفت شدگی (برهم‌کنش) اسپین - مدار، بر روی خواص فیزیکی، محاسبات به دو روش با در نظر گرفتن و بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار انجام شده است. اربیتال‌های ظرفیت در این ترکیب برای اتم‌های Ga و Bi به ترتیب  $(3d^{10} 4s^2 4p^1)$  و  $(4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3)$  هستند. در محاسبات انجام شده، مقدار انرژی قطع برای بسط تابع موج و مش‌بندی نقاط K بهینه در جدول (۱) آورده شده است. مقدار بهینه برای این کمیت‌ها مقداری است که به ازای مقادیر بزرگ‌تر از آن انرژی کل تقریباً ثابت شود.

جدول ۱. مقادیر بهینه شده انرژی جنبشی قطع و مش‌بندی نقاط k

کمیت	تقریب GGA	تقریب LDA	تقریب GGA (soc)
ecwfc	۹۰	۶۵	۵۰
Kpoint	$10 \times 10 \times 10$	$9 \times 9 \times 9$	$5 \times 5 \times 5$

## نتایج

### الف: پارامترهای ساختاری

جایگاه‌های اتمی ترکیب گالیم بیسموت در فاز مکعبی بلندروی، برای Ga،  $(0, 0, 0)$  و برای Bi،  $(1/4, 1/4, 1/4)$  است. یکی از پارامترهای مهم در شبیه‌سازی ساختار بلوری و بررسی خواص آن، ثابت شبکه است. این پارامتر به صورت تجربی از بررسی نمودار پرتو ایکس ترکیبات اندازه‌گیری شده و در دسترس است، اما برای تأیید نظری مسأله دوباره آن را مورد محاسبه قرار می‌دهیم. در این تحقیق مدول حجمی، که انرژی لازم برای ایجاد یک تغییر شکل معین در بلور

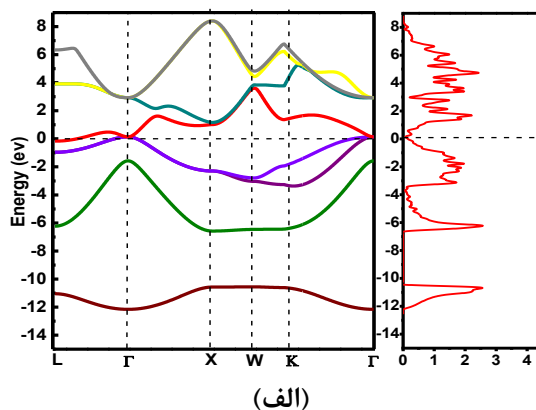
است، مشتق مدول حجمی نسبت به فشار محاسبه شده و نتایج این محاسبات در جدول (۲) آورده شده و با نتایج نظری و تجربی دیگران مقایسه شده است.

جدول ۲. پارامترهای ساختاری محاسبه شده در کار حاضر و مقایسه با نتایج دیگران

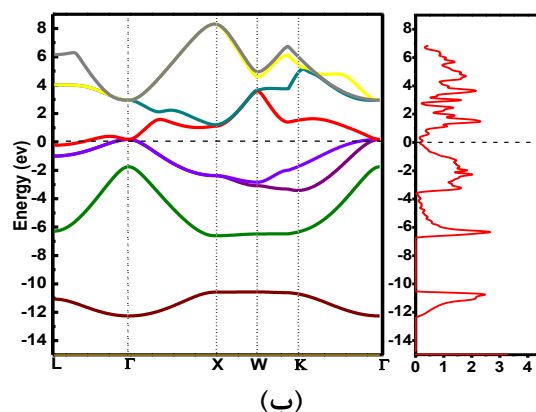
کمیت	کار حاضر	کار نظری	کار تجربی [۵]
$a(\text{\AA})$	۶/۵۱GGA: ۶/۱۸LDA: ۶/۵۲GGA+PAW(SOC):	[۱] ۶/۲۸, ۶/۴۷ [۶] ۶/۱۸ [۲] ۶/۳۲	۶/۳۳
$V(\text{\AA}^3)$	۶۸/۹۷GGA: ۵۹/۰۹LDA: ۶۹/۲۵GGA+PAW(SOC):	—	—
B (Gpa)	۴۴/۰۰GGA: ۵۲/۷۰LDA: ۳۹/۲۰GGA+PAW(SOC):	[۱] ۴۶/۳۷, ۳۵/۹۶ [۶] ۴۶/۱۰ [۲] ۴۵/۱۰	—
$B'$	۳/۳۱LDA: ۳/۳۳GGA: ۳/۴۰GGA+PAW(SOC):	[۱] ۴/۵۵, ۴/۸۷ [۶] ۴/۵۸ [۲] ۴/۵۸	—

### ب: خواص 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 نمی‌توان یافت. با رسم نمودار چگالی حالات الکترونی و ساختار نواری به بررسی خواص الکترونی این ترکیب می‌پردازیم. در شکل‌های (۲) نمودارهای مربوط به ساختار نواری گالیم بیسموت به ترتیب با استفاده از تقریب‌های GGA و LDA و بدون در نظر گرفتن جفت‌شدگی اسپین - مدار رسم شده‌اند؛ اما با در نظر گرفتن جفت‌شدگی اسپین - مدار، تبهگنی‌های برخی از نوارها از بین می‌روند؛ علت در نظر گرفتن این نوع از برهمکنش اتم سنگین Bi در ترکیب مورد بررسی است. شکل (۳) مربوط به همین نمودار است. با مقایسه سه نمودار می‌توان به این نکته پی برد که با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار، نواری که در شکل (۳) نشان داده شده است، ظاهر می‌شود؛ این نوار در اثر شکسته شدن تبهگنی‌ها از نوار رسانش ایجاد شده و به دلیل سنگین بودن اتم بیسموت به سمت پایین و زیر نوار ظرفیت کشیده می‌شود، که این یکی از ویژگی‌های بارز شبه‌فلزها به حساب می‌آید و گاف نواری جزئی ۲/۰۸- الکترون ولتی را در راستای  $\Gamma$  برای این ترکیب ایجاد می‌کند. سایر نتایج در این زمینه عبارتند از مقدار گاف نواری جزئی ۱/۴۵- الکترون ولت [۲] و ۲/۹۱- الکترون ولت [۱] که با استفاده از کد محاسباتی وین محاسبه شده‌اند. در تمام شکل‌های زیر انرژی فرمی بر روی صفر (همان‌طور که در شکل نشان داده شده است) تراز شده است.



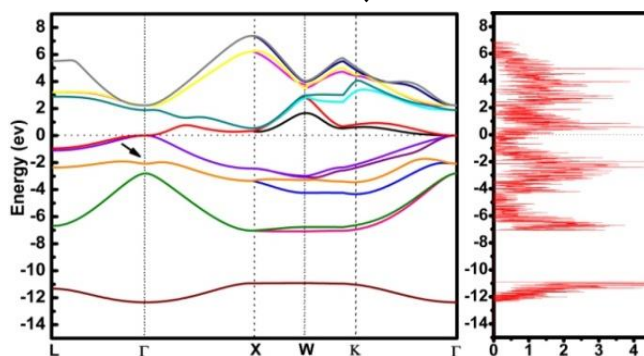
(الف)



(ب)

شکل ۲. ساختار نواری گالیوم بیسموت بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار با تقریب (الف) LDA

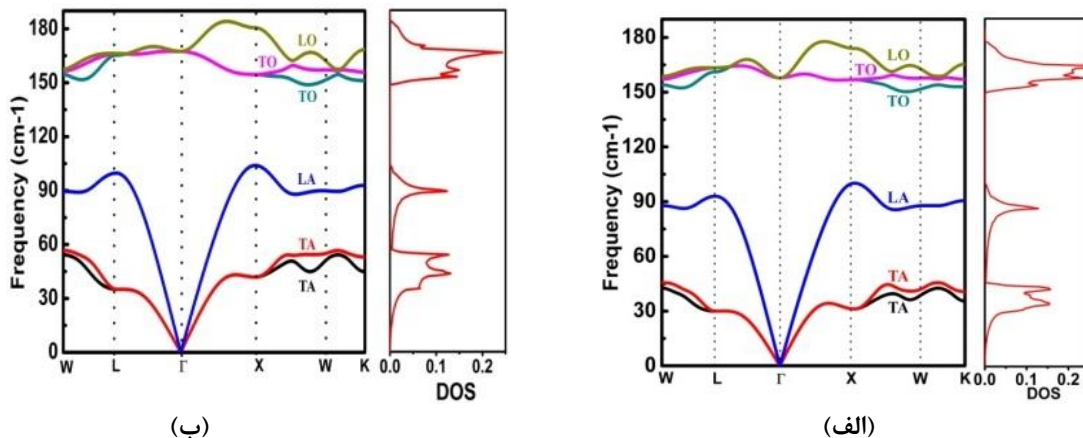
(ب) GGA



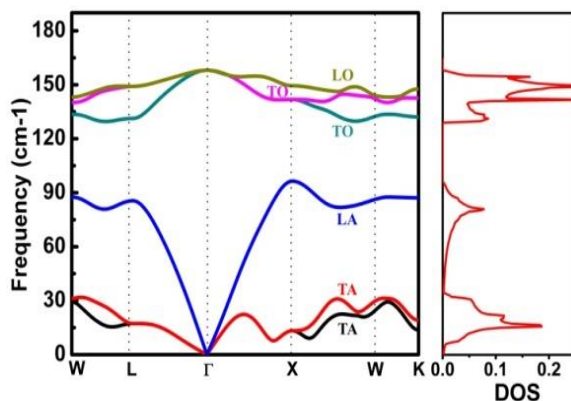
شکل ۳. ساختار نواری گالیوم بیسموت با تقریب GGA با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار

## ج: خواص فونونی

فونون‌ها مدهای ارتعاشی پیوسته‌ای هستند که با بردار موج  $k$  در بلور انتشار می‌یابند. به ازای یک مقدار معین  $k$  دو بسامد نوسان متفاوت و یا دو مد ارتعاشی مختلف وجود دارد، بنابراین رابطه پاشندگی در این حالت دارای دو شاخه خواهد بود. این شاخه‌ها به ترتیب شاخه‌های اپتیکی و آکوستیکی نامیده می‌شوند. در شکل‌های (۴) و (۵) نمودارهای پراکندگی فونونی در راستای بیش‌ترین تقارن به همراه نمودار چگالی حالت‌های فونونی ترکیب گالیوم بیسموت در فاز بلندروی رسم شده‌اند.



شکل ۴. ساختار فونونی همراه با چگالی حالت‌ها بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار با تقریب (الف) GGA و (ب) LDA.



شکل ۵. ساختار فونونی همراه با چگالی حالت‌های آن برای ترکیب گالیوم بیسموت با تقریب GGA در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار

انتظار می‌رود که تعداد شاخه‌های نمودار پراکندگی این ترکیب به دلیل داشتن دو اتم در حالت پایه برابر ۶ باشد، که با توجه به شکل‌های (۴) و (۵)، این تعداد شاخه‌ها مشاهده می‌شود. سه شاخه پایینی که در نقطه  $\Gamma$  مقدار صفر به خود می‌گیرند، شاخه‌های آکوستیکی‌اند؛ از این شاخه‌های آکوستیکی شاخه‌ای که بالاترین فرکانس را نسبت به دو شاخه دیگر دارد، شاخه طولی و دو شاخه دیگر عرضی هستند. سه شاخه باقی مانده شاخه‌های اپتیکی هستند؛ که در این جا نیز شاخه‌ای که بالاترین فرکانس را نسبت به دو شاخه دیگر دارد، شاخه طولی و دو شاخه دیگر عرضی هستند. همچنین تعداد این شاخه‌ها در راستای برخی مسیرها مانند  $\Gamma \rightarrow L$  به ۴ شاخه تقلیل می‌یابد؛ که علت آن از بین رفتن تبهگنی‌های موجود در اثر اختلال مرتبه اول اسپین - مدار است. در نمودارهای رسم شده گاف‌های فرکانسی مشاهده می‌شود که در جدول (۳) آورده شده‌اند.

جدول ۳. گاف فرکانسی محاسبه شده برای ترکیب گالیم بیسموت در فاز پایدار بلندروی (بر حسب  $\text{cm}^{-1}$ )

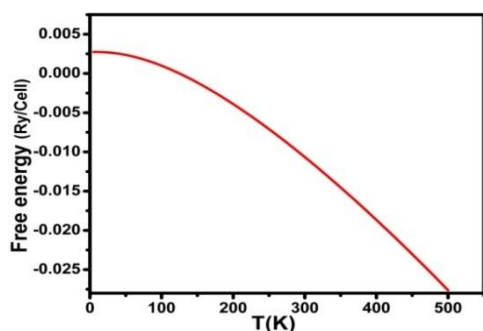
نتایج تجربی	سایر نتایج نظری	تقریب GGA (with SOC)	تقریب LDA	کمیت محاسبه شده
—	—	۴۱/۲۵	۴۴/۲۵	گاف فرکانسی

## د: ویژگی‌های گرمایی

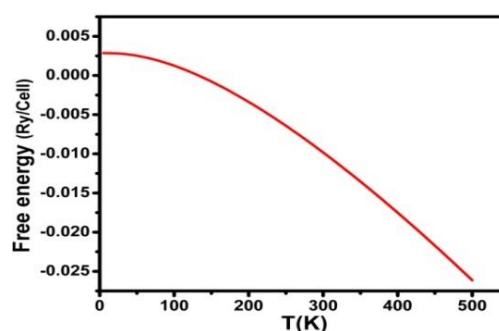
اتم‌ها در یک جامد حول نقطه تعادل شبکه‌ای خود در حال ارتعاش هستند. این ارتعاشات در هر دمایی حتی نزدیک صفر مطلق نیز اتفاق می‌افتد و نقش عمده‌ای را در خواص گرمایی مواد ایفا می‌کنند. در تقریب شبه هماهنگ (QHA) انرژی آزاد هلمهولتز از رابطه زیر به دست می‌آید [۷]:

$$F(V, T) = U_0(V) + \frac{1}{2} \sum_{q,j} \hbar \omega_j(q, V) + K_B T \sum_{q,j} \ln \left\{ 1 - \exp \left[ \hbar \omega_j(q, V) / K_B T \right] \right\} \quad (1)$$

که در آن جمله اول انرژی شبکه، جمله دوم توزیع انرژی نقطه صفر و جمله سوم توزیع نوسانی می‌باشد. با استفاده از معادله (۱) و قوانین ترمودینامیکی می‌توان ویژگی‌های گرمایی از جمله انرژی آزاد نوسانی، آنتروپی، ظرفیت گرمایی و ... را به دست آورد. اندازه انرژی آزاد نوسانی نقطه صفر برای گالیم بیسموت در فاز پایدار بلندروی در فشار صفر با استفاده از تقریب LDA و GGA بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار به ترتیب برابر با  $0.00299$  (Ry/Cell) و  $0.00286$  (Ry/Cell) و با استفاده از تقریب GGA با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار برابر با  $0.00274$  (Ry/Cell) می‌باشد. برای نمونه در شکل (۶) نمودار تغییرات انرژی آزاد نوسانی بر حسب دما با استفاده از تقریب GGA و بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار و GGA با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار رسم شده است. همان‌طور که در این نمودارها مشاهده می‌شود، مقدار این انرژی از حدود دمای  $35$  کلوین برای هر سه تقریب به سرعت کاهش می‌یابد و در  $300$  کلوین با استفاده از تقریب LDA و GGA بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار به ترتیب برابر با  $0.00897$  (Ry/Cell) و  $0.00983$  (Ry/Cell) و با استفاده از تقریب GGA با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار برابر با  $0.01065$  (Ry/Cell) می‌شود.



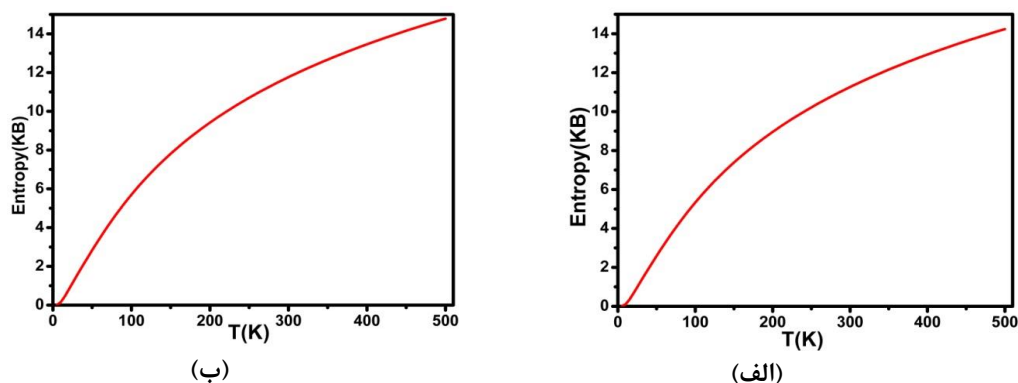
(ب)



(الف)

شکل ۶. تغییرات انرژی آزاد نوسانی بر حسب دما برای ترکیب گالیم بیسموت در ساختار بلندروی با تقریب (الف) GGA بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار (ب) GGA با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار

در شکل (۷) نیز برای نمونه نمودار تغییرات آنتروپی بر حسب دما با استفاده از تقریب GGA و بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار و GGA با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار رسم شده است. همان‌طور که انتظار می‌رود، مقدار آنتروپی با افزایش دما، افزایش می‌یابد. از این نمودارها چنین برداشت می‌شود که مقدار آنتروپی از دمای حدود ۲۵ کلوین به سرعت افزایش می‌یابد و در دمای ۳۰۰ کلوین که دمای اتاق در نظر گرفته می‌شود، با استفاده از تقریب LDA و GGA بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار به ترتیب به مقدار (Ry/Cell) ۱۰/۸۵۳۴۴ و ۱۱/۲۶۲۵۱ (Ry/Cell) و با استفاده از تقریب GGA با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار به مقدار (Ry/Cell) ۱۱/۷۶۲۴۱ می‌رسد.

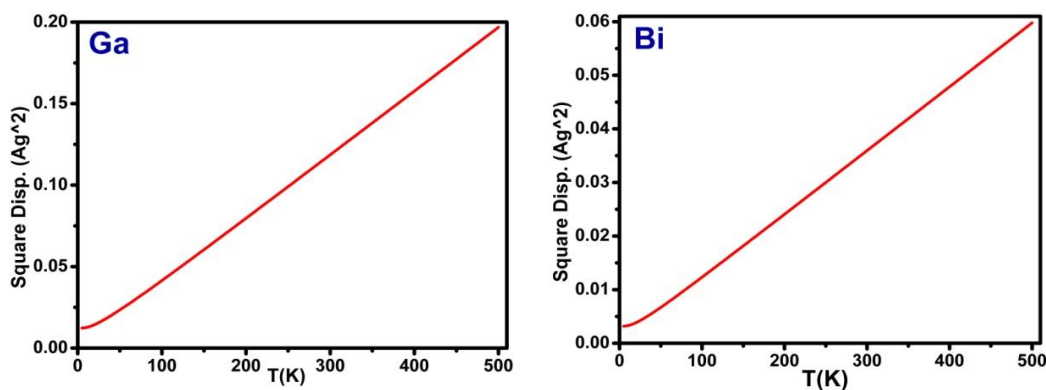


شکل ۷. تغییرات آنتروپی بر حسب دما برای ترکیب گالیوم بیسموت در ساختار بلندروی با تقریب الف) GGA بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار ب) GGA با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار

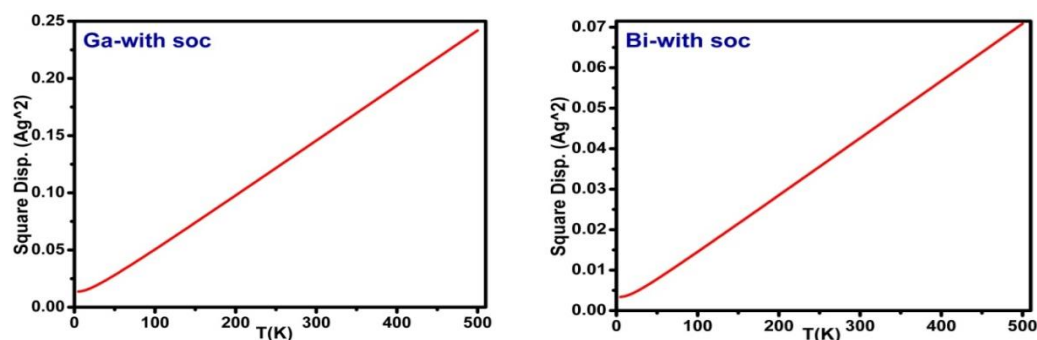
هیچ‌گونه داده نظری و تجربی برای مقادیر به دست آمده در دست نیست، که بتوان با آن داده‌ها مقایسه کرد، اما با چارچوب مفاهیم اولیه سازگاری دارند.

در مدل‌سازی جامدات، پیوندهای میان اتم‌ها را به صورت فنرهایی نمایش می‌دهند که می‌تواند ارتعاشات گوناگونی را انجام دهد. این نوع پیوند از قانون هوک پیروی می‌کند که به منظور تعیین ضریب سختی این پیوند می‌توان از قانون هوک استفاده کرد و با محاسبه میانگین مربع جابه‌جایی K (ضریب سختی) را به دست آورد.

شکل‌های (۸) و (۹) میانگین مربع جابه‌جایی را برای اتم Ga و اتم Bi نشان می‌دهند. این جابه‌جایی‌ها ناشی از اندرکنش نزدیک‌ترین همسایه‌هاست و از آن‌جا که اتم Bi از اتم Ga سنگین‌تر است و فاصله بین همسایه‌های Ga بیش‌تر از همسایه‌های Bi می‌باشد، جابه‌جایی اتم Ga بیش‌تر از اتم Bi است؛ که در این شکل نیز مشاهده می‌شود. مقدار میانگین مربع جابه‌جایی در ۳۰۰ کلوین برای اتم‌های Ga و Bi در ترکیب بیسموت در فاز بلندروی در جدول (۴) آورده شده‌اند.



شکل ۸. میانگین مربع جابه‌جایی برای اتم‌های تشکیل دهنده گالیوم بیسموت در ساختار بلندروی با تقریب GGA بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار



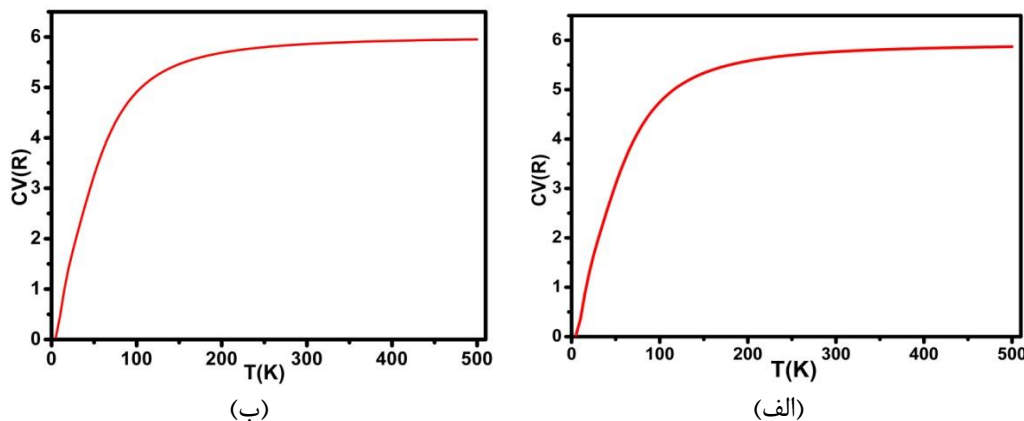
شکل ۹. میانگین مربع جابه‌جایی برای اتم‌های تشکیل دهنده ترکیب بیسموت در ساختار بلندروی با تقریب GGA با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار

جدول ۴. مقادیر میانگین مربع جابه‌جایی در ۳۰۰ کلون برای اتم‌های Ga و Bi در ترکیب گالیوم بیسموت (بر حسب  $\text{Å}^2$ )

اتم	با تقریب LDA	با تقریب GGA	با تقریب GGA (soc)
Ga	۰/۰۸۷	۰/۱۱۹	۰/۱۴۶
Bi	۰/۰۲۷	۰/۰۳۶	۰/۰۴۳

ظرفیت گرمایی یکی از بارزترین خواص گرمایی یک ترکیب در کاربرد آن است. ظرفیت گرمایی با مشتق آنتروپی نسبت به دما و یا به عبارتی با شیب نمودار تغییرات آنتروپی نسبت به دما رابطه مستقیمی دارد. پس انتظار می‌رود که مقدار ظرفیت گرمایی نیز همانند آنتروپی با افزایش دما، افزایش یابد. شکل (۱۰) نمودار تغییرات ظرفیت گرمایی

نسبت به دما را با استفاده از تقریب‌های GGA بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار و GGA با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار نشان می‌دهد.



شکل ۱۰. نمودار تغییرات ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت برای ترکیب گالیم بیسموت در ساختار بلندروی با تقریب (الف) GGA بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار (ب) GGA با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار

با توجه به قانون دولن - پتی در دماهای بالا مقدار ظرفیت گرمایی ویژه، به یک مقدار اشباع می‌رسد، این دما برای هر سه تقریب حدود ۲۵۰ کلوین به دست آمده است؛ که با توجه به محاسبات انجام شده، این مقدار اشباع برای تقریب LDA بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار، برابر با  $5/710 R$  و در دمای ۳۰۰ کلوین ظرفیت گرمایی، مقدار  $5/790 R$  که معادل با  $48/138 (j/K.mol)$  را به خود می‌گیرد، این در حالی است که این مقادیر برای تقریب GGA بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار، به ترتیب برابر با  $5/708 R$  و  $5/767 R$  و با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار، به ترتیب برابر با  $5/806 R$  و  $5/861 R$  هستند. در دماهای پایین، مقدار ظرفیت گرمایی در هر سه تقریب به طور قابل ملاحظه‌ای افت می‌کند و با نسبت  $T^3$  رفتار می‌کند، تا جایی که در دمای صفر مطلق مقدار آن به صفر میل می‌کند؛ که با واقعیات تجربی سازگاری خوبی دارند.

### نتیجه‌گیری

محاسبات با استفاده از روش شبه‌پتانسیل در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی اختلالی و با تقریب شیب تعمیم یافته و چگالی موضعی انجام شده است؛ نتایج بیانگر آن است که در محاسبات نسبیتی این ترکیب دارای گاف نواری وارون است، که خاصیت شبه فلزی آن را نشان می‌دهد و تقریب GGA نسبت به LDA تفاوت چشمگیری را در ساختار نواری این ترکیب ایجاد نمی‌کند. همچنین پارامترهای ساختاری توافق خوبی با نتایج دیگران دارند. علاوه بر این با توجه به حجم بالای محاسبات نسبیتی ویژگی‌های گرمایی این ترکیب، به جز در مواردی خاص که دقت خیلی بالایی نیاز است، از این گونه محاسبات می‌توان صرف نظر کرد.

## منابع

1. M. Ferhat and A. Zaoui; "Structural and electronic properties of III-V bismuth compounds"; *Physical Review B* **73**, No. 115107 (2006).
2. A. Janotti, S. H. Wie and S. Zhang; "Theoretical study of the effects of isovalent coalloying of Bi and N in GaAs"; *Physical Review B* **65**, No. 115203 (2002).
3. D. Madouri, A. Boukra, A. Zaoui and M. Ferhat; "Bismuth alloying in GaAs: a first-principles study"; *Computational Materials Science* **43**, (2008) 818-822.
4. A. Belabbes, A. Zaoui and M. Ferhat; "Lattice dynamics study of bismuth III-V compounds"; *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, (2008) 415221.
5. S. Francoeur, M.-J. Seong, A. Mascarenhas, S. Tixier, M. Adamcyk, and T. Tiedje; "Band gap of GaAs 1-x Bi x"; *Applied Physics Letters* **82**, No. 22 (2003) 3874-3876.
6. S. Q. Wang and 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**, No. 235111 (2002).
7. C. M. Fang, G. A. de Wijs, H.T. Hintzen, G. de With; "Phonon spectrum and thermal properties of cubic Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from first-principles calculations"; *Journal of Applied physics*, vol 93, No.9, (2003) 5175-5180