

مطالعه‌ی ابتدا به ساکن ویژگی‌های ساختاری و الکترونی HgTe در فازهای متفاوت

حمداالله صالحی*⁺، زینب ایزدی، پیمان امیری

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

چکیده: در این کار ویژگی‌های ساختاری و الکترونی ترکیب جیوه تلورید در فاز پایدار بلندروی و فازهای فشار بالای هگزاگونال، نمک سنگی، اورتورومبیک و سزیم کلرید مورد بررسی قرار گرفت. محاسبه‌ها با استفاده از روش شبه پتانسیل در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی و با استفاده از بسته‌ی محاسباتی کوانتوم اسپرسو صورت گرفت؛ و به منظور بررسی تأثیر برهم‌کنش اسپین-مدار بر روی ساختار نواری این ترکیب، در دو فاز بلندروی و هگزاگونال محاسبه‌ها به صورت نسبیته کامل انجام گرفت. منحنی‌های انرژی - حجم نشان می‌دهند که ترکیب جیوه تلورید با افزایش فشار از فاز بلندروی به فاز ساختاری هگزاگونال سینابار گذار کرده و سپس با افزایش بیش‌تر فشار ترکیب به ترتیب به فازهای ساختاری نمک سنگی، اورتورومبیک و سزیم کلرید گذار می‌کند. محاسبه‌های ساختار نواری نشان داد که این ترکیب در فاز پایدار بلندروی نیم‌رسانایی با گاف نواری صفر و در فاز هگزاگونال سینابار نیم‌رسانایی با گاف کوچک و غیر مستقیم می‌باشد و محاسبه‌های نسبیته کامل، سبب تصحیح‌های بسیار جزئی بر روی فازهای گوناگون ترکیب جیوه تلورید می‌شود. هم‌چنین این محاسبه‌ها برای سه فاز فشار بالای نمک سنگی، اورتورومبیک و سزیم کلرید ویژگی‌های فلزی را پیش‌بینی می‌کند. شکل چگالی ابرالکترونی ترکیب جیوه تلورید نشان‌دهنده‌ی حضور پیوندهای کووالانسی قوی در میان اتم‌های این ترکیب می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: جیوه تلورید؛ نظریه‌ی تابعی چگالی؛ منحنی انرژی - حجم؛ ساختار نواری.

KEYWORDS: Mercury telluride; Density functional theory; Energy-Volume curve; Band structure.

مقدمه

دیگر هستند [۲، ۳]. ترکیب جیوه تلورید در شرایط فشار معمولی دارای فاز مکعبی مرکز سطحی (بلندروی) با گروه فضایی (۲۱۶) F43m بوده و به نیم‌رسانایی با گاف نواری صفر یا گاف نواری معکوس معروف می‌باشد. این ترکیب در فشارهای بالا به ساختارهایی با ویژگی‌هایی به طور کامل متفاوت از ساختار حالت پایدار در فشار معمولی گذار می‌کند. همچنین ترکیب‌های جیوه به علت دارا بودن اربیتال d در نوار ظرفیت اصلی، ویژگی‌های ساختاری

ترکیب جیوه تلورید با فرمول شیمیایی HgTe متعلق به نیم‌رساناهای گروه II-VI می‌باشد. در سال‌های اخیر ترکیب‌های XTe (X=Zn, Cd, Hg) به علت دارا بودن ویژگی‌های نوری ویژه مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند [۱]. به طور کلی این ترکیب‌ها به دلیل داشتن گاف نواری مستقیم و ویژگی گسیل نور در دمای اتاق کاندیدای مناسبی برای مواد به کاررفته در سلول‌های خورشیدی، آشکارسازهای پرتو X در فیزیک هسته‌ای و ابزارهای اپتوالکترونی

+E-mail: salehi_h@scu.ac.ir

عقدہ دار مکاتبات

به روش باربایسته بر پایه تقریب شیب تعمیم یافته و تقریب چگالی موضعی استفاده شد. همچنین در بررسی ساختار نواری این ترکیب در فازهای بلند روی و هگزگونال افزون بر محاسبه‌های غیرنسبیتی؛ به منظور بررسی اثر جفت‌شدگی اسپین - مدار، محاسبات به صورت نسبیتی کامل (یعنی افزون اندازه حرکت مداری بایستی اندازه حرکت زاویه‌ای هم در نظر گرفته شود و اندازه حرکت کل برابر با مجموع اندازه حرکت زاویه‌ای و مداری است همچنین برهم کنش اسپین - مدار باعث می شود انرژی کل سامانه به جهت گیری اسپین الکترون نسبت به گشتاور مداری آن وابسته شود) نیز انجام شده است؛ ولی به دلیل حجم بالای این گونه محاسبه‌ها و تأثیر نداشتن بر روی ماهیت ماده و حتی تأثیر ناچیز بر روی گاف نواری، در سایر فازها، محاسبه‌ها به صورت غیرنسبیتی انجام گرفت. اربیتال‌های ظرفیت که در این شبه پتانسیل‌ها در نظر گرفته می شوند و محاسبه‌ها برای آن‌ها به کار می‌رود برای اتم جیوه $s^2 6s^{10} d^10$ و در اتم تلوریم $s^2 5s^2$ می‌باشند. پس از انجام آزمون‌های همگرایی لازم، مقدار انرژی قطع تابع موج تخت در هر دو تقریب برابر با 5.0 ری‌دبرگ انتخاب شد. برای فازهای بلند روی، هگزگونال، نمک سنگی، اورتورومبیک و کلریدسزیم انتگرال‌گیری بر روی ناحیه اول بریلونن، به ترتیب با استفاده از مش یکنواخت $8 \times 8 \times 8$ ، $8 \times 8 \times 6$ ، $8 \times 8 \times 8$ و $8 \times 8 \times 8$ و $15 \times 15 \times 15$ انجام شد. در محاسبه‌های حاضر، دقت همگرایی انرژی از مرتبه 10^{-7} ری‌دبرگ می باشد.

نتیجه‌ها و بحث

پارامترهای ساختاری ترکیب HgTe

برای شروع محاسبه‌ها، تعیین ثابت‌های شبکه و پارامترهای درونی الزامی است. هنگامی که شبکه در حالت تعادلی خود باشد بلور هیچ‌گونه تنش را متحمل نمی‌شود و فشار وارد بر آن صفر است. این پارامتر به صورت تجربی اندازه‌گیری شده است، ولی به منظور تأیید نتیجه‌های محاسباتی، پیش از آغاز محاسبه‌های ویژگی‌های ساختاری، لازم است که این پارامتر بهینه شود. به این ترتیب به منظور بهینه‌سازی پارامترهای شبکه از اجرای vc-relax استفاده شده است. نتیجه‌های محاسبه‌ها ثابت شبکه و نیز مدول حجمی و مشتق مدول حجمی در هر دو تقریب همراه با نتیجه‌های محاسباتی دیگران، و مقادیرهای تجربی موجود برای فازهای متفاوت ترکیب

و الکترونی متفاوتی از دیگر اعضای گروه II-VI دارا هستند [۴،۵]. در سال ۱۹۴۰ میلادی برای اولین بار بریجمن^(۱) تراکم‌پذیری ترکیب‌های HgTe و HgSe را اندازه‌گیری نمود.

بلیر^(۲) و اسمیت^(۳) در سال ۱۹۶۱ میلادی متوجه افزایش ناگهانی در مقاومت ترکیب جیوه تلورید در فشار ۱۶ kbar شدند. آن‌ها این تغییرها را به یک گذار مرتبه اول نسبت دادند [۶]. این گذار که توسط اندازه‌گیری‌های مقاومت و مطالعه پراش پرتو X نیز تأیید شد، گذار ساختاری از بلندروی به فاز هگزگونال سینابار می‌باشد. بررسی‌های تجربی بر روی جیوه تلورید نشان می‌دهد که این ترکیب در بازه‌ای از فشار در معرض یک گذار از شبه فلز به نیم‌رسانا و سپس یک فلز قرار می‌گیرد. این تغییرها در مقاومت همراه با گذارهای ساختاری از فاز بلند روی (ZB، فاز اول، شبه فلز) به فاز هگزگونال سینابار (فاز دوم، نیم‌رسانا) و سپس به فاز نمک سنگی (فاز سوم، فلز) می‌باشند [۷]. مطالعه‌های تجربی در حضور فشار بر روی این ترکیب وجود یک گذار فازی از ساختار نمک سنگی به یک فاز فلزی با ساختار اورتورومبیک را نشان می‌دهند. در سال ۱۹۷۹ میلادی شالمن و مک‌گیل با استفاده از روش بستگی قوی به مطالعه ابرشبکه‌های HgTe و CdTe پرداختند و با رسم ساختار نواری برای حالت انبوه این ترکیب در فشار معمولی مقدار گاف نواری صفر را به دست آوردند [۸]. همچنین هوانگ^(۴) و رواف^(۵) در سال ۱۹۸۵ میلادی برای این ترکیب در فشار 38.1 گیگاپاسکال یک ساختار مکعبی از نوع سزیم کلرید را پیش بینی نمودند [۹]. افزون بر این در سال ۲۰۱۱ میلادی سوان و همکاران به مطالعه ساختار نواری سامانه‌های HgX (X=S, Se, Te) با استفاده از تقریب QSGW هیبریدی و به کار بردن برهم کنش اسپین مدار پرداختند و متوجه ساختار نواری وارون برای ترکیب جیوه تلورید شدند [۱۰].

بخش نظری

روش انجام محاسبه‌ها

محاسبه‌ها در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شده است. در این بسته محاسباتی، معادله‌های تک ذره کوهن - شم با استفاده از روش شبه پتانسیل و بسط تابع موج الکترون‌های ظرفیت بر حسب موج‌های تخت حل می‌شود. در محاسبه‌ها از شبه پتانسیل‌های ساخته شده

(۱) Brigman

(۲) Blair

(۳) Smith

(۴) Huang

(۵) Ruoff

جدول ۱- پارامترهای ساختاری، مدول حجمی و تراکم پذیری محاسبه شده برای فاز بلندروی و مقایسه با نتیجه‌های دیگران.

کار تجربی [۶]	کار نظری [۶]	کار حاضر (GGA) با اسپین - مدار	کار حاضر (LDA)	کار حاضر (GGA)	کمیت‌های محاسبه شده
۶/۴۵۳	۶/۴۵۹	۶/۶۲۶	۶/۴۲۰	۶/۴۸۰	ثابت شبکه a(Å)
۶۷/۱۷۷	۶۷/۲۶۵	۷۲/۷۴۲	۶۶/۱۵۲	۶۸/۰۲۴	$V_0(\text{Å})^3$
۴۲/۳۰۰	۴۷/۶۰۰	۳۹/۶۰۰	۴۵/۶۰۰	۴۳/۴۰۰	$B_0(\text{Gpa})$
---	---	۴/۰۸۰	۴/۹۹۰	۶/۱۲۰	B'
۰/۰۲۳	۰/۰۲۱	۰/۰۲۵	۰/۰۲۲	۰/۰۲۳	$K(\text{Gpa})^{-1}$

جدول ۲- پارامترهای ساختاری، مدول حجمی و تراکم پذیری محاسبه شده برای فاز هگزاگونال و مقایسه با نتیجه‌های دیگران.

کار تجربی [۶]	کار نظری [۶]	کار حاضر (GGA) با اسپین - مدار	کار حاضر (LDA)	کار حاضر (GGA)	کمیت‌های محاسبه شده
۴/۴۸۳	۴/۳۸۲	۴/۴۴۸	۴/۴۳۰	۴/۴۴۸	ثابت شبکه a(Å)
۱۰/۰۲۲	۱۰/۰۲۸	۱۰/۱۲۶	۹/۹۱۰	۱۰/۱۲۶	ثابت شبکه c(Å)
۲/۲۳۵	۲/۲۸۸	۲/۲۷۶	۲/۲۳۷	۲/۲۷۶	نسبت c/a
۱۷۳/۲۱۶	۱۶۵/۵۹۸	---	۱۶۸/۴۲۷	۱۷۲/۲۹۲	$V_0(\text{Å})^3$
---	۵۷/۷۰۰	---	۵۰/۶۰۰	۵۲/۹۰۰	$B_0(\text{Gpa})$
---	---	---	۵/۱۰۰	۵/۲۲۰	B'
---	۰/۰۱۷	---	۰/۰۱۹	۰/۰۱۸۹	$K(\text{Gpa})^{-1}$

جدول ۳- پارامترهای ساختاری، مدول حجمی و تراکم پذیری محاسبه شده برای فاز سدیم کلرید و مقایسه با نتیجه‌های دیگران.

کار تجربی [۶]	کار حاضر (LDA)	کار حاضر (GGA)	کمیت‌های محاسبه شده
۵/۸۳۰	۵/۶۴۱	۵/۹۷۵	ثابت شبکه a(Å)
۴۹/۵۳۸	۴۴/۸۷۵	۵۳/۳۲۷	$V_0(\text{Å})^3$
---	۶۱/۰۰۰	۶۴/۰۰۰	$B_0(\text{Gpa})$
---	۵/۱۵۰	۵/۳۷۰	B'
---	۰/۰۱۶	۰/۰۱۵	$K(\text{Gpa})^{-1}$

شده توسط دیگران هم‌خوانی بیش‌تری دارد [۷]. همچنین با اعمال برهم‌کنش اسپین - مدار در محاسبه ثابت شبکه فاز بلندروی، خطای بیش‌تری را نسبت به مقدارهای تجربی، در مقایسه با حالتی که این جمله در نظر گرفته نشده، وارد نتیجه‌ها کرده است. از مقدارهای محاسبه شده برای مدول حجمی در فازهای متفاوت در می‌یابیم که با افزایش فشار از فاز بلندروی به فاز کلریدسزیم مقدار مدول حجمی افزایش یافته که این امر نشان دهنده افزایش سختی ماده می‌باشد.

جیوه تلورید به منظور مقایسه در جدول‌های ۱ تا ۵ آورده شده است؛ که B_0 مدول حجمی و B' مشتق مدول حجمی بر حسب فشار است. بنا بر اطلاعات موجود تاکنون کار نظری بر روی فاز سدیم کلرید ترکیب جیوه تلورید انجام نشده است.

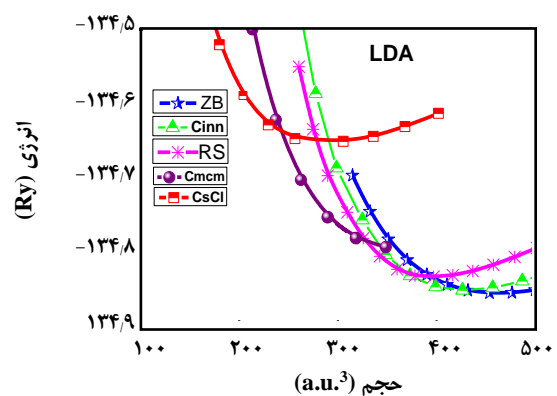
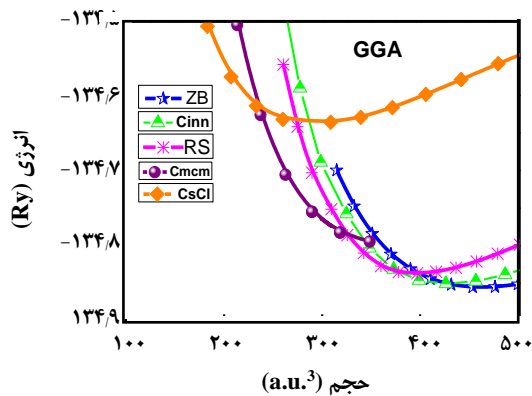
همان‌گونه که دیده می‌شود نتیجه‌های ثابت شبکه با تقریب GGA به تقریب برای تمام فازها نسبت به تقریب LDA به مقدارهای تجربی نزدیک‌تر است. هم‌چنین در مقایسه با تقریب LDA، مقدارهای محاسبه شده توسط تقریب GGA با کار نظری انجام

جدول ۴- پارامترهای ساختاری، مدول حجمی و تراکم پذیری محاسبه شده این کار برای فازاتورومبیک و مقایسه با نتیجه‌های دیگران.

کمیت‌های محاسبه شده	کار حاضر (GGA)	کار حاضر (LDA)	کار نظری [۶]	کار تجربی [۹]
ثابت شبکه a(Å)	۵/۷۲۰	۵/۲۷۶	۵/۶۱۲	۵/۵۶۲
ثابت شبکه b(Å)	۵/۴۵۸	۵/۰۱۲	۶/۱۹۴	۶/۱۵۲
ثابت شبکه c(Å)	۵/۱۰۵	۵/۱۰۱	۵/۱۰۲	۵/۱۰۵
$V_0(\text{Å})^3$	۷۹,۶۸۸	۶۷,۴۴۳	۸۸,۶۷۴	۸۷,۳۳۹
$B_0(\text{Gpa})$	۱۸۸,۲۰۰	۱۸۰,۷۰۰	۱۲۴,۷۰۰	-----
B'	۲/۶۰۰	۲/۴۴۰	-----	-----
$K(\text{Gpa})^{-1}$	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۰۸	-----

جدول ۵ - پارامترهای ساختاری، مدول حجمی و تراکم پذیری محاسبه شده برای فاز سزیم کلرید و مقایسه با نتیجه‌های دیگران.

کمیت‌های محاسبه شده	کار حاضر (GGA)	کار حاضر (LDA)	نظری [۶]	کار تجربی [۶]
ثابت شبکه a(Å)	۳/۵۱۷	۳/۰۴۳	۳/۳۰۲	۳/۲۹۹
$V_0(\text{Å})^3$	۴۳/۵۰۳	۲۸/۱۷۸	۳۶/۰۰۲	۳۵/۹۰۴
$B_0(\text{Gpa})$	۲۶۹/۴۰۰	۲۳۰/۵۰۰	۲۷۷/۲۰۰	-----
B'	۱/۰۰۰	۱/۲۷۰	-----	-----
$K(\text{Gpa})^{-1}$	۰/۰۰۳	۰/۰۰۴	۰/۰۰۳	-----



شکل ۱- مقایسه منحنی‌های انرژی - حجم برای فازهای متفاوت ترکیب جیوه تلورید در تقریب (الف) LDA و (ب) GGA.

دیده می‌شود ترتیب تشکیل فازهای ساختاری و یا به عبارت دیگر ترتیب پایداری فازهای متفاوت ترکیب به صورت $\text{ZincBlend} \rightarrow \text{Cinnabar} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{Cmcni} \rightarrow \text{CsCl}$ می‌باشد. با استفاده از شیب مشترک منحنی‌های انرژی - حجم فازهای گوناگون بلور جیوه تلورید می‌توان فشار گذار ساختاری میان دو فاز متفاوت را محاسبه نمود [۱۱]:

پایداری و گذارهای فازی در فشارهای بالا

یکی از راه‌های تعیین پایداری سامانه رسم منحنی انرژی - حجم به ازای فازهای متفاوت می‌باشد. از این منحنی افزون بر پایداری و ترتیب گذارهای فازی می‌توان فشار گذار را نیز محاسبه نمود. در شکل ۱ منحنی‌های انرژی - حجم به ازای فازهای متفاوت ترکیب جیوه تلورید در هر دو تقریب آورده شده است. همان‌گونه که

جدول ۶ - نتیجه‌های محاسبه شده برای فشارهای گذار در کار حاضر و مقایسه آن با نتیجه‌های دیگران.

P (Gpa)	کار حاضر		کار نظری [۱۲]	کار تجربی
	GGA	LDA		
Zinc blende→hexagonal	۱/۲	۲/۷	۲/۳	۱/۴ [۶]
hexagonal→rocksalt	۷/۷	۸/۴	۵/۷	۸/۰ [۱۱]
rocksalt→orthorombic	۱۵/۰	۱۳/۷	۱۳/۰	۱۱/۰ [۶]
orthorombic →CsCl	۳۲/۵	۲۷/۹	۵۷/۰	۳۸/۰ [۶]

می‌توان اتم‌ها و اربیتال‌هایی را که نقش اساسی‌تری در گذارهای احتمالی سامانه دارند شناسایی کرد. برای تشخیص نوع اربیتال‌های درگیر در گذارهای ساختار نواری می‌توان از بررسی نمودار چگالی حالت‌ها در کنار نمودار ساختار نواری بهره برد، یا می‌توان از این واقعیت استفاده نمود که اربیتال‌های d به لحاظ فضایی جایگزیده و اربیتال‌های s و p غیر جایگزیده هستند.

فاز بلندروی

ساختار نواری در راستای نقاط با تقارن بالا همراه با چگالی حالت‌ها در فاز بلندروی در شکل ۲ آورده شده است. انرژی فرمی به عنوان مبدأ انتخاب شده و مقیاس انرژی بر حسب الکترون ولت می‌باشد.

از نمودار چگالی حالت‌های کلی دیده می‌شود که حالت‌های درونی نوار ظرفیت در اطراف انرژی ۱۴- تا ۱۱- الکترون ولت دارای یک قله به بزرگی ۷/۶۶ (State/eV) است که به طور عمده ناشی از حالت S اتم تلوریم می‌باشد.

در میانه نوار ظرفیت و در اطراف انرژی ۷/۸- تا ۶/۵- الکترون ولت پنج نوار انرژی وجود دارند که با هم هم‌پوشانی کرده‌اند و حالت تبهگنی به وجود آمده است. هم‌چنین از نمودار چگالی حالت‌ها می‌توان دریافت که این نوارها متناظر با اربیتال‌های d اتم جیوه هستند. همان‌گونه که نمودار ساختار نواری نشان می‌دهد، نوارهای متناظر با اربیتال‌های d از پاشندگی کمی برخوردارند و چگالی حالت‌های مربوط به آن‌ها نسبت به بقیه ترازها بیش‌تر می‌باشد. این اربیتال‌ها از تراز فرمی دور بوده و می‌توان نتیجه گرفت که تأثیر چندانی در ایجاد پیوند میان دو اتم ندارند. یکی از عامل‌های مهم در ایجاد اربیتال‌های هیبریدی، مشابه بودن انرژی اربیتال‌های اتمی است. بنابراین از شکل ۲ برمی‌آید که در پایان نوار ظرفیت و در حوالی انرژی فرمی، چگالی حالت‌ها ناشی از

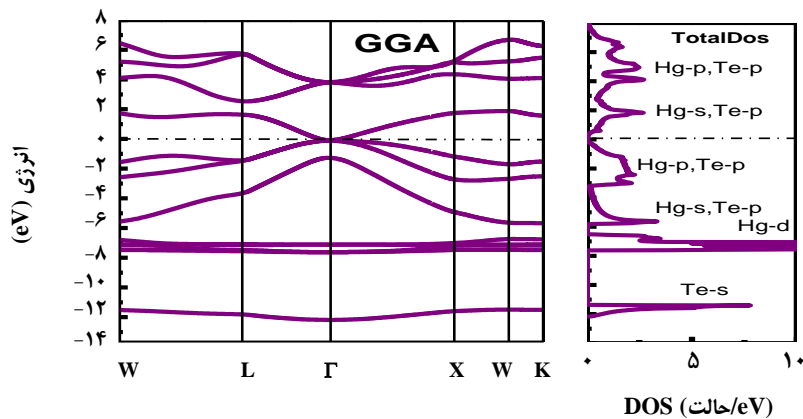
$$P = \frac{(E_{p1} - E_{p2})}{(V_{p1} - V_{p2})} \quad (1)$$

در جدول ۶ مقدرهای فشار گذار محاسبه شده در هر دو تقریب GGA و LDA گزارش شده و با نتیجه‌های تجربی و نظری مقایسه شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود برای تقریب فشار گذار از فاز ساختاری بلند روی (گروه فضایی $F\bar{4}3m(216)$) به فاز ساختاری هگزاگونال سینابار (گروه فضایی $p3_121$) ۱/۲ گیگاپاسکال، از فاز هگزاگونال سینابار به فاز سدیم کلرید ۷/۷ گیگاپاسکال، از فاز نمک طعام به فاز ارتورومبیک ۱۵ گیگاپاسکال و سرانجام از فاز ارتورومبیک (گروه فضایی Cmc) به فاز کلرید سزیم (گروه فضایی $Fm3m$) ۳۲ گیگاپاسکال محاسبه شد. از آن‌جا که هر افزایش فشار معادل با کاهش حجم در سامانه می‌باشد برای گذار از فاز پایدار به فازهای فشار بالا می‌بایست حجم سامانه را کاهش داد.

از نتیجه‌های فشار گذار برای فازهای متفاوت جیوه تلورید در هر دو تقریب درمی‌یابیم که نتیجه‌های به دست آمده از تقریب GGA نسبت به LDA مطابقت بیش‌تری با مقدرهای فشار گذار تجربی دارند. با توجه به این که در مقایسه با تقریب LDA، نتیجه‌های مربوط به مقدرهای بهینه ثابت شبکه، مدول حجمی و فشار گذار در تقریب GGA نزدیکی بیش‌تری با مقدرهای به دست آمده از کار تجربی دارند، ادامه محاسبه‌ها را تنها توسط تقریب GGA انجام داده‌ایم.

ساختار نواری

به کمک نمودار ساختار نواری بلور می‌توان به اندازه گاف نواری و ویژگی‌هایی مانند رسانا، نیم‌رسانا و یا عایق بودن ترکیب و یا حتی به نوع گاف از نظر مستقیم یا غیر مستقیم بودن پی برد. افزون بر آن

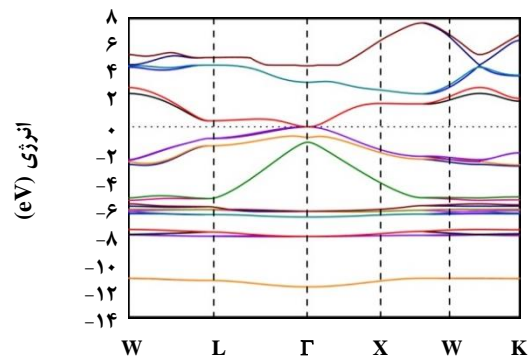


شکل ۲- نمودار ساختار نواری ترکیب تلورید جیوه در فاز بلندروی در تقریب GGA (چپ) همراه با منحنی چگالی حالتها (راست).

تلورید جیوه در فاز پایدار بلندروی است و با نتیجه‌های به دست آمده توسط دیگران سازگاری باشد [۶]. همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود، در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار در حالت پایه سبب از بین رفتن تبهگنی در برخی از مناطق ناحیه اول بریلوئن می‌شود، یا به بیان دیگر با اعمال اثر اسپین - مدار در حالت پایه، تبهگنی‌های نوارها شکسته و به سمت بالا و پایین کشیده می‌شود (در بازه ۶- تا ۸- الکترون ولت) و در راستای Γ گافی جزئی را ایجاد می‌کند که این یکی از ویژگی‌های بارز شبه‌فلزها به حساب می‌آید (شکل ۳). در صورتی که در حالت پایدار گافی دیده نمی‌شود و در نوارها تبهگنی نیز وجود دارد (شکل ۲). هم چنین شایان ذکر است که در انجام محاسبه‌ها، برهم‌کنش اسپین - مدار؛ جمله‌ی $\bar{S}\cdot\bar{L}$ لحاظ شده است؛ که طبق آن اندازه حرکت‌های زاویه‌ای مداری و اسپینی به‌طور مغناطیسی با یک‌دیگر جفت می‌شوند، از این حقیقت ناشی می‌شود که حرکت الکترون در مدار خودمیدان مغناطیسی ایجاد می‌کند؛ که این میدان مغناطیسی بر روی اندازه حرکت زاویه‌ای اسپینی اعمال می‌شود و نتیجه‌های به دست آمده از وارد کردن جمله $\bar{S}\cdot\bar{L}$ ، یکی تغییر در مقدار انرژی ترکیب و دیگری نمایش گاف نواری منفی در فاز پایدارش می‌باشد. در حالی که این برهم‌کنش تأثیری بر ماهیت شبه‌فلزی ترکیب و اندازه گاف نواری نداشته است.

فاز ساختاری هگزاگونال

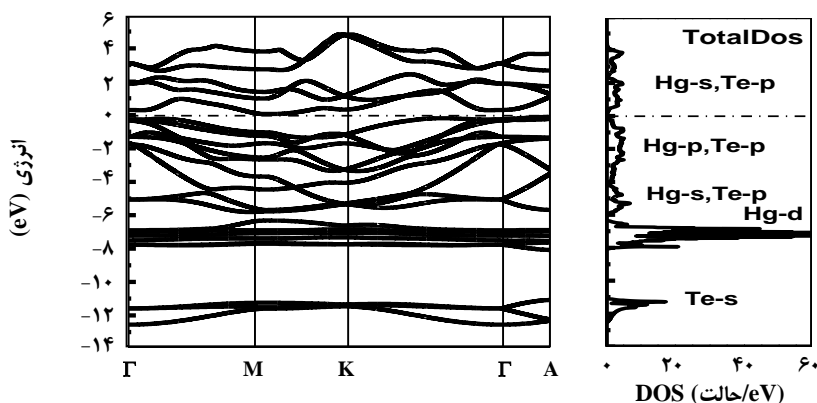
در شکل ۴ ساختار نواری جیوه تلورید در فاز هگزاگونال همراه با چگالی حالتها نشان داده شده است.



شکل ۳- نمودار ساختار نواری ترکیب تلورید جیوه در فاز بلندروی در تقریب GGA با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار.

هیبریدشدگی حالت‌های p اتم تلوریم و حالت‌های s و p اتم جیوه می‌باشد. در نزدیکی انرژی فرمی چگالی حالت‌های اشغال شده مخالف صفر است و این نشانه‌ای بر عدم وجود گاف در این ساختار می‌باشد. در نوار رسانش هیبریدشدگی اربیتال‌های s اتم جیوه و p اتم تلوریم غالب می‌باشد، این هیبریدشدگی‌ها نشانه‌ای بر وجود پیوندهای کووالانسی در میان این دو اتم می‌باشد. با دور شدن از تراز فرمی تأثیر اربیتال s اتم جیوه کم رنگ شده و اربیتال p اتم جیوه جایگزین می‌شود.

همان‌گونه که در نمودار ساختار نواری می‌بینیم پایین نوار رسانش در نقطه Γ ناشی از هم‌پوشانی حالت‌های s اتم جیوه و p اتم تلوریم است. در این نقطه کمینه نوار رسانش و بیشینه نوار ظرفیت با هم مماس می‌شوند که این امر منجر به صفر شدن اندازه گاف نواری می‌شود. این نتیجه بیانگر ویژگی شبه‌فلزی ترکیب



شکل ۴- نمودار ساختار نواری ترکیب جیوه تلورید در فاز سینابار در تقریب GGA (چپ) همراه با منحنی چگالی حالت‌های الکترونی (راست).

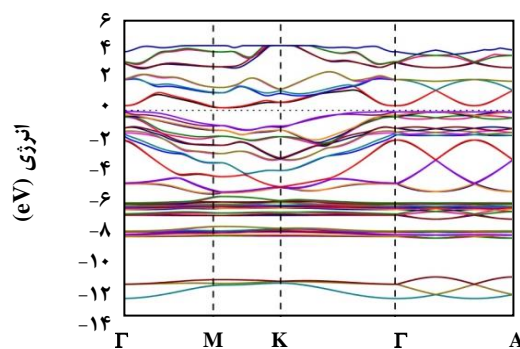
۵) بزرگی این گاف به مقدار 0.25 الکترون ولت افزایش یافته و در ماهیت نیم‌رسانایی ترکیب در این فاز تغییر محسوسی ایجاد نکرده است. بنابر اطلاعات موجود تاکنون هیچ کار تجربی در زمینه ساختار الکترونی بر روی فاز هگزگونال سینابار این ترکیب انجام نشده است که بتوان نتیجه‌های به دست آمده را با آن مقایسه نمود.

فازهای ساختاری کلریدسزیم و کلریدسزیم

در شکل (۶-الف) و (۶-ب) به ترتیب نمودار ساختار نواری هر دو فاز نمک سنگی و کلریدسزیم را به همراه منحنی چگالی حالت‌های کلی آورده‌ایم. نوارهای انرژی با عبور از مرز منطقه تراز فرمی را قطع کرده و منجر به خاصیت فلزی ترکیب در این دو فاز می‌شوند. در نزدیکی تراز فرمی اربیتال‌های p هر دو اتم با هم هم‌پوشانی می‌کنند و این اربیتال‌ها سهم به‌سزایی را در ایجاد پیوند میان اتم‌ها دارا هستند. چگونگی مشارکت اربیتال‌ها در این دو فاز همانند فاز بلندروی و هگزگونال می‌باشد. برای فاز ساختاری کلریدسزیم هیچ کاری تجربی و نظری در دسترس نیست.

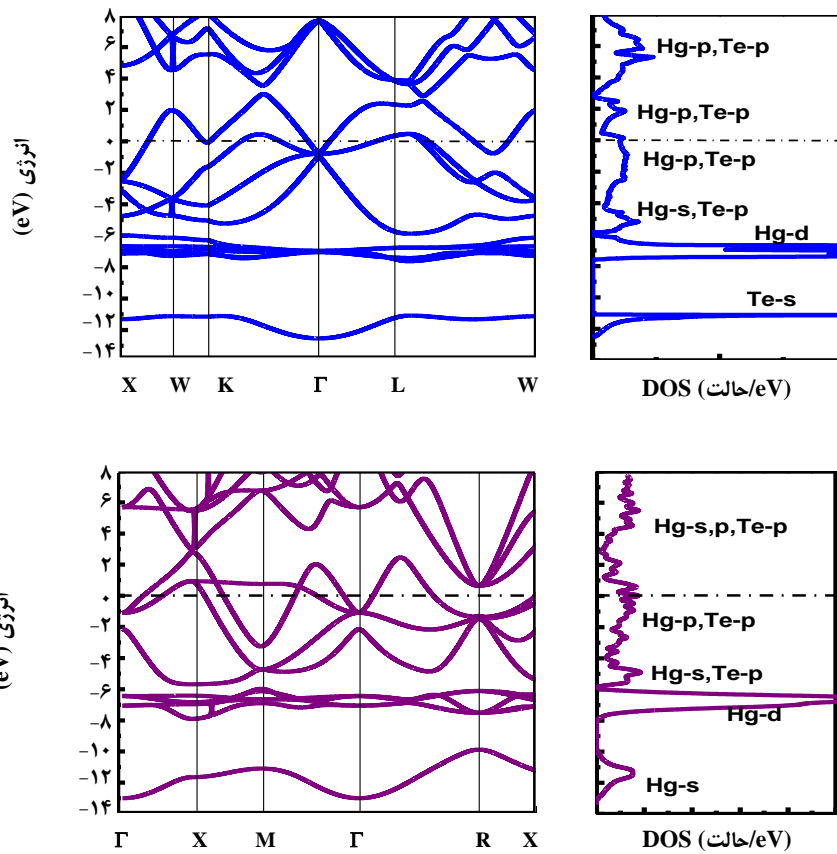
فاز ساختاری ارتورومبیک

در این ساختار به دلیل این که نوارهای انرژی بالای نوار ظرفیت تراز فرمی را قطع کرده و به سمت مبدأ انرژی، که منطبق بر تراز فرمی است، جابجا می‌شوند، یک ساختار فلزی دیده می‌شود (شکل ۷). در این ساختار نسبت به دو ساختار بلندروی و به سمت انرژی‌های بالا حرکت می‌کند. افزایش فشار منجر

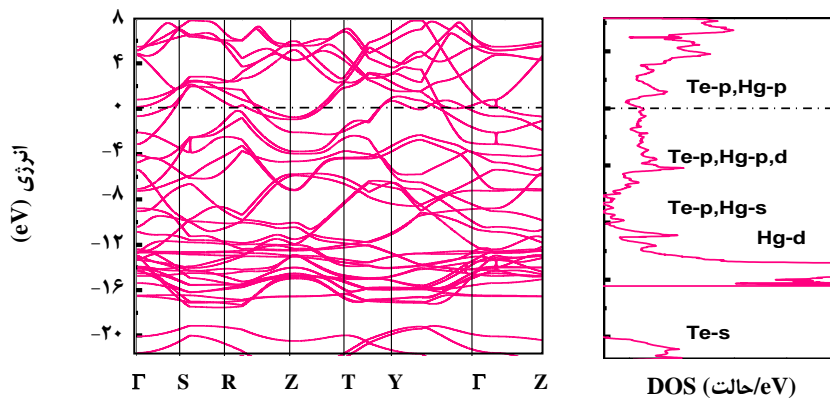


شکل ۵ - نمودار ساختار نواری ترکیب جیوه تلورید در فاز سینابار در تقریب GGA با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار.

نوارهای موجود در میانه نوار ظرفیت ناشی از اربیتال‌های d اتم‌های جیوه می‌باشند، این نوارها همان‌گونه که پیش نیز بیان شد جایگزیده و تخت هستند و چگالی حالت متناظر با آن‌ها زیاد می‌باشند. در این ساختار اربیتال‌هایی که در ایجاد گاف نواری سهمیم هستند حالت‌های p اتم‌های تلوریم و p و s اتم‌های جیوه می‌باشند. در این ساختار یک گاف نواری غیر مستقیم از نقطه A به M وجود دارد. یعنی این که الکترون‌ها افزون بر این که باید از گاف عبور کنند، برای رسیدن به نقطه M لازم است در مسیری افقی با انرژی ثابت ولی به ازای مقادیرهای گوناگون K حرکت نمایند و این امر با جذب یا گسیل یک فونون همراه خواهد بود. میزان گاف نواری فاز هگزگونال 0.16 الکترون ولت محاسبه شده است که با گاف به دست آمده از منحنی چگالی حالت‌ها همخوانی دارد و با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین - مدار (شکل



شکل ۶ - نمودار ساختار نواری ترکیب جیوه تلورید (چپ) همراه با منحنی چگالی حالت‌های الکترونی (راست) در فاز الف نمک سنگی و (ب) کلرید سزیم.

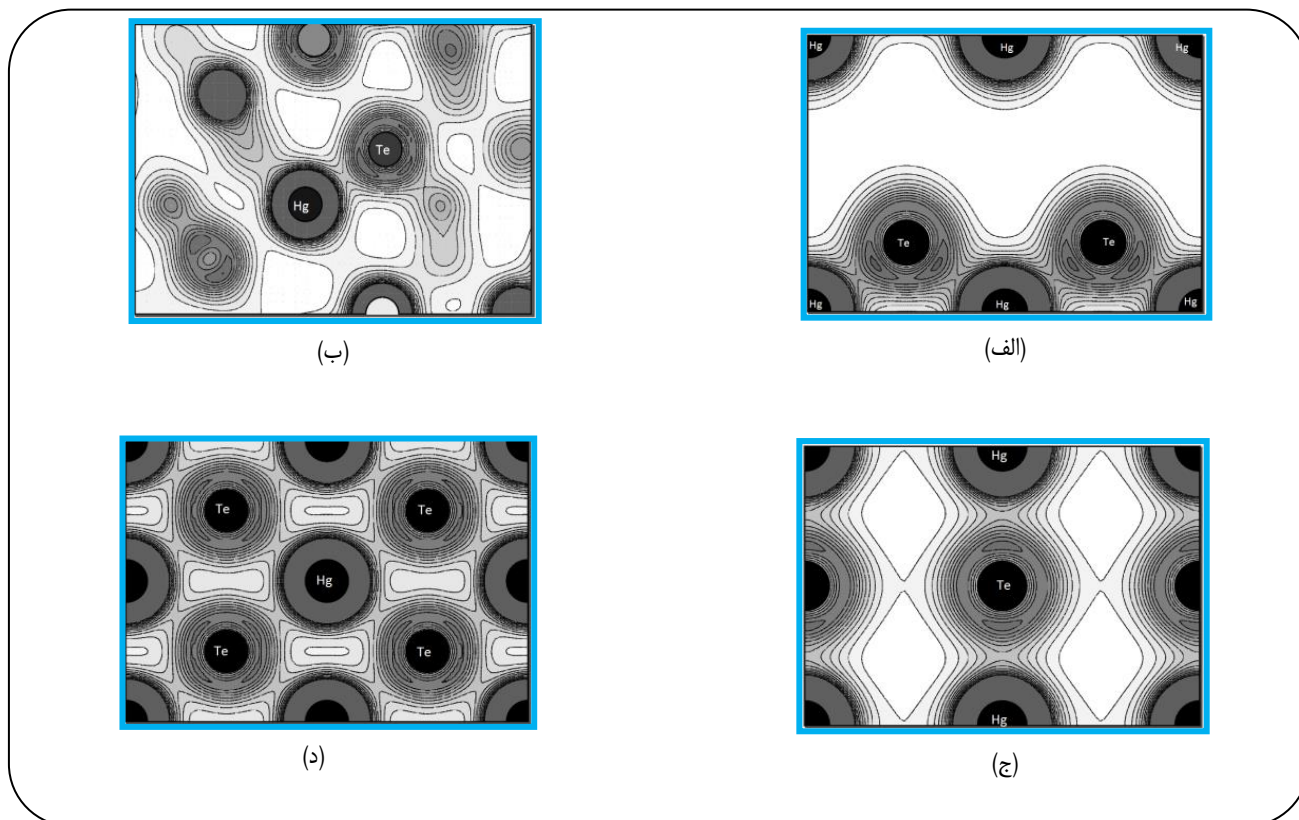


شکل ۷ - نمودار ساختار نواری ترکیب جیوه تلورید (چپ) همراه با منحنی چگالی حالت‌های الکترونی (راست) در فاز ارتورومبیک.

چگالی ابر الکترونی

چگالی ابر الکترونی چگونگی توزیع بار اطراف اتم‌ها را نشان می‌دهد. احتمال یافتن الکترون در هر ناحیه معین متناسب با چگالی ابر الکترونی

هگزاگونال انرژی فرمی افزایش یافته و با افزایش فشار تراز فرمی کاهش گاف نواری و بروز رفتار فلزگونه ترکیب جیوه تلورید در فازهای ساختاری گوناگون می‌شود.

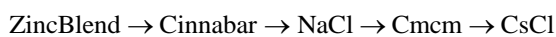


شکل ۸ - چگالی ابرالکترونی ترکیب جیوه تلورید در (الف) فاز بلند روی در صفحه (۱۱۰)، (ب) فاز هگزاگونال سینابار در صفحه (۴۴۰)، (ج) فاز نمک سنگی در صفحه (۱۱۰)، و (د) فاز سزیم کلرید در صفحه (۴۴۰).

کووالانسی میان دو اتم می‌باشد.

نتیجه‌گیری

نتیجه‌های به دست آمده از اندازه‌گیری مدول حجمی نشان می‌دهند که ترکیب جیوه تلورید در فاز پایدار بلندروی ترکیبی به نسبت نرم بوده و مقدار مدول حجمی برای این ترکیب در فازهای فشار بالا از فاز بلندروی به فاز سزیم کلرید افزایش می‌یابد. بررسی منحنی‌های انرژی - حجم برای فازهای متفاوت ترکیب جیوه تلورید ترتیب پایداری فازها را به صورت زیر نشان می‌دهد:



بررسی ساختار نوارهای انرژی و چگالی حالت‌های ترکیب جیوه تلورید نشان می‌دهد که این ترکیب در فاز بلندروی نیم‌رسانایی با گاف نواری صفر می‌باشد. محاسبه‌های مربوط برای فاز ساختاری هگزاگونال خاصیت نیم‌رسانایی با گاف نواری کوچک را پیش‌بینی می‌کند. اعمال تصحیح‌های نسبیتی ماهیت شبه‌فلزی ترکیب را در فاز بلندروی، حفظ کرده و در فاز هگزاگونال،

در آن ناحیه می‌باشد. این احتمال در ناحیه‌ای که ابرالکترونی تراکم بیش‌تری داشته باشد بیش‌تر خواهد بود. با توجه به میزان توزیع بار در اطراف اتم‌ها می‌توان نوع پیوند بین آن‌ها را تشخیص داد. تراکم زیاد بار بین اتم‌ها نشان دهنده قوی بودن پیوند و تراکم کم‌تر الکترون‌ها بین دو اتم پیوند ضعیف‌تری را نشان می‌دهد. با توجه به کم بودن میزان اختلاف الکترونگاتیوی عنصر جیوه و تلوریوم بر طبق مقیاس الکترونگاتیوی پائولینگ [۱۳] می‌توان نتیجه گرفت که در این ترکیب پیوند موجود در میان اتم‌ها به میزان زیادی از نوع کووالانسی می‌باشد. شکل ۸ چگالی ابرالکترونی ترکیب جیوه تلورید را در فاز پایدار و فازهای فشار بالا نشان می‌دهد.

به‌طور کلی در ترکیب‌های مربوط به کلکوژن‌های جیوه، جیوه با دو الکترون s خود و اتم‌های کلکوژن با چهار الکترون p خود در پیوند شرکت می‌کنند. در این ترکیب‌های پیوندها بیش‌تر از نوع کووالانسی با هیبرید شدن sp^3 می‌باشند [۱۴]. از شکل‌های چگالی ابرالکترونی چنین بر می‌آید که میان دو اتم جیوه و تلوریوم تراکم بار بسیاری وجود دارد. این تراکم زیاد نشان‌دهنده‌ی بر حضور پیوندهای

در این ساختارها می‌شود. نمودار چگالی ابر الکترونی در فازهای گوناگون بیانگر حضور پیوندهای کووالانسی در ترکیب HgTe می‌باشد.

به صورت جزئی پهنای گاف نواری را افزایش می‌دهد. هم چنین بر طبق انتظار نتیجه‌ها برای سه فاز فشار بالای نمک سنگی، ارتورومبیک و کلریدسزیم ساختاری فلزی را پیش‌بینی می‌کند چرا که افزایش فشار سبب کاهش گاف نواری و رفتار فلزگونه

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۲۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۲۵

مراجع

- [1] Tan J., Ji G., Chen X., Zhang L., Wen Y., [The High-Pressure Phase Transitions and Vibrational Properties of Zinc-Blende XTe \(X= Zn, Cd, Hg\): Performance of Local-Density-Approximation Density Functional Theory](#), *Computational Materials Science*, **48**: 796-801 (2010).
- [2] Mnasri S., Abdi-Ben Nasrallah S., Sfina N., Bouarissa N., Said M., [Electronic, Lattice Vibration and Mechanical Properties of CdTe, ZnTe, MnTe, MgTe, HgTe and Their Ternary Alloys](#), *Semiconductor Science and Technology Semicond. Sci Technol.*, **24**:095008-095016 (2009).
- [3] Varshney D., Shriya S., Khenata R., [Structural Phase Transition and Elastic Properties of Mercury Chalcogenides](#), *Materials Chemistry and Physics*, **135**: 365-384 (2012).
- [4] Hassan F.E.H., Al Shafaay B., Meradji H., Ghemid S., Belkhir H., Korek M., [Ab initio Study of the Fundamental Properties of HgSe, HgTe and Their HgSe_xTe_{1-x} Alloys](#), *Physica Scripta*, **84**: 065601(7pp) (2011).
- [5] Ohtani A., Seike T., Motobayshi M., Onodera A., [The Electrical Properties of and HgTe under Very High Pressure](#), *J.Phys. Chem. Solids*, **43**: 627-632 (1982).
- [6] Aimin H., Xiaocui Y., Ruomeng Y., Chunxiao G., Riping L., Yongjun T., [Study of Structural Stabilities and Optical Properties of HgTe under High Pressure](#), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **70**: 433-438 (2009).
- [7] McMahan M., Wright N., Allan D., Nelmes R., [High-Pressure Crystal Structure of HgTe-IV](#), *Phys. Rev. B*, **53**:2163-2166 (1996).
- [8] Schulman J., McGill T., [Ideal CdTe/HgTe Superlattices](#), *Journal of Vacuum Science and Technology*, **16**: 1513-1516 (1979).
- [9] Boutaiba F., Zaoui A., Ferhat M., [Fundamental and Transport Properties of ZnX, CdX and HgX \(X = S, Se, Te\) Compounds](#), *Superlattices and Microstructures*, **46**: 823-832 (2009).
- [10] Svane N., Christensen E., Cardona M., Chantis A.N., van Schilfgaarde M., Kotani T., [Quasiparticle Band Structures of B-HgS, HgSe and HgTe](#), *Phys. Rev. B*, **84**: 205205(7pp) (2011).
- [11] Varshney D., Shriya S., Khenata R., [Structural Phase Transition and Elastic Properties of Mercury Chalcogenides](#), *Materials Chemistry and Physics*, **135**: 365-384 (2012).
- [12] Biering S., Schwerdtfeger P., [A Comparative Density Functional Study of the High-Pressure Phases of Solid ZnX, CdX, and HgX \(X = S, Se, and Te\): Trends and Relativistic Effects](#), *The Journal of Chemical Physics*, **137**: 034705-034717 (2012).

- [13] Pauling L., "The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: an Introduction to Modern Structural Chemistry", Cornell University Press, (1960).
- [14] Delin A., Excitation Spectra and Ground-State Properties from Density-Functional Theory for the Inverted Band-Structure Systems B-HgS, HgSe, and HgTe, *Phys. Rev. B*, **66**: 035117-035125 (2002).