مجله شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی
۱۲:۳۸ (۱٤۰۱) ۳۸-٤٥
Journal of Quantum Chemistry and Spectroscopy (JQCS)

مطالعهٔ ابتدا به ساکن ویژگی‌های فونونی وگرمایی ترکیب GaP در دو فاز بلندروی و هگزاگونال

حمدا... صالحی*، شیوا مخاوات، پیمان امیری

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

تاریخ ثبت اولیه:۱۴۰۱/۰۳/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده:۱۴۰۱/۰۵/۱۶، تاریخ پذیرش قطعی:۱۴۰۱/۰۶/۰۲

چکیده

در این کار ویژگی‌های فونونی، گرمایی و فشار گذار ترکیب گالیم‌فسفید دردو فاز پایدار بلندروی و فاز سینابار مورد بررسی قرار می‌گیرد. محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی و با استفاده از بستهٔ محاسباتی کوانتوم اسپرسو صورت گرفته است.شبه پتانسیل های مورد استفاده از نوع بارپایسته بوده و برای محاسبهٔ پتانسیل تبادلی-همبستگی از تقریب شیب تعمیم یافته استفاده شده است.نمودار انرژی برحسب حجم در فشار گذار نشان می دهد که فاز سینابار یک فاز شبه پایدار است. نمودار پاشندگی فونونی نشان می‌دهد که این ترکیب در فاز بلندروی دارای گافی بین $۲۴۲\ cm^{-1}$ تا $۳۱۱cm^{-1}$ و در فاز سینابار فاقد گاف می‌باشد. از مطالعهٔ خواص ترمودینامیکی دو فاز بلندروی و سینابار درمی‌یابیم که در هر دو فاز افت ظرفیت گرمایی در دماهای پایین، به صورت T^3 است. در دماهای بالا نیز ظرفیت گرمایی به $3NK_B$ (قانون دولن –پتی) نزدیک می‌شود.

واژه های کلیدی: گالیم‌فسفید، نظریهٔ‌تابعی چگالی، خواص فونونی، خواص گرمایی.

۱. مقدمه

گالیم فسفید یک نیم‌رسانا از گروه III-V می‌باشد [۱]. در طی چند سال اخیرفسفیدها (InP، GaP، AlP، BP) به دلیل خواص فیزیکی بی‌نظیرمانندرسانش گرمایی بالا، چگالی پایین وگاف نواری پهن توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۲]. به دلیل کاربرد در دستگاه‌های نورپردازی، این ترکیب یکی از مهمترین نیم‌رساناهای گروه III-V است [۳]. گالیم فسفید ماده‌ای مناسب برای

***عهده دار مکاتبات:** حمدا... صالحی

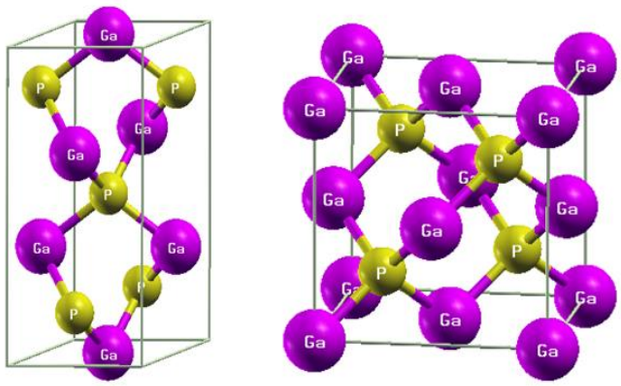
نشانی: گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

تلفن:۰۹۱۶۶۱۸۲۲۳۹ **پست الکترونیک:** E-mail: salehi_h@scu.ac.ir

سامانه‌های اپتیکی است که در محدودهٔ طیف مرئی MWIR [1] و LWIR[2] کار می‌کند. تعداد مواد در دسترس برای این کاربردها محدود است [۴]. این ترکیب اگرچه برای کاربردهای اپتیکی بهترین نیست (به دلیل دارا بودن گاف غیرمستقیم) ولی در قدرت مکانیکی، مقاومت شیمیایی، رسانش گرمایی و سختی بر دیگر مواد هم‌خانواده‌اش برتری دارد[۴]. گالیم‌فسفید در دمای اتاق و در شرایط محیط در ساختار مکعبی مرکز سطحی بلندروی[3] با گروه فضایی (۲۱۶)$F\bar{4}3m$متبلور می‌شود [۵]. در فشار کمی بالاتر از ۲۰ GPa، فاز فشار پایین بلندروی گالیم فسفید دستخوش یک گذار به فاز فلزی II می‌شود که در ابتدا تصور می‌شد که ساختار β-Sn مانند دارد، اگرچه ویژگی الگوی پراش آن با این تصور مطابقت نداشت. مطالعات بیشتر توسط نلمز[4] و همکاران در سال ۱۹۹۷ نشان داد که یک ساختار Cmcm با تمام ویژگی‌های الگوی پراش GaP-II سازگار است. تا فشار ۵۰ گیگاپاسکال تغییرات بیشتری مشاهده نشد. محاسبات اصول اولیه توسط موجیکا و همکاران وجود یک میدان پایداری برای فاز Sc16 و نزدیک پایداری برای فاز سینابار[5] (هگزاگونال)را نشان داد [۶]. فاز سینابار با کاهش فشار از فاز فشار بالای Cmcm (GaP-II)به‌دست آمد، وقتی فشار بیشتر کاهش پیدا کند به ساختار بلندروی (GaP-I) تبدیل می‌شود. چون گذار مستقیم از ساختار بلندروی به ساختار سینابار دیده نشده است، این فاز ممکن است شبه‌پایدار باشد [۷]. در ابتدا تصور می‌شد که فاز سینابار فقط مختص ترکیبات II-VI است. در سال ۱۹۹۷ نلمز و همکاران برای اولین بار این فاز را در ترکیب GaAs مشاهده کردند واین اولین دانش ما از فاز سینابار خارج از ترکیبات II-VI است. در سال ۱۹۹۷ موجیکاوهمکاران اولین مطالعهٔ نظری ساختارسینابار در ترکیبات III-V را انجام دادند. ساختار سینابار (با گروه فضایی$P3_121$) با دو ثابت شبکهٔa وc و دو پارامتر داخلی بدون بعد u_1 و u_2 توصیف می‌شود و به ازای $u_1=u_2=0.5$ تقارن به گروه فضایی$P6_422$ افزایش می‌یابد [۷]. در کار حاضر ساختار سینابار با گروه فضایی P۶۴۲۲ بررسی شده است. گالیم فسفید یک ترکیب دوتایی از عنصرهای گالیم (گروه *III*) و فسفر (گروه V) است. این ترکیب در شرایط معمولی در ساختار مکعبی بلندروی متبلور می‌شود و با اعمال فشار به فازهای سینابار و Cmcm گذار می‌کند. GaP به دلیل داشتن گاف نواری پهن و پایداری گرمایی و در نتیجه کاربردش در الکترونیک و الکترواپتیک دارای اهمیت فراوان است. به دلیل اهمیت کاربردی این ترکیب در این تحقیق بر آنیم تا به مطالعهٔ خواص آن بپردازیم. ساختار بلوری ترکیب GaP در دو فاز بلندروی و سینابار با استفاده از نرم‌افزار xcrysden رسم و در شکل (۱) نشان داده شده است.

بنابراطلاعات موجود تاکنون ویژگی های فونونی و گرمایی ترکیب گالیم فسفید با استفاده از روش شبه پتانسیل مورد بررسی قرار نگرفته است و هم چنین در فاز سینابار هیچ کار نظری و تجربی گزارش نشده است.لذا در این کارقصد بررسی ویژگی های فونونی و گرمایی ترکیب گالیم فسفید در فاز بلندروی و فازفشار بالای سینابار را با استفاده از روش شبه پتانسیل داریم.

[1] Mid-Wavelength Infrared
[2] Long-Wavelength Infrared
[3] zincblend
[4] Nelmes
[5] Cinnabar



شکل ۱. ساختار بلوری ترکیب گالیم‌فسفید در فازهای(الف) بلندروی و(ب) سینابار

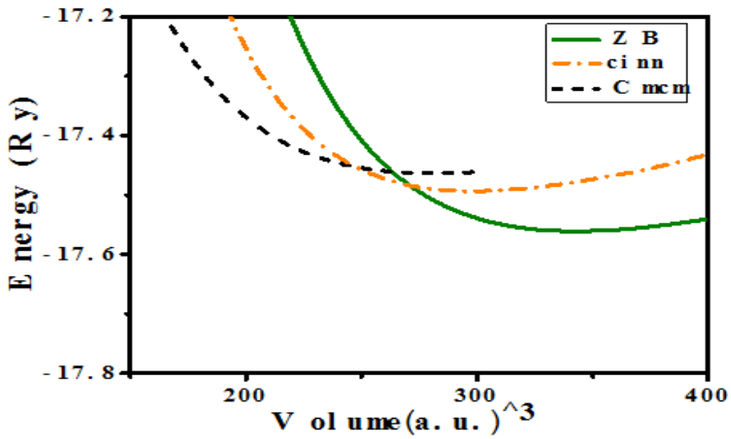
۲. روش‌های محاسباتی

محاسبات در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی و با استفاده از بستهٔ محاسباتیQuantum-Espresso انجام شده است. در این بستهٔ محاسباتی معادلات تک‌ذره‌ای کوهن-شم با استفاده از روش شبه‌پتانسیل و بسط توابع موج الکترون‌های ظرفیت بر حسب امواج تخت حل می‌گردد. شبه‌پتانسیل‌های مورد استفاده به روش بارپایسته ساخته شده و تابعی تبادلی- همبستگی آن‌ها از نوع GGA است. در شبه‌پتانسیل‌های به‌کار گرفته شده، حالت‌های ۴s و ۴p اتم گالیم و حالت‌های ۳s و ۳p اتم فسفر به عنوان حالت‌های ظرفیت در نظر گرفته شده‌اند. در محاسبات خودسازگار دقت محاسبات را 10^{-6}Ry در نظر گرفته‌ایم. با این دقت در فاز بلندروی با ۴ چرخه و در فاز سینابار با ۶ چرخه به همگرایی رسیده‌ایم.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. فشار گذار

در شکل (۲) انرژی کل فازهای بلندروی، سینابار و Cmcm به صورت تابعی از حجم رسم شده است. این خطوط بر معادلهٔ حالت مورناگون فیت شده‌اند. با محاسبهٔ شیب مشترک بین منحنی‌های انرژی -حجم مربوط به فازهای مختلف می‌توان فشار گذار فازی را به دست آورد.از منحنی‌های انرژی-حجم (شکل (۲)) ترکیب گالیم فسفید در سه فاز درمی‌یابیم که فشار گذار از فاز بلندروی به فاز Cmcm ۲۰/۹GPa و از فاز بلندروی به سینابار ، ۲۴GPa است. از آن‌جا که فشار گذار از بلندروی به Cmcm کم‌تر است در ابتدا این فاز (Cmcm) با افزایش فشار ترکیب در ساختار بلندروی شکل می‌گیرد. منحنی انرژی بر حسب حجم نشان می‌دهد که ساختار بهینه در فاز Cmcm حجم کم‌تری نسبت به فاز سینابار دارد. این بدان معنی است که برای گذار از فاز Cmcm به سینابار باید حجم سامانه را افزایش دهیم، این افزایش حجم معادل کاهش فشار (۱۷GPa) است. برای گذار مستقیم از فاز بلندروی به سینابار نیاز به افزایش بیشتر فشار در سامانه است و این بیان‌گر این است که در ابتدا فاز میانی Cmcm شکل می‌گیرد و گذار مستقیم از بلندروی به سینابار وجود ندارد و این فاز شبه‌پایدار است.

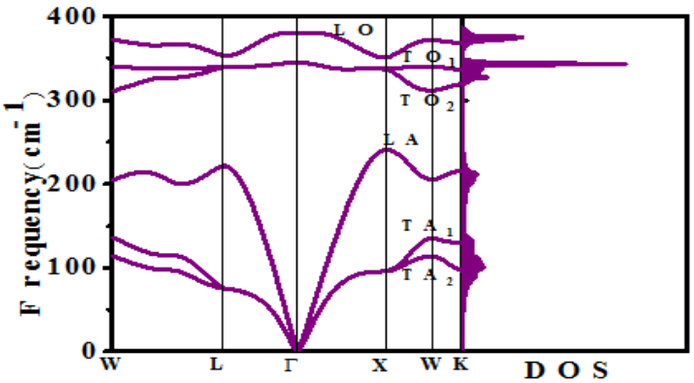


شکل ۲. منحنی‌های انرژی –حجم ترکیب گالیم‌فسفید به ازای فازهای مختلف بلندروی، سینابار و Cmcm در تقریب GGA.

۳-۲. خواص فونونی

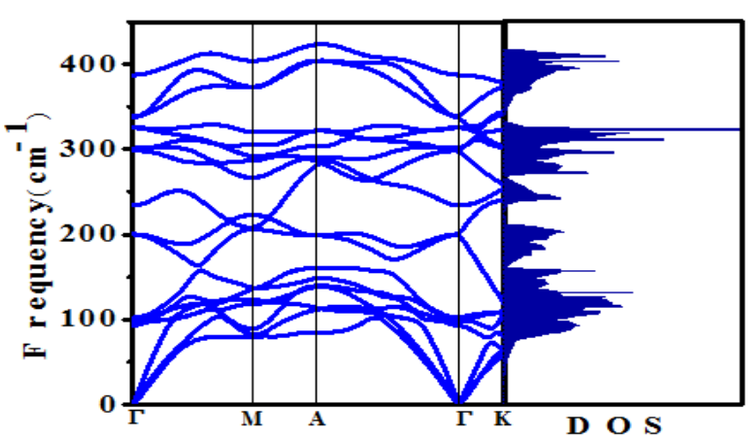
در شکل (۳) نمودار پاشندگی در فاز بلندروی در راستای بیشترین تقارن رسم شده است(این نمودار با نتایج موجود هم‌خوانی دارد [۸]). همچنین به منظور بررسی بیشتر نمودار چگالی‌حالت‌های فونونی نیز در کنار نمودار پاشندگی آورده شده است. تعداد شاخه‌ها در منحنی پاشندگی بستگی به تعداد اتم‌های پایه دارد. بنابراین به دلیل این‌که در یاختهٔ بسیط ساختار بلندروی دو اتم وجود دارد، نمودار پاشندگی فونونی این ساختار شامل ۶ شاخه است، که این شاخه ها به ۳ شاخهٔ صوتی (سه شاخه در پایین‌ترین انرژی) و سه شاخهٔ اپتیکی تقسیم می‌شوند. در یک جامد فونون‌های صوتی عرضی با طول موج بلند (مختصراً TA) امواج صوتی برشی هستند در حالی که فونون‌های صوتی طولی (LA) مربوط به موج‌های صوتی تراکمی‌اند. به دلیل این که معمولاً برش دادن یک بلور راحت‌تر از فشرده کردن آن است، فونون‌های TA با سرعت پایین‌تری نسبت به فونون‌های LA حرکت می‌کنند. دو ویژگی خاص فونون‌های TA در نیم‌رساناهای بلندروی و الماسی عبارتند از: ۱) منحنی‌های پاشندگی آن‌ها نزدیک لبهٔ منطقه نسبتاً مسطح است. ۲) در مرز منطقه انرژی آن‌ها بسیار کم‌تر از انرژی فونون‌های LA است. هم چنین از شکل چنین برمی‌آید که در مرکز منطقه فونون LO انرژی بیشتری نسبت به فونون TO دارد. دقیقاً در مرکز منطقه، هر سه شاخهٔ فونون‌های اپتیکی تبهگن شده‌اند که این امر را می‌توان به تقارن مکعبی ساختار بلندروی نسبت داد. دلیل آن در طبیعت جزئی یونی پیوند در بلورهای بلندروی است. مثلاً در GaP اتم‌های P نسبت به اتم‌های Ga در پیوند الکترون‌های بیش‌تری به اشتراک می‌گذارند. در نتیجه الکترون‌ها در پیوند کووالانسی به‌طور میانگین زمان بیشتری را نزدیک اتم‌های P می‌گذرانند. بنابراین اتم‌های P به مقدار کمی بار منفی و اتم‌های Ga به مقدار کمی بار مثبت می‌گیرند. از شکل چنین بر می‌آید که در حد $\vec{k} \to 0$ یعنی در حد طول موج‌های بلند هر سه شاخهٔ صوتی صفر می‌شوند و با افزایش بردار موج، ابتدا منحنی پاشندگی افزایش و سپس کاهش می‌یابد. با مقایسهٔ در شکل (۳) محدودهٔ بسامد بین بالاترین مد صوتی و پایین‌ترین مد اپتیکی منطقهٔ ممنوعه است که برای آن‌ها جواب‌های موج‌گونه برای $\vec{K}$های حقیقی وجود ندارد. این محدودهٔ

بسامدی را گاف ممنوعهٔ بسامدی می‌نامند. این منطقهٔ ممنوعه بین بسامد $۲۴۲\ cm^{-1}$ تا $۳۱۱cm^{-1}$ قرار گرفته است. هیچ مد فونونی اپتیکی و صوتی با چنین بسامد در این محدوده نمی‌تواند انتشار یابد. هم چنین در شکل نمودار چگالی حالت‌های فونونی نیز حضور منطقهٔ ممنوعه را به خوبی نشان می‌دهد.



شکل ۳. نمودار پاشندگی (سمت چپ) و چگالی حالت‌های فونونی (سمت راست) فاز بلندروی ترکیب گالیم‌فسفید.

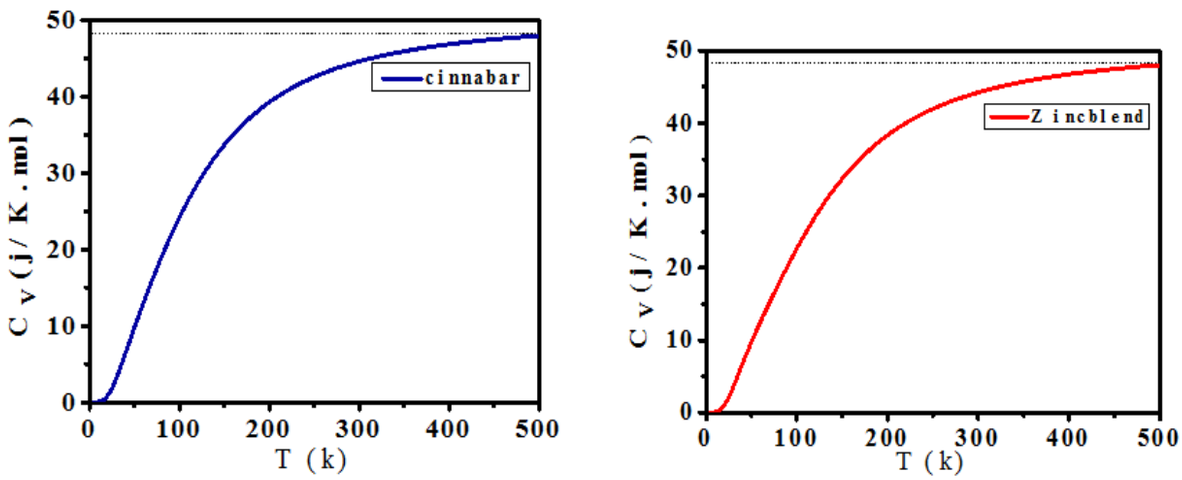
در شکل (۴) نمودار پاشندگی در راستای بیشترین تقارن به همراه نمودار چگالی‌حالت‌های فونونی ترکیب GaP در فاز سینابار رسم شده است. این ساختار دارای ۶ اتم در سلول واحد است. بنابراین در این فاز نمودار پاشندگی فونونی دارای ۱۸ شاخه است که ۳ تای آن‌ها که در نقطهٔ Γ درای بسامد صفر هستند صوتی اند. از این شاخه‌های صوتی شاخه‌ای که بالاترین بسامدرا نسبت به دو شاخهٔ دیگر دارد شاخهٔ طولی و دو شاخهٔ دیگر عرضی‌اند. ۱۵ شاخهٔ باقی‌مانده شاخه‌های اپتیکی هستند. که از این ۱۵ شاخه ۵ شاخه که در محدودهٔ بسامدی $۳۲۰cm^{-1}$ تا $۴۰۰cm^{-1}$ قرار دارند اپتیکی طولی و ۱۰ شاخهٔ باقی‌مانده اپتیکی عرضی هستند. همان طور که انتظار می‌رود بسامد مدهای صوتی در نقطهٔ گاما به صفر می‌رسد. در این شکل هیچ گاف بسامدی مشاهده نمی‌شود. تاکنون هیچ کار نظری و تجربی بر روی خواص فونونی ترکیب GaP در فاز سینابار گزارش نشده است.



شکل ٤. نمودار پاشندگی (سمت چپ) و چگالی حالت‌های فونونی (سمت راست) فاز سینابار ترکیب گالیم‌فسفید.

۳-۳. خواص گرمایی

ارتعاشات شبکه به طور کامل مسئول خواص گرمایی (ظرفیت گرمایی، رسانایی گرمایی، انتقال گرما و غیره) هستند, که در این جا ظرفیت گرمایی موردبررسی قرار می گیرد.درشکل (۵) نمودار گرمای ویژه برحسب دما برای دو فاز بلندروی و سینابار رسم شده است. همان‌طور که انتظار می‌رود در دماهای پایین، ظرفیت گرمایی به‌طور قابل ملاحظه‌ای افت می‌کند و این افت به صورت T^3 است. در دماهای بالا نیز طبق قانون دولن – پتی C_V به یک مقدار اشباع می‌رسد که در آن‌جا مستقل از دما است که از شکل می-بینیم که مقدار مجانبی ظرفیت گرمایی در فاز بلندروی ۴۷٫۹۸۸J/mol.K و در فاز سینابار ۴۷٫۹۶۳J/mol.K نزدیک می‌شود(قانون دولن –پتی). این مقدار با نتایج تجربی در دماهای بالا سازگاری دارد. با توجه به شکل (۵) گرمای ویژهٔ فاز بلندروی در دمای اتاق ۴۴٫۲۲۸ J/mol.K و گرمای ویژهٔ فاز سینابار در دمای اتاق ۴۴٫۶۰۹J/mol.K است.



شکل۵. نمودار گرمای ویژه برحسب دما برای برای ترکیب گالیم‌فسفید در دو فاز الف)بلندروی ب)سینابار.

٤. نتیجه گیری

نتایج حاصل از بررسی خواص فونونی ترکیب گالیم‌فسفید در فاز بلندروی نشان می‌دهد که در نمودار پاشندگی فونونی گافی به اندازهٔ $69\ cm^{-1}$ می‌باشد که این امر بیان می‌کند که هیچ مد فونونی صوتی و اپتیکی با چنین بسامدی در این محدوده نمی‌تواند انتشار یابد. از مطالعهٔ خواص ترمودینامیکی به این نتیجه رسیدیم که افت ظرفیت گرمایی در دماهای پایین، به‌صورت T^3 است. در دماهای بالا نیز ظرفیت گرمایی به $3Nk_B$ (قانون دولن –پتی) نزدیک می‌شود.

۵. مراجع

[1] Soni, H. R., Mankad, V., Gupta, S. D., Gupta, S. K., & Jha, P. K. (2012). An ab initio study of ground state, electronic and thermodynamical properties of GaP and Ga 2 P. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, *107*(1), 39-44.

[2] Jiao, Z. Y., Ma, S. H., & Guo, Y. L. (2011). Simulation of optical function for phosphide crystals following the DFT band structure calculations. *Computational and theoretical chemistry*, *970*(1-3), 79-84.

[3] Arbouche, O., Belgoumène, B., Soudini, B., Azzaz, Y., Bendaoud, H., & Amara, K. (2010). First-principles study on structural properties and phase stability of III-phosphide (BP, GaP, AlP and InP). *Computational materials science*, *47*(3), 685-692.

[4] Bahuguna, B. P., Saini, L. K., Sharma, R. O., & Tiwari, B. (2018). Strain and electric field induced metallization in the GaX (X= N, P, As & Sb) monolayer. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, *99*, 236-243.

[5] Liu, L., Wei, J. J., An, X. Y., Wang, X. M., Liu, H. N., & Wu, W. D. (2011). Investigations of phase transition, elastic and thermodynamic properties of GaP by using the density functional theory. *Chinese Physics B*, *20*(10), 106201.

[6] Bouarissa, N., Algarni, H., Al-Hagan, O. A., Khan, M. A., & Alhuwaymel, T. F. (2018). Optical properties and exciton binding energy and related parameters of CdTe: pressure-induced effects. *Optik*, *170*, 37-42.

[7] Ribeiro-Silva, C. I., Picinin, A., Rino, J. P., Menezes, M. G., & Capaz, R. B. (2019). Temperature effects on the structural phase transitions of gallium phosphide. *Computational Materials Science*, *161*, 265-275.

[8] Borcherds, P. H., Hall, R. L., Kunc, K., & Alfrey, G. F. (1979). The lattice dynamics of gallium phosphide. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, *12*(22), 4699.

Investigation of Phononic and thermal properties of Gallium Phosphide in two Zincblend and hexagonal phases

Hamdollah Salehi*[1], S. Mokhavat, P. Amiri

Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Submited: 05 June 2022, Revised: 07 August 2022, Accepted: 24 August 2022

Abstract

In this paper, the phononic , thermal properties and pressure transition of GaP in two stable phases, Zincblend and Cinnabar phase, have been investigated. Calculations were performed by using the pseudo-potential method in the framework of the density functional theory and using the Quantum Espresso code.The pseudopotentials applied here are generated using norm-conserving condition within GGA is used to calculate the exchange-correlation potential. The Energy –Volume diagram at the pressure transition shows that the cinnabar phase is metastable. The phonon scattering diagram shows that this compound has a gap between 242 cm^{-1} up 311 cm^{-1} in the Zincblend and there is no gap in the cinnabar phase. From the study of the thermodynamic properties of the two phases of Zincblend and Cinnabar, we find that in both phases, the drop in heat capacity at low temperatures is T^3. At high temperatures, the heat capacity become close to $3NK_B$ (Dulong –Petit law).

Keywords: *Gallium Phosphide, density functional theory, phonon modes, Thermal properties*.

***Corresponding author :** Hamdollah Salehi

Address: Department of Physics, Faculty of Science, ShahidChamran University, of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Tel: 09166182239 **E-mail:** salehi_h@scu.ac.ir