اثر جفت شدگی اسپین – مدار بر روی خواص ساختاری، الکترونی؛ فونونی و گرمایی ترکیب گالیم بیسموت حمداله صالحی*، پیمان امیری، مسعود علوی؛ دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکدهٔ علوم، گروه فیزیک دریافت: ۹۴/۶۱

چکیدہ

در این کار، پارامترهای ساختاری ترکیب گالیم بیسموت در فاز بلندروی با گروه فضایی F43m ، 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 نظریۀ 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 برهم کنش اسپین – مدار و غیرنسبیتی صورت گرفته است. نتایج بهدست آمده بیانگر این است که گالیم بیسموت مادهای شبهفلز است و محاسبات نسبیتی گویای ایـن 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. **واژه گان کلیدی**: گالیم بیسموت، محاسبات نسبیتی، ویژگیهای گرمایی، جفتشدگی اسپین – مدار

مقدمه

ترکیب گالیم بیسموت متعلق به گروه V-III است. اکثر ترکیبات این گروه نیمرسانا هستند و کاربردهای بسیاری در صنعت دارند. اما ترکیب GaBi به علت وجود اربیتال ۶۶ اتم بیسموت و ادغام نسبیتی آن، دارای ویژگیهایی است که به میزان قابل توجهی نسبت به سایر نیمرساناهای V-III متفاوت است؛ به گونهای که ساختار نواری معکوسی برای این ترکیب میتواند نشاندهندهٔ یکی از ویژگیهای شبهفلزی این ترکیب باشد. این ترکیب در فشار معمولی در فاز مکعبی مرکز سطحی با پایهٔ دو اتمی (بلندروی) متبلور میشود و دارای گاف نواری منفی است، که یکی از فاز مکعبی مرکز سطحی با پایهٔ دو اتمی (بلندروی) متبلور میشود و دارای گاف نواری منفی است، که یکی از جمله Bi مسواد شسبهفلز اسست [۱-۳]. در میسان نیمرسساناهای V–III، ترکیب ات شسامل 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 ماه III-مادهٔ میبایست گاف نواری کوچک یا حتی منفی داشته باشند. بنابراین اضافه نمودن بیسموت به نیمرساناهای V–III مادهٔ

^{*} نویسندهٔ مسئول: salehi_h@scu.ac.ir

لیزرها، سلولهای خورشیدی، ترانزیستورها و وسایل بر پایهٔ اسپینترونیک دارد [۴]. شکل (۱)، ایـن ترکیـب را در فـاز پایدار خود یعنی بلندروی نشان میدهد.



شکل ۱. سلول قراردادی بلور GaBi در فاز مکعبی

روش انجام محاسبات

محاسبات با استفاده از نظریهٔ تابعی چگالی و نرمافزار کوانتوم اسپرسو صورت گرفته است. معادلهٔ کوهن ۔ شـم بـه صورت خودسازگار حل شده و از روش شبهپتانسیل برای شبیهسازی برهم کنشهای الکترون ۔ یـون و یـون ۔ یـون؛ همچنین از تقریب GGA و GGA برای تقریب زدن برهم کنشهای همبستگی تبادلی استفاده شده است. بـه منظـور بررسی اثر محاسبات نسبیتی شامل جفت شدگی (برهم کنش) اسپین ـ مدار، بر روی خواص فیزیکی، محاسبات بـه دو روش با در نظر گرفتن و بدون در نظر گرفتن برهم کنش اسپین ـ مدار، بر روی خواص فیزیکی، محاسبات بـه در ایـن ترکیب برای اثر محاسبات نسبیتی شامل جفت شدگی (برهم کنش) اسپین ـ مدار، بر روی خواص فیزیکی، محاسبات بـه دو روش با در نظر گرفتن و بدون در نظر گرفتن برهم کنش اسپین ـ مدار انجام شده است. اربیتالهای ظرفیت در ایـن ترکیب برای اتمهای هم و i B بهترتیب (¹⁰ 4s² 4p¹) و (³ 6s² 6p³) هستند. در محاسبات انجـام شده، مقدار انرژی قطع برای بسط تابع موج و مش.بندی نقاط K بهینه در جدول (۱) آورده شده است. مقدار بهینه برای ایـن مقدار انرژی قطع برای بسط تابع موج و مش.بندی نقاط K بهینه در جدول (۱) آورده شده است. مقدار بهینه برای ایـن کمیتها مقداری است که به ازای مقادیر بزرگتر از آن انرژی کل تقریبا ثابت شود.

كميات	تقریـــــب GGA	تقريب LDA	تقربـب GGA (soc)
ecwfc	٩٠	۶۵	۵۰
Kpoint	1.×1.×1.	٩×٩×٩	0 × 0 × 0

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

نتايج

الف: پارامترهای ساختاری

جایگاههای اتمی ترکیب گالیم بیسموت در فاز مکعبی بلندروی، برای Ga، (۰،۰۰۰) و برای Bi، (۹/۴, ۱/۴, ۱/۴) است. یکی از پارامترهای مهم در شبیه سازی ساختار بلوری و بررسی خواص آن، ثابت شبکه است. این پارامتر به صورت تجربی از بررسی نمودار پرتو ایکس ترکیبات اندازه گیری شده و در دسترس است، اما برای تأیید نظری مسأله دوباره آن را مورد محاسبه قرار می دهیم. 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 جـدول (۲) آورده شـده و بـا نتـایج نظری و تجربی دیگران مقایسه شده است.

كميات	کار حاضر	کار نظری	کـــــار تجربی[۵]
	۶/۵۱GGA:	۶/۲۸, ۶/۴۷ [۱]	
a(Å)	۶/۱۸LDA:	۶/۱۸ [۶]	۶/۳۳
~ /	۶/۵۲GGA+PAW(SOC):	۶/۳۲ [۲]	
	۶۸/۹۷GGA:		
$\mathbf{V}(\mathbf{A}^{\circ})$	۵۹/۰۹LDA:		
v (11)	۶٩/۲۵GGA+PAW(SOC):		
	۴۴/۰۰GGA:	48/87, 80/98 [1]	
B (Gpa)	۵۲/۷۰LDA:	48/1. [8]	
	۳۹/۲·GGA+PAW(SOC):	۴۵/۱۰ [۲]	
	۳/۳۱LDA:	۴/۵۵,۴/۸۷ [١]	
Β'	٣/٣٣GGA:	۴/۵۸ [۶]	
	۳/۴·GGA+PAW(SOC):	۴/۵۸ [۲]	

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

ب: خواص الكتروني

یکی از پارامترهای با اهمیت از خواص الکترونی بلور، گاف نواری آن است. در واقع گاف نواری ناحیهٔ 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 بهترتیب با استفاده از تقریبهای GGA و DAD و LDA و بدون در نظر گرفتن جفتشدگی اسپین ـ مدار رسم شدهاند؛ اما با در نظر گرفتن جفتشدگی اسپین ـ مدار، تبهگنیهای برخی از نوارها از بین میروند؛ علت در نظر گرفتن این نـوع از میتوان به این نکته پی برد که با در ترکیب مورد بررسی است. شکل (۳) مربوط به همین نمودار است. با مقایسهٔ سـه نمودار میتوان به این نکته پی برد که با در نظر گرفتن برهم کنش اسپین ـ مدار، نواری که در شکل (۳) نشان داده شده است، میتوان به این نکته پی برد که با در نظر گرفتن برهم کنش اسپین ـ مدار، نواری که در شکل (۳) نشان داده شده است، ناهر 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 شبه فلزها به حساب میآید و گاف نواری جزیی ۲/۰۸- الکترون ولتی را در راستای ۲ برای این ترکیب ایجاد شده و به دلیل سنگین بودن اتم بیسموت مودار گاف نواری جزیی ۱۹۸۵– الکترون ولت را در ار مرای این ترکیب ایجاد می کند. سایر نتایچ در این زمینه عبارتند از معدار گاف نواری جزیی ۱۹/۸ الکترون ولتی را در راستای ۲ برای این ترکیب ایجاد می کند. سایر نتایچ در این زمینه عبارتند از مده اسم شده اند. در تمام شکلهای زیر انرژی فرمی بر روی صفر (همان طور که در شکل نشان داده شده است) تراز



شکل ۲. ساختار نواری گالیم بیسموت بدون در نظر گرفتن برهم کنش اسپین ــ مدار با تقریب (الف) LDA



شکل ۳. ساختار نواری گالیم بیسموت با تقریب GGA با در نظر گرفتن برهم کنش اسپین ـ 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 رابطهٔ 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 گالیم بیسموت در فاز بلندروی رسم شدهاند.



شکل۴. ساختار فونونی همراه با چگالی حالتها بدون در نظر گرفتن برهم *ک*نش اسپین ــ مدار با تقریب (الف) GGA و (ب) LDA .



شکل ۵. ساختار فونونی همراه با چگالی حالتهای آن برای ترکیب گالیم بیسموت با تقریب GGA با در نظر گرفتن برهمکنش اسپین ــ 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 می شود. سه شاخهٔ پایینی که در نقطهٔ Γ مقدار صفر به خود می گیرند، شاخههای آکوستیکیاند؛ از این شاخههای آکوستیکی شاخهای که بالاترین فرکانس را نسبت به دو شاخهٔ دیگر دارد، شاخهٔ طولی و دو شاخهٔ دیگر عرضی هستند. سه شاخهٔ باقی مانده شاخههای اپتیکی هستند؛ که در این جا نیز شاخهای که بالاترین فرکانس را نسبت به دو شاخهٔ دیگر دارد، شاخهٔ طولی و دو شاخهٔ دیگر عرضی هستند. همچنین تعداد این شاخهها در راستای برخی مسیرها مانند Γ→ به ۴ شاخه تقلیل می باد؛ که علت آن از بین نرفتن تبهگنیهای موجود در اثر اختلال مرتبهٔ اول اسپین – مدار است. در نمودارهای رسم شده گافهای فرکانسی مشاهده می شود که در جدول (۳) آورده شدهاند.

	, , , , , ,				
کمیــت محاســبه	LDA	تقريــــب	تقريب GGA	ســاير نتــايج	
شده	لفريب ١٢٢هـ	GGA	(with SOC)	نظرى	لنايج تجربى
گاف فر کانسی	44/20	۴۸/۷۵	41/20		

جدول ۳. گاف فرکانسی محاسبه شده برای ترکیب گالیم بیسموت در فاز پایدار بلندروی (بر حسب ^۱-cm)

د: ویژگیهای گرمایی

اتمها در یک جامد حول نقطهٔ 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 رابطهٔ زیر بهدست میآید [۲]:

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



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 ــ مدار ب) GGA با در نظر گرفتن برهمکنش اسپین ــ مدار

در شکل (۷) نیز برای نمونه نمودار تغییرات آنتروپی بر حسب دما با استفاده از تقریب GGA و بدون در نظر گرفتن برهم کنش اسپین _ مدار و GGA با در نظر گرفتن برهم کنش اسپین _ مدار رسم شده است. همان طور 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 می شود، با استفاده از تقریب LDA و GGA بدون در نظر گرفتن برهم کنش 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 برهم کنش اسپین _ مدار به مقدار (Ry/Cell) ۱۱/۲۶۲۵۱ می رسد.



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

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

در مدلسازی جامدات، پیوندهای میان اتمها را به صورت فنرهایی نمایش میدهند که می تواند ار تعاشات گوناگونی را انجام دهد. این نوع پیوند از قانون هوک پیروی می کند که به منظور تعیین ضریب سختی این پیوند می توان از قانون هوک استفاده کرد و با محاسبهٔ میانگین مربع جابه جایی 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 نزدیک ترین همسایههاست و از آنجا که اتم Bi از اتم Ga سنگین تر است و فاصلهٔ بین همسایههای Ga بیش تر از همسایههای Bi میباشد، جابهجایی اتم Ga بیش تر از اتم Bi است؛ که در این شکل نیز مشاهده می شود. مقدار میانگین مربع جابهجایی در ۳۰۰ کلوین برای اتمهای Ga و Bi در ترکیب گالیم بیسموت در فاز بلندروی در جدول (۴) آورده شدهاند.



شکل ۸. میانگین مربع جابهجایی برای اتمهای تشکیل دهندهٔ گالیم بیسموت در ساختار بلندروی با تقریب GGA بدون در نظر گرفتن برهمکنش اسپین ــ مدار



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

حسب ² A)				
		با تقريب GGA	GGA با تقربب	
, حم	ب طريب ١٢٢		(soc)	
Ga	•/• \ Y	•/119	۰/۱۴۶	
Bi	•/• YV	۰/۰۳۶	•/• ۴۳	

جدول ۴. مقادیر میانگین مربع جابهجایی در ۳۰۰ کلوین برای اتمهای Ga و Bi در ترکیب گالیم بیسموت (بر

ظرفیت گرمایی یکی از بارزترین خواص گرمایی یک ترکیب در کاربرد آن است. ظرفیت گرمایی با مشـتق آنتروپـی نسبت به دما و یا به عبارتی با شیب نمودار تغییرات آنتروپی نسبت به دما رابطهٔ مستقیمی دارد. پس انتظار میرود کـه مقدار ظرفیت گرمایی نیز همانند آنتروپی با افزایش دما، افزایش یابـد. شـکل (۱۰) نمـودار تغییـرات ظرفیـت گرمـایی نسبت به دما را با استفاده از تقریبهای GGA بدون در نظر گرفتن برهم کنش اسپین مدار و GGA با در نظر گرفتن برهم کنش 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 ــ مدار (ب) GGA با در نظر گرفتن برهمکنش اسپین ــ مدار

با توجه به قانون دولن ـ پتی در دماهای بالا مقدار ظرفیت گرمایی ویژه، به یک مقدار اشباع می رسد، 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 برهم کنش اسپین ـ مدار، برابر با ۲۰۱ ۵/۷۱ و در دمای ۳۰۰ کلوین ظرفیت گرمایی، مقدار LDA دون در نظر گرفتن برهم کنش اسپین ـ مدار، برابر با ۲۰۰ ۵/۷۱۰ و در دمای ۳۰۰ کلوین ظرفیت گرمایی، مقدار ROP R دون در نظر گرفتن برهم کنش اسپین ـ مدار، برابر با GGA و در دمای ۳۰۰ کلوین ظرفیت گرمایی، مقدار ROP R دون ۵/۷۹۰ که معادل با (J ۲۰۰ ۲) ۲۵/۱۳ (J / ۲۵ را به خود می گیرد، این در حالی است که ایس مقادیر برای تقریب GGA بدون در نظر گرفتن برهم کنش اسپین ـ مدار، به ترتیب برابر با ROP R و ۸/۷۶۷ و ۲۰۰۸ و ۲۵/۷۶۷ و با در نظر گرفتن گرمایی در برهم کنش اسپین ـ مدار، به ترتیب برابر با ۲۵ ۸/۹۱ هستند. در دماهای پایین، مقدار ظرفیت گرمایی در هر سه تقریب به طور قابل ملاحظهای افت می کند و با نسبت T رفتار می کند، تا جایی که در دمای صفر مطلق مقدار آن به صفر میل می کند؛ که با واقعیات تجربی سازگاری خوبی دارند.

نتيجهگيرى

محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل در چارچوب نظریهٔ 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 نمی کند. همچنین پارامترهای ساختاری توافق خوبی با نتایج دیگران دارند. علاوه بر این با توجه به حجم بالای محاسبات نسبیتی ویژگیهای گرمایی این ترکیب، بهجز در مواردی خاص که دقت خیلی بالایی نیاز است، از این گونه محاسبات میتوان صرف نظر کرد. 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 Si3N4 from first-principles calculations"; Journal of Applied physics, vol 93, No.9, (2003) 5175-5180