

بررسی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و فشار گذار ترکیب GaP در فازهای گوناگون و تحت فشار

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

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

چکیده: در این مقاله ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و فشار گذار ترکیب GaP در فازهای گوناگون بررسی شده است. محاسبه‌ها با استفاده از روش شبه پتانسیل، در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از کد محاسبه‌های PWscf انجام شده است. شبه پتانسیل‌های مورد استفاده با شرایط بار پایسته ساخته شده‌اند و تابعی تبادل-همبستگی آن‌ها از نوع LDA و GGA می‌باشد. نتیجه‌های به دست آمده از تراکم پذیری نشان می‌دهد که با افزایش فشار از فاز بلندروی به Cmcmm مدول حجمی افزایش یافته در نتیجه ماده سخت‌تر می‌شود. بررسی منحنی‌های انرژی حجم نشان‌دهنده شبه پایدار بودن فاز سینابار در ترکیب GaP است. مطالعه ساختار نواری بیانگر این است که این ترکیب در فاز بلندروی و سینابار نیم‌رسانا با گاف نواری غیرمستقیم و در فاز Cmcmm فلز است. همچنین چگالی ابرالکترونی بیانگر کووالانسی بودن پیوند بین اتم‌های Ga و P است.

واژگان کلیدی: گالیم فسفید، نظریه تابعی چگالی، ویژگی‌های الکترونی، کوانتوم اسپرسو

KEYWORDS: Gallium phosphide, Density functional theory, Electron properties, Quantum espresso

مقدمه

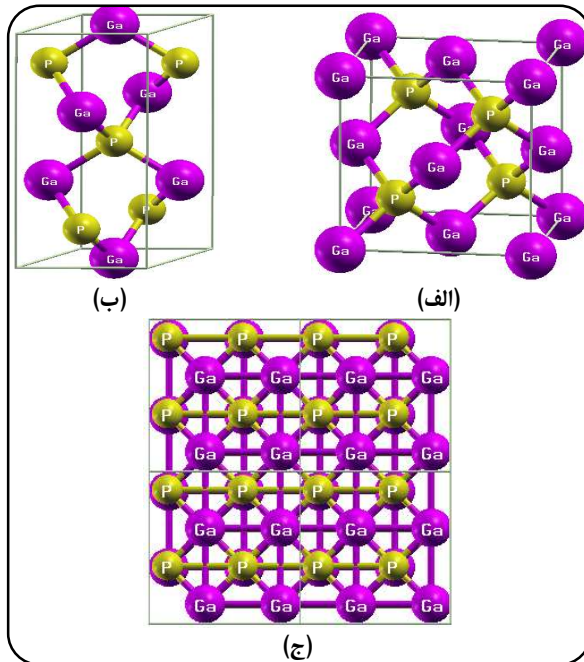
رنگ‌های قرمز، نارنجی و سبز تولید می‌کند [۳]. گالیم فسفید در دمای اتاق و در شرایط محیط در ساختار مکعبی مرکز سطحی بلندروی با گروه فضایی $F\bar{4}3m$ (۲۱۶) متبلور می‌شود [۴]. در فشار کمی بالاتر از ۲۰ GPa فاز فشار پایین بلندروی GaP دستخوش یک گذار به فاز فلزی Cmcmm می‌شود [۴]. مطالعه‌های پیش‌تر توسط نلمز^۱ و همکاران در سال ۱۹۹۷ میلادی نشان داد که یک ساختار Cmcmm با تمام ویژگی‌های الگوی پراش GaP-II سازگار است. محاسبه‌های اصول اولیه توسط موجیکا و همکاران وجود یک میدان پایداری برای فاز Sc16 و نزدیک پایداری برای فاز سینابار (هگزائگونال) را نشان داد [۵]. فاز سینابار با کاهش فشار از فاز فشار بالای Cmcmm (GaP-II) به دست آمد، وقتی فشار بیش‌تر کاهش پیدا کند به ساختار بلندروی

گالیم فسفید یک ترکیب دوتایی از عنصرهای گالیم (گروه III) و فسفر (گروه V) است. این ترکیب یک نیم‌رسانا از گروه III-V می‌باشد. گالیم فسفید به دلیل داشتن گاف نواری پهن، پایداری گرمایی بالا و کاربرد فراوان در صنعت الکترونیک بسیار مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. گالیم فسفید از معدود ترکیب‌هایی است که در محدوده طیف مرئی MWIR و LWIR کار می‌کند. GaP به دلیل داشتن ضریب شکست بالا می‌تواند در کاهش انحراف‌های هندسی مفید باشد [۲، ۱]. یکی از مهم‌ترین کاربردهای گالیم فسفید استفاده از آن در تولید دیودهای منتشر کننده نور (LED) است. رنگ نور ساطع شده و کارایی LEDها در درجه اول به ساختار نواری موادی که در ساخت آن‌ها به کار می‌رود بستگی دارد. بر این اساس GaP

*Email: salehi_h@scu.ac.ir

(۱) Nelmes

* عهده‌دار مکاتبات



شکل ۱ - ساختار بلوری ترکیب گالیم فسفید در فازهای (الف) بلندروی، (ب) سینابار و (ج) Cmc_m

بهینه‌سازی شبه پتانسیل مورد استفاده، برای توصیف برهمکنش‌های الکترون-یون از شبه پتانسیل‌های نوع بار پایسته استفاده شد. در شبه پتانسیل‌های به کار گرفته شده، حالت‌های $4s$ و $4p$ اتم گالیم و حالت‌های $3s$ و $3p$ 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 هر دو تقریب در فاز بلندروی با ۴ چرخه، در فاز سینابار با ۶ چرخه و در فاز Cmc_m با ۵ چرخه به همگرایی رسیده‌ایم. ساختار بلوری ترکیب GaP در هر سه فاز بلندروی، سینابار و Cmc_m با استفاده از نرم‌افزار xcrystden رسم و در شکل ۱ نمایش داده شده است.

در این کار انرژی قطع بهینه در تقریب شیب تعمیم یافته در سه فاز بلندروی، سینابار و Cmc_m برابر با ۴۰ ریدبرگ و در تقریب چگالی موضعی برابر با ۳۵ ریدبرگ می‌باشد. علاوه بر این نقاط k تعیین کننده اعداد موج در منطقه اول بریلوئن مورد استفاده برای حل معادله‌های کوهن-شم می‌باشد. تعداد نقاط k مجاز درون بلور برابر با تعداد سلول‌های واحد در شبکه است. مقدارهای بهینه k در تقریب شیب تعمیم یافته به ترتیب در سه فاز بلندروی، سینابار و Cmc_m برابر با ۲۰، ۷۵ و ۱۷۲ و در تقریب چگالی موضعی اسپینی برابر با ۱۶، ۶۰ و ۱۱۲ می‌باشد.

(GaP-I) تبدیل می‌شود. چون گذار مستقیم از ساختار بلندروی به ساختار سینابار دیده نشده است، این فاز ممکن است شبه پایدار باشد [۶]. در سال ۱۹۹۷ میلادی مویچکا و همکاران اولین مطالعه نظری ساختار سینابار در ترکیب‌های III-V را انجام دادند. در سال ۱۹۶۴ میلادی ریچارد زالین^۱ و ویلیام پل^۲ ساختار نواری الکترونی ترکیب GaP در فاز بلندروی را مورد مطالعه و اندازه‌گاف نواری غیرمستقیم را $2/2\text{eV}$ گزارش کردند [۷،۳]. کارهای نظری انجام شده نیز غیرمستقیم بودن این گاف را تأیید کرده‌اند. در سال ۱۹۹۷ میلادی مویچکا و همکاران اولین مطالعه نظری ساختار سینابار در ترکیب‌های III-V را انجام دادند [۸]. در سال ۲۰۱۸ میلادی بلاسا و همکاران با استفاده از نظریه تابعی چگالی و با روش اربیتال‌های مافین-تین خطی کامل و کد محاسبه‌های Vasp ویژگی‌های اپتیکی؛ ساختاری و کشسانی ترکیب گالیم فسفید را در فاز بلند روی مورد مطالعه و بررسی قرار دادند و همچنین اثر ناخالصی را بر روی ویژگی‌های ساختاری، چگالی حالت‌ها و ضریب‌های کشسانی مورد بررسی قرار دادند و یک گاف نواری غیر مستقیم به اندازه $1/5$ الکترون ولت به دست آوردند [۹]. در مراجع [۱۱،۱۰] نیز مورد بررسی قرار گرفته است. علاوه بر این اثر ترمومکانیکی و انتقال گرما نیز در مراجع [۱۳،۱۲] مورد بررسی قرار گرفته است و در سال ۲۰۲۰ میلادی جذب اپتیکی بر روی گالیم فسفید در فاز ورتسایت به صورت تجربی مورد بررسی قرار گرفت [۱۴]. تاکنون هیچ گونه کار تجربی و نظری بر روی ترکیب GaP در فاز سینابار و Cmc_m گزارش نشده است. در نتیجه در این کار بررسی و تحلیل ویژگی‌های ساختاری و الکترونی ترکیب GaP در فاز بلندروی و فازهای فشار بالا سینابار و Cmc_m مورد مطالعه و تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد.

روش انجام محاسبات

محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از بسته محاسباتی Quantum-Espresso انجام شده است. در این بسته محاسباتی معادله‌های تک‌ذره‌ای کوهن-شم با استفاده از روش شبه پتانسیل و بسط توابع موج الکترون‌های ظرفیت بر حسب امواج تخت حل می‌شود. شبه پتانسیل‌های مورد استفاده به روش بارپایسته ساخته شده و تابعی تبادل-همبستگی آن‌ها از نوع LDA و GGA است. در روش شبه پتانسیل، انتخاب شبه پتانسیل مناسب برای توافق بهتر نتیجه‌های به دست آمده با نتیجه‌های تجربی و نیز کاهش حجم محاسبات از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بنابراین در نتیجه

(۱) Richard Zallen

(۲) William Paul

جدول ۱ - ثابت شبکه بهینه محاسبه شده برای ترکیب گالیم فسفید در فاز بلندروی در کار حاضر و مقایسه با نتیجه‌های دیگران

کار تجربی [۱۸]	کار نظری (Vasp) [۱۷]	کار نظری (Abinit) [۱۶]	کار نظری (Wien2k) [۱۵]	کار حاضر (LDA)	کار حاضر (GGA)	کمیت‌های محاسبه شده
۵/۴۴۷	۵/۴۹۸	۵/۲۹۵	۵/۵۱۲	۵/۴۱۱	۵/۴۵۷	ثابت شبکه a (A°)
----	۰/۹۳۶	۲/۷۹۰	۱/۱۹۳	۰/۶۶۰	۰/۱۸۳	درصد خط نسبت به مقدار تجربی
۴۰/۴۰۲	۴۱/۵۴۸	۳۷/۱۱۴	۴۱/۹۱۴	۳۹/۶۰۷	۴۰/۶۲۵	حجم سلول واحد (A°)³
----	۲/۸۳۶	۸/۱۳۸	۳/۷۴۲	۱/۹۶۷	۰/۵۵۰	درصد خط نسبت به مقدار تجربی

جدول ۲ - ثابت شبکه بهینه محاسبه شده برای ترکیب گالیم فسفید در فاز سینابار در کار حاضر

کار حاضر (LDA)	کار حاضر (GGA)	کمیت‌های محاسبه شده
۳/۸۴۱	۳/۸۴۶	ثابت شبکه a (A°)
۸/۴۵۴	۸/۴۷۲	ثابت شبکه c (A°)
۲/۲۰۰	۲/۲۰۲	c / a
۱۰۸/۰۱۴	۱۰۸/۵۲۸	حجم سلول واحد (A°)³

جدول ۳ - ثابت شبکه بهینه محاسبه شده برای ترکیب گالیم فسفید در فاز Cmcmm در کار حاضر و مقایسه با نتیجه‌های دیگران

کار نظری (Wien2k) [۲۰]	کار نظری [۱۹]	کار حاضر (LDA)	کار حاضر (GGA)	کمیت‌های محاسبه شده
۵/۱۴۰	۴/۷۰۷	۵/۴۰۶	۵/۴۲۹	ثابت شبکه a (A°)
۵/۴۰۱	۴/۹۴۹	۵/۷۰۰	۵/۷۱۶	ثابت شبکه b (A°)
۱/۰۵۰	۱/۰۵۱	۱/۰۵۴	۱/۰۵۲	b/a
۴/۹۸۵	۴/۷۰۱	۵/۰۳۰	۵/۰۴۶	ثابت شبکه c (A°)
۰/۹۶۹	۰/۹۹۸	۰/۹۳۰	۰/۹۳۹	c/a
۶۹/۱۹۴	۵۴/۷۵۴	۷۷/۴۹۷	۷۸/۲۹۴	حجم سلول واحد (A°)³

نتیجه‌ها

ویژگی‌های ساختاری

یکی از پارامترهای مهم در شبیه‌سازی ساختار بلوری و بررسی ویژگی‌های ترکیب مورد نظر، ثابت شبکه است. ثابت شبکه تعادلی هنگامی به دست می‌آید که شبکه در پایین‌ترین حالت انرژی خود باشد. هنگامی که شبکه در حالت تعادلی خود است بلور هیچ گونه تنش را متحمل نمی‌شود و فشار وارد بر آن صفر است. در جدول‌های ۱ تا ۳ مقدارهای بهینه ثابت‌های شبکه برای ترکیب GaP در دو تقریب LDA و GGA به ترتیب برای سه فاز بلندروی، سینابار و Cmcmm گزارش و با نتیجه‌های دیگران نیز مقایسه شده است.

مدول حجمی

مدول حجمی معیاری از سختی بلور است. به بیان دیگر مدول حجمی تمایل جسم به تغییر شکل در همه جهات را زمانی که نیرویی ثابت در تمام جهات وارد می‌شود بیان می‌کند. برای تغییر حجم کوچک، مدول حجمی را می‌توان به عنوان یک سری توانی

از فشار در اطراف P=0 بسط داد و می‌توان معادله‌ای برای E بر حسب V به دست آورد که با معادله حالت مورناگون داده می‌شود [۲۱]. تراکم‌پذیری (K) وارون B₀ است. هر چه مدول حجمی بیش‌تر باشد بلور سخت‌تر است و خاصیت تراکم‌پذیری کم‌تر است و در نتیجه انتظار داریم اتم‌ها در فاصله دورتری از هم قرار داشته باشند. در جدول‌های ۴، ۵ و ۶ مقدارهای مدول حجمی، مشتق مدول حجمی و تراکم‌پذیری محاسبه شده در کار حاضر به ترتیب برای سه فاز بلندروی، سینابار و Cmcmm گزارش و با نتیجه‌های دیگران مقایسه شده است.

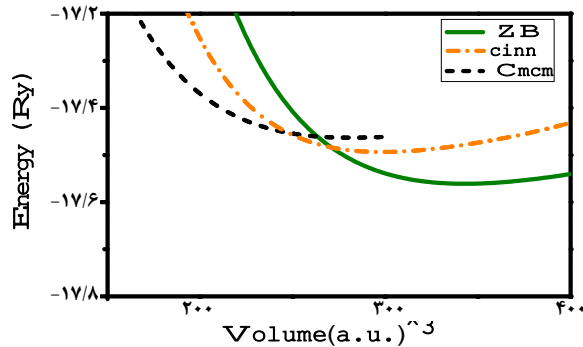
نتیجه‌های محاسبه‌های مدول حجمی نشان می‌دهد که با افزایش فشار از فاز بلندروی به Cmcmm مدول حجمی افزایش یافته در نتیجه ماده سخت‌تر شده و تراکم‌پذیری آن کاهش می‌یابد.

منحنی‌های انرژی-حجم و پیش‌بینی فشارگذار

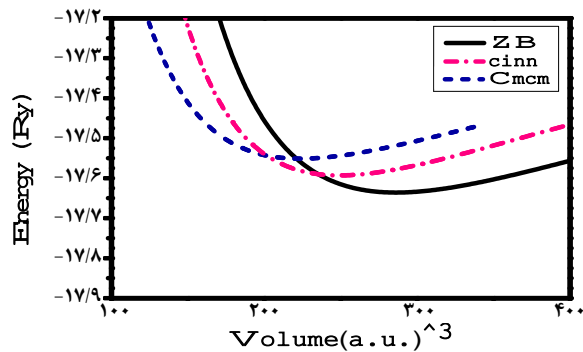
یکی از روش‌های تعیین پایداری سامانه رسم منحنی انرژی-حجم به ازای فازهای گوناگون می‌باشد. از این منحنی علاوه بر پایداری و

جدول ۴ - مقدارهای محاسبه شده برای مدول حجمی، مشتق آن و تراکم پذیری در فاز بلندروی در کار حاضر و مقایسه با نتیجه های دیگران

کار تجربی [۱۸]	کار نظری (Vasp) [۱۷]	کار نظری (Abinit) [۱۶]	کار نظری (Wien2k) [۱۵]	کار حاضر (LDA)	کار حاضر (GGA)	کمیت های محاسبه شده
۸۸/۷۰۰	۷۶/۹۳۰	۸۶/۳۹۶	۷۶/۸۲۳	۸۱/۱۰۰	۸۸/۱۰۰	B_0 (GPa)
-----	۱۳/۲۹۶	۲/۵۹۷	۱۳/۳۹۰	۸/۵۶۸	۰/۶۷۶	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی
-----	-----	۴/۳۳۷	۴/۲۹۶	۳/۱۱۰	۳/۰۹۰	B'_0
۰/۰۱۱	۰/۰۱۲	۰/۰۱۱	۰/۰۱۳	۰/۰۱۲	۰/۰۱۱	K (GPa) ^{-۱}
-----	۹/۰۹۰	۰/۰۰۰	۱۸/۱۸۱	۹/۰۹۰	۰/۰۰۰	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی



شکل ۲ - منحنی های انرژی-حجم ترکیب گالیم فسفید به ازای فازهای گوناگون بلندروی، سینابار و Cmcm در تقریب GGA



شکل ۳ - منحنی های انرژی-حجم ترکیب گالیم فسفید به ازای فازهای گوناگون بلندروی، سینابار و Cmcm در تقریب LDA

کاهش فشار (۱۷GPa) است. برای گذار مستقیم از فاز بلندروی به سینابار نیاز به افزایش بیش تر فشار در سامانه است و این بیانگر این است که در ابتدا فاز میانی Cmcm شکل می گیرد و گذار مستقیم از بلندروی به سینابار وجود ندارد و این فاز شبه پایدار است.

در شکل ۳ نمودار منحنی انرژی-حجم با استفاده از تقریب LDA رسم شده است. در این تقریب فشار گذار از بلندروی به Cmcm، ۲۱/۱۴۲GPa، از سینابار به Cmcm، ۱۸/۴۵۴GPa و از بلندروی به سینابار (گذار غیرمستقیم) ۲۲/۱۵۴GPa به دست آمده است

جدول ۵ - مقدارهای محاسبه شده برای مدول حجمی، مشتق مدول حجمی و تراکم پذیری در فاز سینابار در کار حاضر

کار تجربی	کار نظری	کار حاضر (LDA)	کار حاضر (GGA)	کمیت های محاسبه شده
-----	-----	۹۰/۰۰۰	۹۵/۰۰۰	B_0 (Gpa)
-----	-----	۳/۳۳۰	۳/۵۸۰	B'_0
-----	-----	۰/۰۱۱	۰/۰۱۰	K (GPa) ^{-۱}

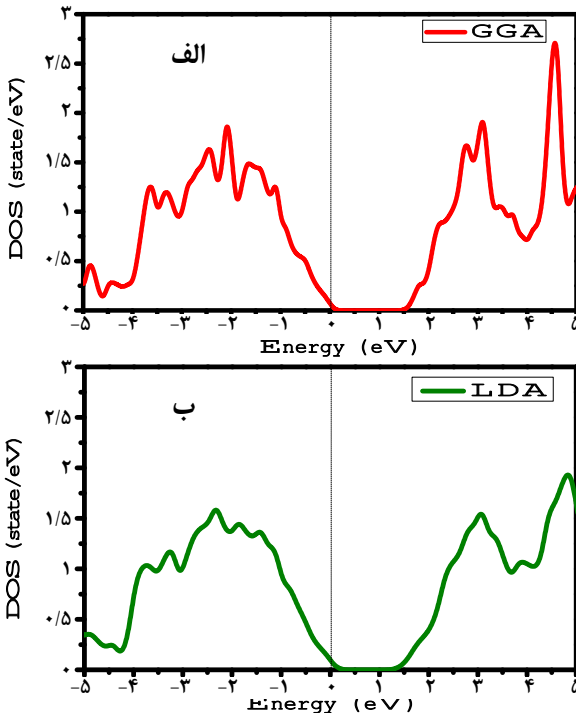
جدول ۶ - مقدارهای محاسبه شده برای مدول حجمی، مشتق مدول حجمی و تراکم پذیری در فاز Cmcm در کار حاضر و مقایسه با نتیجه های دیگران

کار تجربی	کار نظری [۲۰]	کار حاضر (LDA)	کار حاضر (GGA)	کمیت های محاسبه شده
-----	۸۳/۸۴۰	۱۱۰/۰۰۰	۱۱۵/۵۰۰	B_0 (Gpa)
-----	۴/۶۵۰	۴/۰۰۰	۴/۱۵۰	B'_0
-----	۰/۰۱۱	۰/۰۰۹	۰/۰۰۸	K (GPa) ^{-۱}

ترتیب گذارهای فازی می توان فشار گذار را نیز محاسبه نمود. در شکل ۲ انرژی کل فازهای بلندروی، سینابار و Cmcm به صورت تابعی از حجم رسم شده است. این خطوط بر معادله حالت مورناگون فیت شده اند. با محاسبه شیب مشترک بین منحنی های انرژی-حجم مربوط به فازهای گوناگون می توان فشار گذار فازی را به دست آورد.

$$P = \frac{E_2 - E_1}{V_2 - V_1} \quad (۱)$$

از منحنی های انرژی-حجم، شکل ۲ ترکیب GaP در سه فاز درمی یابیم که فشار گذار از فاز بلندروی به فاز Cmcm ۲۰/۹GPa و از فاز بلندروی به سینابار، ۲۴GPa است. از آن جا که فشار گذار از بلندروی به Cmcm کم تر است در ابتدا این فاز (Cmcm) با افزایش فشار ترکیب در ساختار بلندروی شکل می گیرد. منحنی انرژی بر حسب حجم نشان می دهد 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



شکل ۴ - نمودار چگالی حالت‌های کلی ترکیب گالیم فسفید در فاز بلندروی با دو تقریب (الف) GGA و (ب) LDA

نقطه‌چین نشان داده شده است. طیف چگالی حالت‌های کل برحسب انرژی در دو تقریب GGA و LDA در گستره -5 تا 5 الکترون ولت در شکل ۴ رسم شده است. مهم‌ترین پارامتری که می‌توان از نمودار چگالی حالت‌های کلی استخراج کرد گاف نواری است که در تقریب GGA، 1.60 eV و در تقریب LDA، 1.36 eV به دست آمده است. وجود گاف انرژی نشان‌دهنده خاصیت نیم رسانایی این ترکیب در فاز پایدار بلندروی است. علاوه بر این در بازه انرژی در مجاورت سطح فرمی سهمی از چگالی الکترونی مشاهده نمی‌شود که بیانگر وجود گاف نواری می‌باشد.

برای بررسی نحوه توزیع مشارکت اربیتال‌ها به بررسی چگالی حالت‌های جزئی می‌پردازیم. در شکل ۵ نمودار چگالی حالت‌های کل به همراه چگالی حالت‌های جزئی در تقریب GGA در بازه -12 تا 12 الکترون ولت رسم شده است. بیشینه چگالی حالت‌های کل در میانه نوار رسانش بوده و به علت همپوشانی اربیتال‌های p اتم‌های گالیم و فسفر است. این قله در انرژی 4.609 eV واقع است و چگالی حالت مربوط به آن 2.805 states/eV می‌باشد. ته نوار ظرفیت به طور بیش‌تر از حالت‌های s اتم فسفر تشکیل شده است. اربیتال‌های نزدیک‌تر از فرمی به دلیل نقش داشتن در ایجاد پیوند میان اتم‌ها،

جدول ۷ - فشارهای گذار محاسبه شده در این کار و مقایسه با نتیجه‌های دیگران

کار تجربی	کار نظری [۲۲]	کار حاضر (LDA)	کار حاضر (GGA)	فشار گذار گالیم فسفید
----	۲۳	۲۱/۱۴۲	۲۰/۹	بلندروی \leftrightarrow Cmcm
----	----	۲۲/۱۵۴	۲۴	بلندروی \leftarrow سینابار
----	----	۱۸/۴۵۴	۱۷	Cmcm \rightarrow سینابار

و تنها در مورد بلندروی \leftrightarrow Cmcm مقدار نظری 23 GPa وجود دارد و مقادیر تجربی وجود ندارد که بتوان با آن مقایسه نمود.

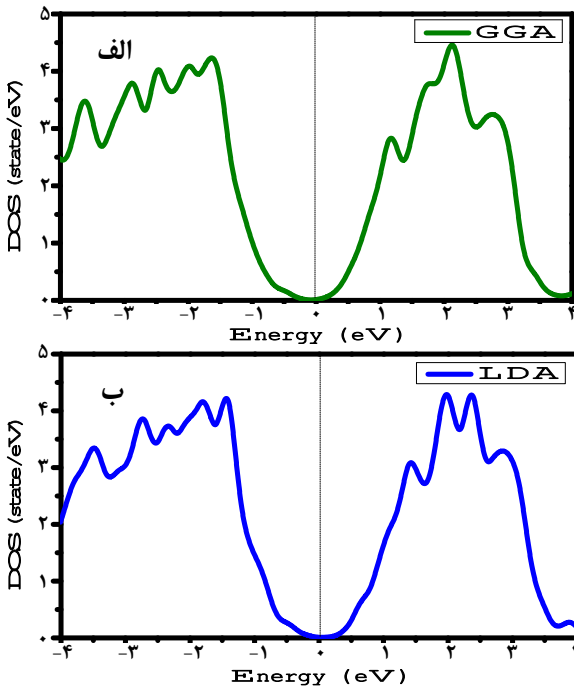
در جدول ۷ فشارهای گذار محاسبه شده در کار حاضر گزارش و با نتیجه‌های دیگران مقایسه شده است.

به‌طور کلی در این بخش ویژگی‌های ساختاری ترکیب GaP سه فاز بلندروی، سینابار و Cmcm در دو تقریب GGA و LDA مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده از این محاسبه‌ها نشان داد که در مورد فاز بلندروی داده‌های محاسبه شده در تقریب GGA به داده‌های تجربی نزدیک‌تر است. در مورد دو فاز دیگر داده تجربی برای مقایسه وجود ندارد.

ویژگی‌های الکترونی

چگالی حالت‌ها

ویژگی‌های فیزیکی جامدها به ویژگی‌های الکترونی آن‌ها وابسته است که شامل ساختار نوارهای انرژی و چگالی حالت‌ها می‌باشد. بنابراین در این قسمت ویژگی‌های الکترونی ترکیب مورد بررسی قرار می‌گیرد. چگالی حالت‌های الکترون در یک نوار برابر است با: تعداد حالت‌های الکترون در یک بازه معین انرژی. به عبارت دیگر، از عامل‌های اساسی در تعیین ویژگی‌های الکترونی جامدها، توزیع انرژی الکترون‌های نوار رسانش و ظرفیت است که می‌توان نتیجه‌های به دست آمده از اجرای محاسبه‌ها را به صورت منحنی چگالی حالت برحسب انرژی ارایه کرد. این تابع در فرایندهای الکترونی به ویژه در پدیده‌های ترابردی بسیار مهم است. با استفاده از چگالی حالت‌های مربوط به الکترون‌های یک بلور می‌توان با رویکردی متفاوت به مقدار گاف نواری دست یافت و همچنین می‌توان مشارکت اتم‌ها و هر یک از اربیتال‌های آن‌ها را در ایجاد توزیع الکترونی مذکور مورد بررسی قرار داد. در ادامه چگالی حالت‌های کلی و جزئی ترکیب GaP در سه فاز بلندروی، سینابار و Cmcm محاسبه شده که برای نمونه یکی از آن‌ها نشان داده شده است. در این شکل‌ها صفر انرژی مقیاس تراز فرمی است و با

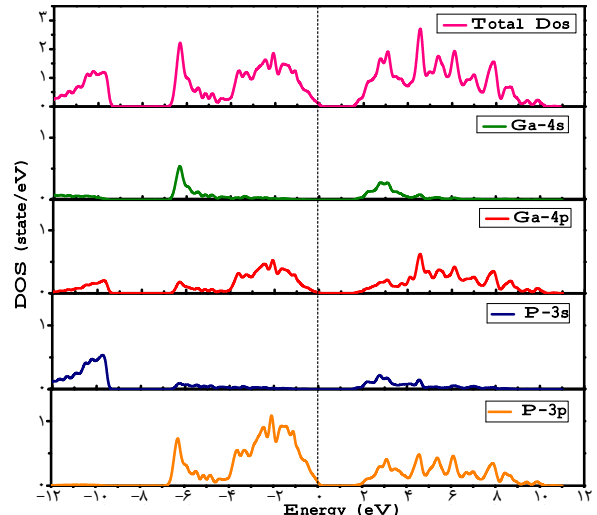


شکل ۶ - نمودار چگالی حالت‌های کل ترکیب گالیم فسفید در فاز سینابار در دو تقریب (الف) GGA و (ب) LDA

در ایجاد پیوند شرکت دارند. با توجه به این که مشارکت اربیتال‌های در هر دو تقریب GGA و LDA مشابه است از آوردن چگالی حالت‌های جزئی در تقریب LDA خودداری نموده‌ایم.

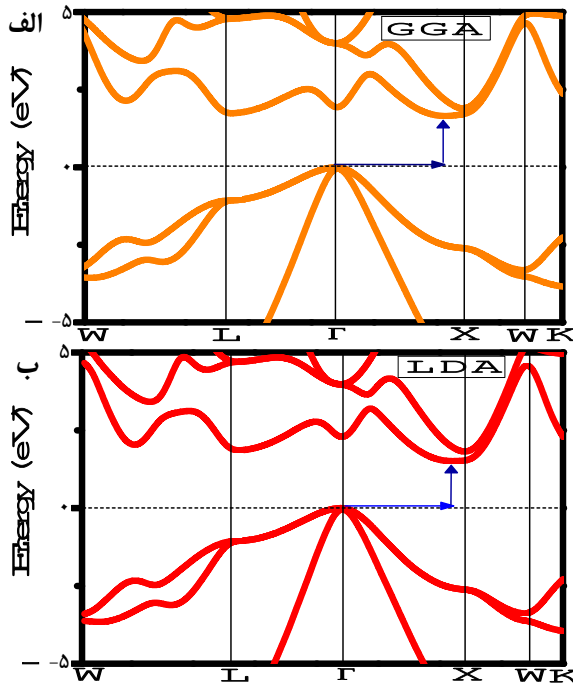
در شکل ۶ نمودار چگالی حالت‌های کل ترکیب GaP در فاز سینابار در دو تقریب GGA و LDA در محدوده -4 تا 4 الکترون ولت رسم شده است.

گاف نواری به دست آمده از چگالی حالت‌ها در هر دو تقریب GGA و LDA، 0.3 eV است. همچنین بیشینه چگالی حالت‌های کل در میانه نوار رسانش می‌باشد. این قله که به علت همپوشانی اربیتال‌های p هر دو اتم Ga و P است در انرژی 2.139 eV و چگالی حالت 4.571 states/eV واقع شده است. بیشینه بعدی که باز هم به علت همپوشانی اربیتال‌های p دو اتم گالیم و فسفر است در نوار ظرفیت و در نزدیکی تراز فرمی قرار دارد. انرژی این قله -1.66 eV و چگالی حالت مربوط به آن 4.27 states/eV می‌باشد. از نمودار چگالی حالت‌ها در می‌یابیم که تراز نوار ظرفیت به طور بیش‌تر از حالت‌های s اتم فسفر تشکیل شده است. در نزدیکی تراز فرمی هر دو نوار ظرفیت رسانش ترکیبی از حالت‌های p اتم فسفر و گالیم هستند. بنابراین گاف نواری بین این حالت‌ها تشکیل می‌شود.

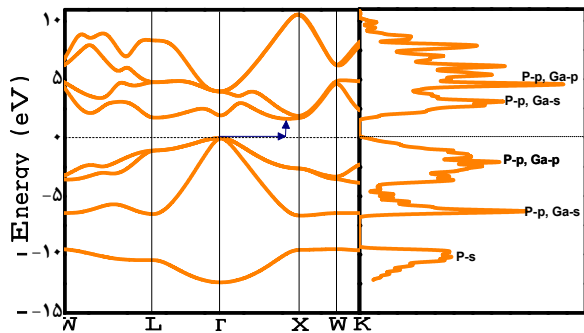


شکل ۵ - نمودار چگالی حالت‌های کلی و جزئی ترکیب گالیم فسفید در فاز بلندروی و در تقریب GGA

گاف نواری و ایجاد گذارهای احتمالی میان نوارهای ظرفیت و رسانش از اهمیت بیش‌تری برخوردار است. بنابراین الکترون‌های اربیتال s اتم فسفر به دلیل دور بودن از تراز فرمی و عدم همپوشانی با سایر اربیتال‌ها نقش بسیار کمی در تشکیل پیوند میان اتم‌های بلور دارد. بلندترین قله در نوار ظرفیت در میانه این نوار بوده و به علت همپوشانی اربیتال‌های s اتم گالیم و p اتم فسفر است. این قله در انرژی -6.290 eV قرار دارد که این انرژی معادل با چگالی حالت‌های 2.432 states/eV است. بیشینه بعدی در این نوار در نزدیکی سطح فرمی است که این قله از همپوشانی اربیتال‌های p اتم‌های گالیم و فسفر ایجاد می‌شود. انرژی این قله -2.090 eV و چگالی حالت مربوط به آن 2.039 states/eV است. حالت‌های p اتم گالیم و p اتم فسفر سهم بیش‌تری را در نوار رسانش دارند. با توجه به این که در هر دو اتم گالیم و فسفر اربیتال‌های p در حال پر شدن هستند، بنابراین سهم این اربیتال‌ها بیش‌تر است. به دلیل این که در نزدیکی تراز فرمی اربیتال‌های p اتم‌های گالیم و فسفر و در نوار رسانش اربیتال‌های s اتم گالیم و p اتم فسفر سهم بیش‌تر را دارند، گاف نواری بین این حالت‌ها تشکیل می‌شود. اربیتال‌هایی که در نزدیکی تراز فرمی قرار دارند، در ایجاد پیوند میان اتم‌ها نقش بیش‌تری دارند. همپوشانی اربیتال‌ها در نوار ظرفیت و نوار رسانش نشان می‌دهد که الکترون‌های موجود در این اربیتال‌ها منشأ تشکیل پیوند بین اتم‌ها هستند که در این جا مشاهده می‌شود اربیتال‌های p اتم‌های گالیم و فسفر و اربیتال‌های s اتم گالیم و p اتم فسفر



شکل ۷ - نمودار ساختار نواری ترکیب گالیم فسفید در فاز بلندروی در دو تقریب (الف) GGA و (ب) LDA



شکل ۸ - نمودار ساختار نواری (سمت چپ) و چگالی حالتها (سمت راست) ترکیب گالیم فسفید در فاز بلندروی در تقریب GGA

و حالت تبهگنی دوگانه به وجود آمده است (شکل ۷-ب). وجود این گاف تأییدی بر خاصیت نیم‌رسانایی ترکیب GaP در فاز بلندروی است. در جدول ۸ گاف نواری محاسبه شده در کار حاضر گزارش و با نتیجه‌های دیگران مقایسه شده است.

برای بررسی چگونگی مشارکت اربیتال‌ها در ساختار نواری نمودار این ساختار به همراه نمودار چگالی حالت‌های کلی در شکل ۸ در تقریب GGA در بازه -15 تا 11 الکترون‌ولت رسم شده است. در این شکل نیز در نوار ظرفیت و در بازه انرژی -3 الکترون‌ولت

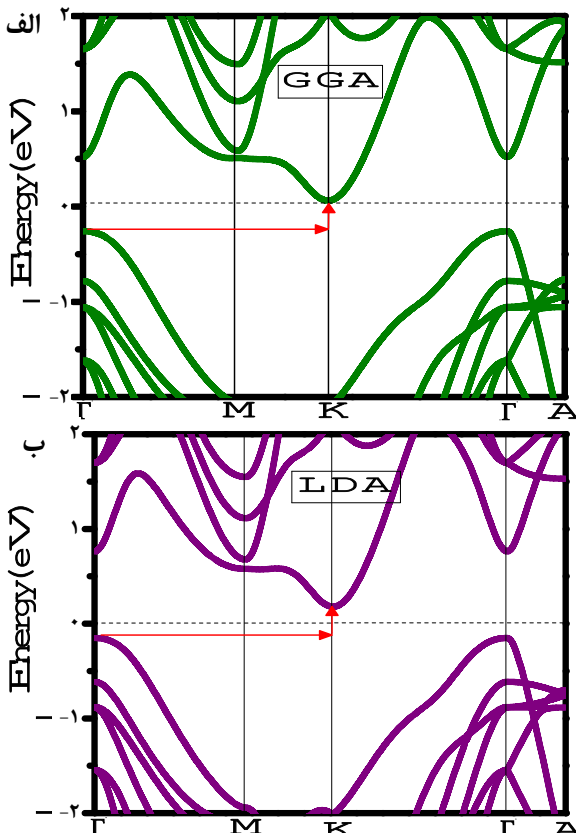
مشارکت اربیتال‌ها در تقریب LDA مشابه تقریب GGA است. نمودار چگالی حالت‌های کلی و جزئی ترکیب GaP در فاز Cmc_m بیانگر خاصیت فلزی ترکیب گالیم فسفید در فاز Cmc_m است و بیانگر این است که اربیتال p اتم‌های Ga و P در این فاز بیش‌ترین سهم را در هر دو نوار ظرفیت و رسانش دارند. در ته نوار ظرفیت اربیتال s اتم فسفر سهم بیش‌تر را دارد.

ساختار نواری

در بلورها ترازهای انرژی به‌صورت ساختار نواری شکل می‌گیرند. البته باید توجه داشت که نواحی ممنوعه‌ای نیز وجود دارند که در آن‌ها هیچ نوار انرژی تشکیل نمی‌شود. این نوار ممنوعه گاف نواری نامیده می‌شود. گاف انرژی تفاوت انرژی میان نوار ظرفیت و نوار رسانش است. اهمیت محاسبه ساختار نواری در نتیجه‌های به‌دست آمده از آن نهفته است. با استفاده از ساختار نواری می‌توان به محاسبه گاف نواری بلورها و پیش‌بینی ویژگی‌هایی نظیر رسانا، نیم‌رسانا و یا عایق بودن ترکیب پرداخت و یا حتی به نوع گاف از لحاظ مستقیم یا غیرمستقیم بودن پی برد. افزون بر آن می‌توان اتم‌ها و اربیتال‌هایی را که نقش اساسی‌تری در گذارهای احتمالی سامانه دارند، شناسایی نمود. نمودارهای ساختار نواری برای هر سه فاز بلندروی، سینابار و Cmc_m در راستاهای با بیش‌ترین تقارن در منطقه اول بریلوئن رسم شده است. برای پژوهش بیش‌تر گاف نواری، چگالی حالت‌های کلی نیز نمایش داده شده است. تراز فرمی منطبق بر انرژی صفر می‌باشد و با نقطه چین نشان داده شده است. نمودارهای ساختار نواری در دو تقریب GGA و LDA در بازه -5 تا 5 الکترون‌ولت در شکل ۷ رسم شده است. این شکل یک گاف نواری غیرمستقیم به اندازه $1/652$ eV در تقریب GGA و $1/512$ eV در تقریب LDA را در مسیر $\Gamma \rightarrow \Delta_{min}$ (این مسیر در شکل با پیکان نشان داده شده است) نشان می‌دهد که با مقدار تجربی $2/350$ eV اختلاف دارد [۲۳]. این اختلاف به علت اعمال تقریب در نظریه تابعی چگالی در محاسبه جمله تبدیلی-همبستگی است. لازم به توضیح است که نقطه Γ به نقطه‌ای در مرکز منطقه اشاره دارد. با تابش موج الکترومغناطیس الکترون با جذب فوتون‌هایی با انرژی مناسب می‌تواند از نوار ظرفیت به نوار رسانش گذار انجام دهد. انرژی فوتون‌ها برای انجام اولین گذار باید حداقل برابر با انرژی گاف نواری ترکیب باشد اما با افزایش انرژی فوتون‌های فرودی گذار در راستاهای دیگر رخ می‌دهد. در میانه نوار ظرفیت و در اطراف انرژی -3 الکترون‌ولت دو نوار انرژی وجود دارند که با هم همپوشانی کرده‌اند

جدول ۸ - گاف نواری محاسبه شده برای فاز بلندروی در کار حاضر و مقایسه با نتیجه‌های دیگران

کار تجربی [۲۴]	کار نظری [۹] (Vasp)	کار نظری [۱۷] (Vasp)	کار نظری [۱۶] (Abinit)	کار نظری [۱۵] (Wien2k)	کار حاضر (LDA)	کار حاضر (GGA)	کمیت‌های محاسبه شده
۲/۳۲۰	۱/۵	۱/۶۲۰	۱/۹۰۰	۲/۱	۱/۵	۱/۶۵	مقدار گاف
غیرمستقیم ($\Gamma \rightarrow \Delta_{min}$)	غیرمستقیم ($\Gamma \rightarrow X$)	غیرمستقیم ($\Gamma \rightarrow \Delta_{min}$)	غیرمستقیم ($\Gamma \rightarrow X$)	غیرمستقیم ($\Gamma \rightarrow \Delta_{min}$)	غیرمستقیم ($\Gamma \rightarrow \Delta_{min}$)	غیرمستقیم ($\Gamma \rightarrow \Delta_{min}$)	نوع گاف (eV)
---	۳۵/۳	۳۰/۲	۱۸/۱	۹/۹	۳۴/۸	۲۸/۸	درصد خطا نسبت به مقدار تجربی



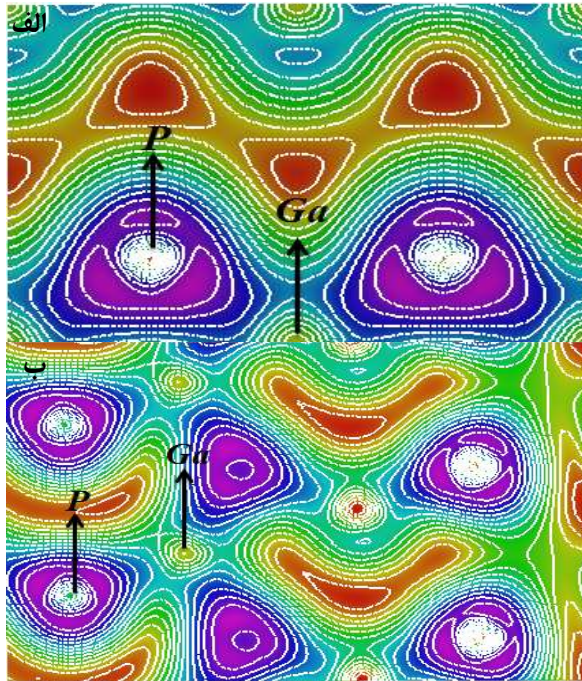
شکل ۹ - نمودار ساختار نواری ترکیب گالیم فسفید در فاز سینابار در دو تقریب: (الف) GGA و (ب) LDA

در نزدیکی انرژی فرمی چگالی حالت‌های اشغال شده مخالف صفر است و این نشانه‌ای بر عدم وجود گاف در این ساختار می‌باشد. در شکل ۱۰ نمودار ساختار نواری و چگالی حالت‌های ترکیب GaP در فاز Cmc_m در راستای خطوط تقارنی بالا در بازه ۲۰- تا ۱۲ الکترون‌ولت نشان داده شده است. در این شکل مشاهده می‌شود که نوارهای انرژی تراز فرمی را قطع کرده‌اند. و این بیانگر این واقعیت است که فاز ساختاری Cmc_m فلز است. اربیتال p هر دو اتم مشارکت بیش‌تر را در هر دو نوار ظرفیت و رسانش دارند.

دو نوار انرژی وجود دارند که با هم همپوشانی کرده‌اند و حالت تبهگنی دوگانه به‌وجود آمده است. همچنین از نمودار چگالی حالت‌ها می‌توان دریافت که این نوارها متناظر با اربیتال‌های p اتم فسفر و اتم اکسیژن هستند. اما تبهگنی‌های موجود در نوار رسانش (شامل دو تبهگنی دوگانه در بازه ۴ تا ۷/۵ الکترون‌ولت) متناظر با حالت‌های p اتم فسفر و s اتم گالیم است.

از این شکل درمی‌یابیم که گاف نواری بین حالت‌های p اتم فسفر و اتم گالیم در نوار ظرفیت و حالت‌های p اتم فسفر و s اتم گالیم در نوار رسانش تشکیل می‌شود. واضح است که حالت‌های s اتم فسفر به عنوان حالت ظرفیت عمل می‌کنند، بنابراین پراکندگی آن در بالای نوار ظرفیت کم است. گاف به‌دست آمده از نتیجه‌های ساختار نواری گاف چگالی حالت‌ها را تأیید می‌کند. در نزدیکی انرژی فرمی چگالی حالت‌های اشغال شده مخالف صفر است و این نشانه‌ای بر عدم وجود گاف در این ساختار می‌باشد.

با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده برای گاف نواری ترکیب GaP در فاز بلندروی و مقایسه با گاف تجربی واضح است که گاف به‌دست آمده از تقریب GGA به گاف تجربی نزدیک‌تر است. نمودارهای ساختار نواری در فاز سینابار راستای تقارنی بالا به ترتیب در دو تقریب GGA و LDA در بازه ۲- تا ۲ الکترون‌ولت در شکل ۹ رسم داده شده است. گاف به‌دست آمده در هر دو تقریب غیر مستقیم (در راستای تقارنی $\Gamma \rightarrow K$) و اندازه آن ۰/۳۲eV است و در نزدیکی تراز فرمی هر دو نوار ظرفیت و رسانش ترکیبی از حالت‌های p اتم فسفر و گالیم هستند. بنابراین گاف نواری بین این حالت‌ها تشکیل می‌شود. با توجه به این که تاکنون هیچ‌گونه کار تجربی و نظری بر روی فاز سینابار ترکیب GaP انجام نشده است، داده‌ای برای مقایسه وجود ندارد. در این شکل نیز در نوار ظرفیت و در بازه انرژی ۱/۵- تا ۰/۵- الکترون‌ولت چهار نوار انرژی وجود دارند که با هم، همپوشانی کرده‌اند و دو حالت تبهگنی دوگانه به‌وجود آمده است و تبهگنی دوگانه در نوار رسانش در بازه ۲/۵ الکترون‌ولت اتفاق افتاده است که متناظر با حالت‌های p اتم فسفر و s اتم گالیم است.

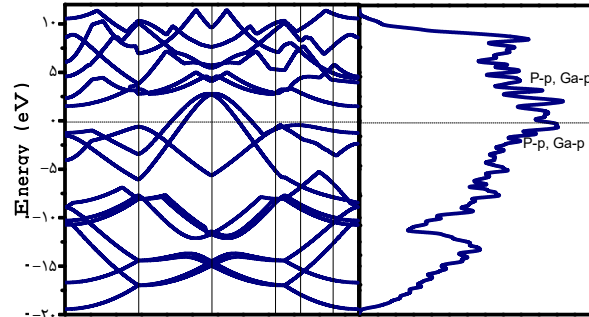


شکل ۱۱ - چگالی ابر الکترونی الف) در فاز بلندروی در صفحه (۱۰۰) و ب) در فاز سینابار در صفحه (۰۴۴)

می‌توان به صورت کووالانسی قوی توصیف کرد. در پیوند کووالانسی (اشتراکی) اتم‌ها می‌توانند با به اشتراک گذاشتن الکترون‌ها مدار خود را پر کرده و به هشت تایی پایدار گاز نجیب پیش از خود برسند.

نتیجه‌گیری

در این مقاله ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و فشارگذار ترکیب GaP در فازهای گوناگون با استفاده از روش شبه پتانسیل، در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از کد محاسبه‌های PWscf انجام شده است. نتیجه‌های به دست آمده از بررسی ترکیب گالیم فسفید در سه فاز بلندروی، سینابار و Cmcmm نشان می‌دهد که محاسبه‌ها با شبه پتانسیل بارپایسته و تقریب شیب تعمیم یافته در چارچوب نظریه تابعی چگالی سازگاری خوبی با نتیجه‌های تجربی دارد. همچنین نتیجه‌های به دست آمده از بررسی مدول حجمی نشان داد که با افزایش فشار از فاز بلندروی به فاز Cmcmm مدول حجمی افزایش یافته در نتیجه ماده سخت‌تر شده و تراکم‌پذیری آن کاهش یافته می‌یابد. مطالعه نمودار انرژی بر حسب حجم ترکیب GaP در سه



شکل ۱۰ - نمودار ساختار نواری (سمت چپ) و چگالی حالت‌های (سمت راست) ترکیب گالیم فسفید در فاز Cmcmm

به دلیل مشابه بودن نتیجه‌های دو تقریب آوردن نتیجه‌های یکی از این تقریب‌ها کافی است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در این شکل نیز در نوار ظرفیت و در بازه انرژی ۱۱- تا ۹- الکترون ولت و در بازه ۱/۵- الکترون ولت تبهگنی‌های دوگانه وجود دارد که با توجه به منحنی چگالی حالت‌ها، این نوارها متناظر با اربیتال‌های p اتم فسفر و اتم گالیم هستند.

چگالی ابر الکترونی

چگالی ابر الکترونی در واقع نحوه توزیع بار در اطراف اتم‌های تشکیل دهنده بلور را نشان می‌دهد. احتمال یافتن الکترون در هر ناحیه متناسب است با چگالی ابر الکترونی در آن ناحیه. این احتمال در ناحیه‌ای که ابر الکترونی غلیظ‌تر باشد، بیش‌تر خواهد بود. با توجه به میزان توزیع بار در اطراف اتم‌ها می‌توان پیوند بین آن‌ها را تشخیص داد. تراکم زیاد الکترون بین اتم‌ها نشان‌دهنده قوی بودن پیوند و تراکم کم‌تر الکترون بین دو اتم نشان‌دهنده ضعیف بودن پیوند است. طبق مقیاس الکترونگاتیوی ارایه شده توسط پائولینگ هر چه اختلاف الکترونگاتیوی بین دو عنصر کم‌تر باشد (۰ تا ۱/۷) پیوند بیش‌تر از نوع کووالانسی است و اگر این اختلاف بزرگ باشد (۱/۷ تا ۳/۳) پیوند یونی است. در شکل ۱۱ چگالی ابر الکترونی در ترکیب GaP در دو فاز بلندروی، سینابار رسم شده است. تراکم خطوط بار الکترونی میان اتم‌های فسفر و گالیم بیانگر تشکیل پیوند میان آن‌ها است. میزان این تراکم در اطراف اتم‌های فسفر نسبت به اتم‌های گالیم بیش‌تر است که خود بیانگر الکترون خواهی بالای این اتم نسبت به اتم گالیم است. به دلیل اختلاف کم الکترونگاتیوی بین عناصر تشکیل دهنده (۰/۳۸) این ترکیب، یک رفتار جزئی یونی را از خود نشان می‌دهد. بنابراین پیوند را

تقدیر و تشکر

این پژوهش توسط دانشگاه شهید چمران اهواز، ایران [SCU.SP98.490] پشتیبانی شد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۱/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۵/۱۱

فاز بلندروی، سینابار و Cmcmm نشان‌دهنده شبه پایدار بودن فاز سینابار در این ترکیب است. بررسی ساختار نوارهای انرژی و چگالی حالت‌های کلی ترکیب GaP خاصیت نیم رسانایی فاز بلندروی و سینابار و خاصیت فلزی فاز Cmcmm را تأیید می‌کند. مطالعه چگالی ابرالکترونی بیانگر کووالانسی بودن پیوند بین اتم‌های Ga و P است.

مراجع

- [۱] صالحی ح.، "روش‌های محاسبه‌ای در فیزیک حالت جامد"، انتشارات دانشگاه چمران اهواز، (۱۳۸۶).
- [2] Car R., Parrinello M., Unified Approach for Molecular Dynamics and Density Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.*, **55**: 2471-2474 (1985).
- [3] Ding V., "FP-LMTO PLW- Calculations of Electronic Band Structure for LED Materials: Gallium Phosphide, Zinc Selenide, and Boron Nitride," Valerie Ding, Summa Academy North Beaverton, Oregon
- [4] Born M., Oppenheimer R.J., "Max Born and his legacy to condensed matter physics," *Ann. Phys.*, **84**: 574 (1927).
- [5] Marica R.S., Stuart P.B., "Solid State Physics," Gordon and Breach Science Publishers, (2000).
- [6] Opiel M., "DFT-Density functional theory," (2002).
- [7] Zallen R., Paul W., [Band Structure of Gallium Phosphide from Optical Experiments at High Pressure](#), *Phys. Rev.*, **134**: **6A**: 1628 (1964).
- [8] Mujica A., Munoz A., Needs R., [Theoretical Study of the Cinnabar Phases in GaAs and GaP](#), *Phys. Rev. B*, **57**: 1344-1347 (1998).
- [9] Belacel R., Djoudi L., et al, [Investigation on Structural, Electronic, Optical and Elastic Properties of Thallium Phosphide and Gallium Phosphide Binary Compounds and their Ternary Alloys and Superlattices](#), *Computational Condensed Matter*, **16**: e00344 (2018).
- [10] shakil M., et al, [Theoretical Study of Structural, Electronic and Optical Properties of In_xGa_{1-x}N Alloys](#), *optic*, **174**: 739-747 (2018).
- [11] Benalia S., Merabet M., Rached D., Al-Douri Y., Abidri B., Khenata R., Labair M., [Band Gap Behavior of Scandium Aluminum Phosphide and Scandium Gallium Phosphide Ternary Alloys and Superlattices](#), *Materials Science in Semiconductor Processing*, **31**: 493-500 (2015).
- [12] Oladimeji D., Malakkal L., Szpunar B., Jossou E., Szpunar J., [First Principles Study of Thermo-Mechanical Properties of Gallium Phosphide](#), *International Journal of Metallurgy and Metal Physics*, **2(1)**: 006 (2017).
- [13] Shulumba N., Raza Z., Hellman O., Janzén E., Abrikosov I.A., et al., [Impact of Anharmonic Effects on the Phase Stability, Thermal Transport, and Electronic Properties of AlN](#), *Physical Review B*, **94**: 1-8 (2016).

- [14] Bruno C., Silva D., Odilon D.D., Hélio T., Mauricio M., et al, Optical Absorption Exhibits Pseudo-Direct Band Gap of Wurtzite Gallium Phosphide, *Scientific Reports*, **10**: 7904-7911 (2020).
- [15] Yousaf M., Saeed M., Ahmed R., Alsardia M., Isa A.R.M., Shaari A., [An Improved Study of Electronic Band Structure and Optical Parameters of X-Phosphides \(X= B, Al, Ga, In\) by Modified Becke-Johnson Potential](#), *Communications in Theoretical Physics*, **58(5)**: 777-784 (2012).
- [16] Soni H.R., Mankad V., Gupta S.D., Gupta S.K., Jha P.K., An Ab Initio Study of Ground State, Electronic and Thermodynamical Properties of GaP and Ga₂P, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, **107**: 39-44 (2012).
- [17] Jiao Z.Y., Ma S.H., Guo Y.L., Simulation of Optical Function for Phosphide Crystals Following the DFT Band Structure Calculations, *Computational and Theoretical Chemistry*, **970**: 79-84 (2011).
- [18] Madelung O., Schulz M., Weiss H., Physics of Group IV Elements and III-V Compounds, *Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, **17**: (1982).
- [19] Nelmes R., McMahon M., Structural Transitions in the Group IV, III-V, and II-VI Semiconductors under Pressure, *Semiconductors and Semimetals*, **54**: 145-246 (1998).
- [20] Arbouche O., Belgoumène B., Soudini B., Azzaz Y., Bendaoud H., Amara K., First-Principles Study on Structural Properties and Phase Stability of III-Phosphide (BP, GaP, AlP and InP), *Computational Materials Science*, **47**: 685-692 (2010).
- [۲۱] توکلی ب.، " بررسی ویژگی‌های الکترونی و ساختاری SrS با استفاده از روش شبه‌پتانسیل "، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید چمران اهواز، (۱۳۹۰).
- [22] Mujica A., Rubio A., Munoz A., Needs R.J., High-Pressure Phases of Group-IV, III-V, and II-VI Compounds, *Reviews of Modern Physics*, **75**: 863 (2003).
- [23] Garcia A., Cohen M.L., Effect of Ga 3d States on the Structural Properties of GaAs and GaP, *Physical Review B, Condensed Matter*, **47**: (1993).
- [24] Kyser D.S., Rehn V., Gallium Phosphide: Observation of the Γ -L Indirect Transition by Electroabsorption, *Phys. Rev. Lett.*, **40**: 1038-1040 (1978).