

مطالعه خواص کشسانی و پیزوالکتریکی مواد دوبعدی شش گوشه ترکیبات دوتایی عناصر گروه III-V بر اساس محاسبات اصول اولیه

صادق نوروزی، ناصر شاه طهماسبی، محمد بهدانی و محمود رضایی رکن آبادی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی، مشهد

پست الکترونیکی: nasser@um.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۳/۰۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۶/۱۹)

چکیده

در این پژوهش، با استفاده از روش امواج تخت در چارچوب نظریه تابعی چگالی، ضرایب مستقل کشسانی، تنش و کرنش پیزوالکتریک در دو حالت یون منجمد و یون واهلش، برای هفت مورد از ترکیبات دوبعدی پایدار XY ($X: B, Al, Ga, In$; $Y: N, P, As, Sb$) با ساختار شش گوشه محاسبه شدند. محاسبات ضرایب از روش‌های نظریه تابعی چگالی اختلالی (DFPT) و تفاضل محدود (FD) با توافق بسیار خوب صورت گرفته است. در نتایج نشان داده شده است که هفت ترکیب BN، BP، BAS، BSb، GaN، AlN و InN ساختاری لانه‌زنبوری و قطبیده دارند و این دسته از مواد به دلیل تقارن سه گانه فقط دارای دو ضریب مستقل کشسانی و یک ضریب مستقل تنش یا کرنش پیزوالکتریک هستند. از میان هفت ترکیب، بیشترین ضرایب کرنش پیزوالکتریک در حالت یون واهلش برای ترکیب AlN با ضریب $d_{11} = 3.7 \text{ pm/V}$ و ترکیب InN با ضریب $d_{11} = 7.01 \text{ pm/V}$ برآورد شده است. این گروه از مواد دوبعدی قطبیده که به طور همزمان دارای خاصیت نیم‌رسانایی و پیزوالکتریکی هستند، گزینه بسیار خوبی جهت کاربرد در شاخه جدید نانو فناوری به نام نانوپیزوترونیک هستند.

واژه‌های کلیدی: پیزوالکتریسته، مواد دوبعدی، ترکیبات دوتایی III-V - نظریه تابعی چگالی اختلالی

۱. مقدمه

اخیراً با توجه به رشد و توسعه فناوری در حوزه نانو، علاقه‌مندی به تحقیقات در مورد مواد نانوپیزوالکتریک سرعت گرفته است. مهم‌ترین مزیت مواد نانوپیزوالکتریک، انعطاف‌پذیری، بازده بالا، کاربرد در قطعات نرم و همچنین تولید دستگاه‌های نانو الکترومکانیک (NEMS) ذکر شده است. به تازگی نشان داده شده است که این مواد پتانسیل بالقوه‌ای برای تولید تشدیدکننده‌های مکانیکی مدارهای

منطقی کم قدرت، نانوحس‌گرهای زیستی، نانومولدها و قطعات

الکترونی گیت-کرنش دارند [۱، ۲].

برای مواد پیزوالکتریک، انعطاف‌پذیری نقش مهمی در توسعه دستگاه‌های نرم در مقیاس نانو ایفا می‌کند، چرا که بالا رفتن تحمل کرنش بیشتر، سبب افزایش بازده بالاتر، به خصوص در قطعات تولید انرژی الکتریکی از انرژی مکانیکی و برعکس می‌شود. از آنجایی که انعطاف‌پذیری به طور معکوس

پایداری ساختارهای دوبعدی لانه‌زنبوری عناصر دوتایی گروه III-V را با استفاده از محاسبات اصول اولیه، تحت چارچوب نظریه تابعی چگالی DFT مورد بررسی قرار داده‌اند [۱۲]. در این مقاله چهار عنصر اول گروه III و V در نظر گرفته شده و اثبات شده است که از بین ۱۶ حالت مختلف، هفت مورد BN، BP، BAs، BSb، AlN، GaN و InN دارای ساختار لانه‌زنبوری و از نظر ترمودینامیکی پایدار هستند. همچنین با محاسبه گاف نواری ترکیبات، مشخص کرده‌اند که تمامی این ترکیبات نیم‌رسانا هستند. از آنجایی که این مواد بر خلاف گرافن، دارای دو اتم متفاوت در ساختار هستند، دارای خاصیت پیزوالکتریسته نیز هستند. بنابراین این مواد با داشتن هر دو خاصیت نیم‌رسانایی و پیزوالکتریکی، پتانسیل بالقوه‌ای در حوزه نانوپیزوترونیک دارند. تنها گزارشی که تا کنون در مورد ضرایب پیزوالکتریکی این دسته از مواد منتشر شده است، پژوهش میکائیل و همکاران وی در سال ۲۰۱۵ میلادی است که تنها ضرایب پیزوالکتریکی و کشسانی این ترکیبات را در حالت یون واهلش^۱ از روش DFPT محاسبه نموده‌اند [۱۳]. اگر چه اندازه ضرایب در حالت یون واهلش به واقعیت تجربی ضرایب نزدیک‌تر است، اما در سال‌های اخیر، تخمین ضرایب در حالت یون منجمد^۲ برای پژوهشگران نظریه پرداز مورد توجه قرار گرفته است [۱۴]. در پژوهش حاضر، محاسبه ضرایب مستقل کشسانی، تنش و کرنش پیزوالکتریکی به همراه قطبش الکتریکی هفت ترکیب دوبعدی عناصر گروه III-V با ساختار شش گوشه‌ای از روش‌های DFPT و تفاضل محدود (FD) در دو حالت یون منجمد و یون واهلش انجام گرفته است. نتایج محاسبات انجام شده در این اثر، تطابق خوبی با نتایج دیگران در موارد مشابه دارد.

۲. مبانی نظری

۲.۱. روش محاسبه تانسورهای کشسانی و پیزوالکتریکی با استفاده از نظریه تابعی چگالی اختلالی
تانسورهای کشسانی یون منجمد (\bar{C}) و تانسور تنش

با ضخامت ماده متناسب است، علاقه‌مندی به مطالعه خواص پیزوالکتریکی مواد دوبعدی قطبیده زیاد شده است [۳]. همچنین برای بالا بردن خاصیت پیزوالکتریسته، کاهش اندازه مواد حجیم، پیشنهاد شده است که ممکن است اصول مکانیک کوانتومی، خواص حالات الکترونی را تغییر دهد. از طرفی برخی ساختارهای بلوری پیزوالکتریکی در حالت تک‌لایه به علت افزایش انرژی سطحی از نظر ترمودینامیکی، ناپایدار گزارش شده‌اند. به عنوان مثال قطبش الکتریکی خودبه‌خودی و در نتیجه خاصیت پیزوالکتریسته فیلم‌های نازک BaTiO_3 و PbZrTiO_3 در دمای اتاق کاهش پیدا کرده است [۴ و ۵]. این چالش باعث شده است که انگیزه تحقیقات در مورد دستگاه‌های کم‌بعد جدید نظیر تک‌لایه‌ها و نانوتیوب‌ها افزایش یابد [۶ و ۷]. از طرفی PZT ها در عین این که اثرات پیزوالکتریکی بالایی دارند، اما عایق هستند و کاربرد چندانی در صنایع الکترونیکی ندارند.

نانومواد که به طور همزمان دارای خاصیت نیم‌رسانایی و پیزوالکتریکی هستند، حوزه جدیدی از نانوفناوری به نام نانوپیزوترونیک و نانو پیرو- فوتوترونیک را ایجاد کرده‌اند. این مواد، خواص ممتاز و منحصر به فردی برای گستره وسیعی از کاربردها در نانوالکترونیک، نانواپتیک، نانوالکترواپتیک، نانوموتورها، نانو حسگرها، تشدیدکننده‌ها و علوم زیستی که در کیفیت زندگی بسیار مهم هستند، را دارا هستند [۸-۱۰].

از زمان تولید تک‌لایه‌های گرافن در سال ۲۰۰۴ میلادی [۱۱]، پژوهش‌ها و تحقیقات بسیار گسترده‌ای در مورد خواص فیزیکی و کاربردهای گرافن انجام شده است. گرافن ساختار دوبعدی از یک لایه منفرد شبکه لانه‌زنبوری کربنی است. این ماده دارای خواص فوق‌العاده و منحصر به فردی در رسانندگی الکتریکی، اپتیکی و گرمایی، چگالی بالا و خواص مکانیکی ویژه است. اما به دلیل داشتن تقارن مرکز وارون، دارای خاصیت پیزوالکتریکی نیست. اما در عوض، ساختارهای دوبعدی دیگری نظیر بورن نیتراید (BN) به دلیل متفاوت بودن اتم‌های ساختار آن، دارای خاصیت پیزوالکتریکی است.

چنان‌جیا تانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۴ میلادی،

۱. Relaxed-ion

۲. Clamped-ion

تانسور کشسانی 6×6 و تانسور تنش پیزوالکتریک 3×6 در سه بعد به تانسور 3×3 در دو بعد به صورت زیر تقلیل پیدا می کنند:

$$C_{ij} = \begin{Bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{26} \\ C_{61} & C_{62} & C_{66} \end{Bmatrix}, \quad e_{ij} = \begin{Bmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{16} \\ e_{21} & e_{22} & e_{26} \\ e_{31} & e_{32} & e_{36} \end{Bmatrix} \quad (5)$$

به دلیل وجود تقارن سه گانه در ساختار شش گوشه، تنها پنج ضریب غیر صفر در تانسور کشسانی وجود دارد، که فقط دو ضریب از آنها مستقل هستند:

$$C_{11} = C_{22}, C_{12} = C_{21}, C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}, \quad (6)$$

همچنین در مورد تانسور تنش پیزوالکتریک، به دلیل وجود قطبش الکتریکی در یک راستا (جهت x) و تقارن سه گانه، سه ضریب غیر صفر وجود دارد که فقط یکی از آنها مستقل است:

$$e_{12} = -e_{11} = e_{26}, \quad (7)$$

بنابراین تانسور کشسانی و تنش پیزوالکتریک به صورت زیر خلاصه می شوند:

$$C_{ij} = \begin{Bmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{12} & C_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \end{Bmatrix}, \quad (8)$$

$$e_{ij} = \begin{Bmatrix} e_{11} & -e_{11} & 0 \\ 0 & 0 & -e_{11} \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix},$$

تانسور کرنش پیزوالکتریک d_{ij} که در کاربردهای تجربی مواد پیزوالکتریک مهم است، به صورت تغییرات قطبش الکتریکی نسبت به تغییرات تنش اعمال شده تعریف می شود

$$d_{ij} = \frac{dP_i}{d\sigma_j},$$

ارتباط این سه تانسور به صورت $e_{ik} = d_{ij}C_{jk}$ است. با استفاده از روابط (۸)، تانسور d_{ij} به صورت زیر به دست می آید

$$d_{ij} = \begin{Bmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{d_{11}}{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix}, \quad d_{11} = \frac{e_{11}}{C_{11} - C_{12}} \quad (9)$$

با توجه به این که محاسبات با اعمال شرایط مرزی در سه بعد

پیزوالکتریک یون منجمد (\bar{e}) بر حسب مشتق های دوم انرژی کل یاخته شبکه (E)، نسبت به کرنش همگن و میدان الکتریکی بسیار کوچک اعمال شده تعریف می شوند. تانسور کشسانی و تنش پیزوالکتریک در حالت یون منجمد که در حین اختلال، یونها اجازه واهلش یافتن را ندارند، به صورت زیر تعریف می شوند [۱۴]:

$$\bar{C}_{jk} = \frac{d\sigma_j}{d\eta_k} = \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_j \partial \eta_k} \Big|_{u, \varepsilon}, \quad (1)$$

$$\bar{e}_{\alpha j} = \frac{dP_\alpha}{d\eta_j} = -\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \eta_j} \Big|_u, \quad (2)$$

در این روابط σ_j و η_k به ترتیب تنش و کرنش شبکه بلور در جهت j و k ($j, k = 1, \dots, 6$) با نمادگذاری ویت P_α همچنین $(1=xx, 2=yy, 3=zz, 4=yz, 5=xz, 6=xy)$ و ε_α به ترتیب قطبش الکتریکی بلور و میدان الکتریکی بسیار کوچک اعمال شده در سه راستای ($\alpha = x, y, z$) هستند و زیر نویس u اشاره به ثابت بودن مکان نسبی یونها در حین تغییرات دارد. در روش DFPT، ضرایب تنش پیزوالکتریک و کشسانی در حالت یون واهلش که در حین اختلال، یونها اجازه واهلش یافتن را پیدا می کنند، از روابط زیر به دست می آیند [۱۴]:

$$\bar{e}_{\eta, \alpha} = \bar{e}_{\eta, \alpha} + \Omega_0^{-1} \sum_{mn=1}^N \sum_{ij=1}^3 \Lambda_{\eta, mi} (K^{-1})_{mi, nj} Z_{nj, \alpha}, \quad (3)$$

$$\bar{C}_{\eta, \theta} = \bar{C}_{\eta, \theta} + \Omega_0^{-1} \sum_{mn=1}^N \sum_{ij=1}^3 \Lambda_{\eta, mi} (K^{-1})_{mi, nj} \Lambda_{nj, \theta}, \quad (4)$$

در این روابط، (K) تانسور ثابت نیرو، (Z) بار دینامیکی مؤثر برون، (Λ) کرنش درونی پاسخ نیرو و Ω_0 حجم سلول مختل نشده هستند. به منظور محاسبه تانسورهای کشسانی و تنش پیزوالکتریک ترکیبات دوبعدی عناصر گروه III-V با ساختار شش گوشه مطابق شکل ۱، این محاسبات در سه بعد با طول خلاء بسیار بزرگی انجام شده و تمامی مؤلفه های تانسورهای تنش پیزوالکتریک و کشسانی به دست می آیند. به دلیل بزرگی بودن طول خلاء (راستای z)، از شش مؤلفه تنش، تنها سه مؤلفه غیر صفر به دست می آید ($j=6=xy, j=2=yy, j=1=xx$). بنابراین

۱. Voigt

جهت α و γ هستند.

قطبش الکتریکی در یک بلور برابر با جمع قطبش حاصل از هسته‌ها و الکترون‌ها است

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{ion}} + \mathbf{P}_{\text{electron}}, \quad (13)$$

قطبش هسته‌ها به آسانی قابل محاسبه است

$$\mathbf{P}_{\text{ion}} = \Omega^{-1} \sum_s e Z_s \mathbf{r}_s, \quad (14)$$

اما سهم الکترونی قطبش الکتریکی یک بلور با استفاده از نظریه فاز بری^۲ به صورت زیر محاسبه می‌شود [۱۶]

$$\mathbf{P}_{\text{el}} = \frac{-e}{\gamma\pi\Omega} \sum_n \sum_{j=1}^r \phi_{nj} \mathbf{R}_j, \quad (15)$$

که در آن \mathbf{R}_j بردارهای شبکه و ϕ_{nj} فاز بری به صورت زیر است

$$\phi_{nj} = -\frac{\Omega}{(\gamma\pi)^r} \text{Im} \int_{\text{BZ}} d^r k u_{\mathbf{nk}} | \mathbf{G}_j \cdot \nabla_{\mathbf{k}} | u_{\mathbf{nk}}, \quad (16)$$

در این رابطه، Ω حجم سلول شبکه، \mathbf{G}_j بردارهای شبکه و $u_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r})$ قسمت تناوبی تابع موج الکترونی بلاخ به صورت زیر است

$$u_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_{\mathbf{nk}}(\mathbf{r}), \quad (17)$$

از آنجا که دستگاه مورد بررسی تک‌لایه دوبعدی است، باید قطبش الکتریکی را به جای گشتاور دوقطبی بر واحد حجم به صورت گشتاور دوقطبی بر واحد سطح محاسبه نمود. برای این منظور کافی است که قطبش الکتریکی به دست آمده در سه بعد را در فاصله بین لایه‌ها ضرب نموده تا قطبش الکتریکی دستگاه دوبعدی به دست آید ($P_{\alpha}^{\gamma\text{D}} = hP_{\alpha}^{\gamma\text{D}}$).

می‌توان محاسبات را در دو حالت یون منجمد و یون واهلش انجام داد. در حالت یون منجمد در هر بار اعمال کرنش، یون‌ها اجازه واهلش یافتن را ندارند و فقط به نسبت کرنش اعمالی داخل یاخته شبکه اجازه تغییر مکان می‌یابند، به عبارت دیگر مختصات نسبی اتم‌ها در داخل یاخته شبکه تغییری نمی‌کند. در حالت یون واهلش، در هر بار کرنش اعمالی به یون‌ها اجازه می‌دهیم در داخل یاخته شبکه دوباره به تعادل برسند.

از مزیت‌های این روش امکان محاسبه مستقیم هر دو تانسور تنش پیزوالکتریک و تانسور کشسانی است و از معایب

انجام می‌شود، برای محاسبه ضرایب دوبعدی کشسانی و تنش پیزوالکتریک کافی است ضرایب به دست آمده از محاسبات سه‌بعدی را در طول خلاء (فاصله بین لایه‌ها h) ضرب نمائیم

$$C_{ij}^{\gamma\text{D}} = hC_{ij}^{\text{rD}}, \quad e_{ij}^{\gamma\text{D}} = he_{ij}^{\text{rD}} \quad (10)$$

نکته جالب این است که یکای ضرایب کرنش پیزوالکتریک (d_{ij}) در حالت دوبعدی با حالت سه‌بعدی برابر است ($[d_{ij}^{\gamma\text{D}}] = [d_{ij}^{\text{rD}}]$) و می‌توان با استفاده از آن، مواد دوبعدی و سه‌بعدی را از نظر قدرت پیزوالکتریک مقایسه کرد.

۲.۲. روش تفاضل محدود

با توجه به رابطه تانسور تنش پیزوالکتریک در روش تفاضل محدود^۱ (FD) به دو طریق می‌توان این تانسور را محاسبه نمود

$$e_{\alpha j} = \left. \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial \eta_j} \right|_{\epsilon} = - \left. \frac{\partial \sigma_j}{\partial \epsilon_{\alpha}} \right|_{\eta}, \quad (11)$$

۲.۲.۱. محاسبه مشتق قطبش الکتریکی نسبت به کرنش در حضور میدان الکتریکی ثابت (صفر) (FD1)

در این روش ابتدا با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) واهلش ساختاری و اتمی دستگاه بلوری انجام شده و سپس قطبش الکتریکی بلور به ازای چندین کرنش خیلی کوچک (مثبت و منفی) بدون اعمال میدان الکتریکی محاسبه شده و در نهایت مشتق قطبش الکتریکی نسبت به کرنش ایجاد شده با استفاده از رسم نمودار و محاسبه شیب آن به دست می‌آید. اگر دستگاه دارای قطبش خودبه‌خودی باشد، ممکن است شیب منحنی، برابر با ضریب مناسب تنش پیزوالکتریک نباشد و بایستی از رابطه زیر ضرایب مناسب تنش پیزوالکتریک را محاسبه نمود [۱۵]

$$e_{\alpha\beta\gamma} = e_{\alpha\beta\gamma}^{\text{imp}} - \delta_{\beta\gamma} P_{\alpha} + \delta_{\alpha\beta} P_{\gamma}, \quad (12)$$

که در این رابطه α ، β و γ راستاهای x ، y و z هستند و $e_{\alpha\beta\gamma}^{\text{imp}} = \frac{dP_{\alpha}}{d\eta_{\beta\gamma}}$ ضرایب نامناسب تنش پیزوالکتریک است که از رسم منحنی قطبش الکتریکی بر حسب کرنش به دست می‌آیند. همچنین P_{γ} و P_{α} قطبش الکتریکی خودبه‌خودی بلور در

۲. Berry phase

۱. Finite Difference

آن زمان طولانی تر محاسبات است. برای محاسبه تانسور کشسانی می توان از رابطه $C_{ij} = \frac{d\sigma_i}{d\eta_j} \Big|_E$ استفاده کرد و از رسم منحنی تنش ایجاد شده نسبت به کرنش اعمالی و محاسبه شیب آن ضرایب کشسانی را محاسبه نمود.

آن زمان طولانی تر محاسبات است. برای محاسبه تانسور کشسانی می توان از رابطه $C_{ij} = \frac{d\sigma_i}{d\eta_j} \Big|_E$ استفاده کرد و از رسم منحنی تنش ایجاد شده نسبت به کرنش اعمالی و محاسبه شیب آن ضرایب کشسانی را محاسبه نمود.

۴. نتایج و بحث

۴.۱. محاسبات ساختار بلوری

در این مطالعه، ابتدا واهلش ساختاری و اتمی هفت ترکیب دوبعدی از گروه III-V به صورت XY (X:B,Al,Ga,In ; Y:N,P,As,Sb) کمینه کردن انرژی کل یاخته شبکه با ساختاری شش گوشه انجام شد. نمایش نما از بالا و از پهلو ساختار لانه زنبوری به همراه نمایش یاخته شبکه در شکل ۱ نشان داده شده است. پارامترهای ساختاری به دست آمده در جدول ۱ آورده شده است. کمترین طول پیوند مربوط به ترکیب BN با 1.43 \AA و بیشترین طول پیوند از آن ترکیب BSb با مقدار 2.10 \AA به دست آمد، که نشان می دهد با افزایش عدد اتمی طول پیوند افزایش می یابد. محاسبات انجام شده در مقایسه با نتایج دیگران در مورد ثابت شبکه (a) و طول پیوند (d) توافق خوبی دارد. تفاوت اندک در برخی موارد به دلیل تفاوت در انتخاب شبه پتانسیل های به کار گرفته شده و تفاوت کدهای محاسباتی است.

۴.۲. قطبش الکتریکی

در این کار، بعد از به دست آوردن ثابت های ساختار واهلش یافته هر ترکیب، با استفاده از روش فاز بری، مطابق رابطه (۱۵)، قطبش الکتریکی این ترکیبات محاسبه شد. برای این ترکیبات با توجه انتخاب جهت x در شکل ۱ فقط در راستای x قطبش الکتریکی خود به خودی به دست آمد. در جدول ۲ قطبش الکتریکی کل به تفکیک سهم الکترونی و یونی محاسبات آورده شده است. قطبش الکتریکی این مواد در محدوده 880 pC/m تا 1292 pC/m به ترتیب مربوط به BSb و BN محاسبه شد.

۴.۳. خواص کشسانی

در این اثر، برای محاسبه ضرایب مستقل کشسانی این ترکیبات از دو روش FD و DFPT استفاده نمودیم. در روش FD تنش

۲.۲.۲. محاسبه مشتق تنش نسبت به میدان الکتریکی با

کرنش ثابت (صفر) (FD_v)

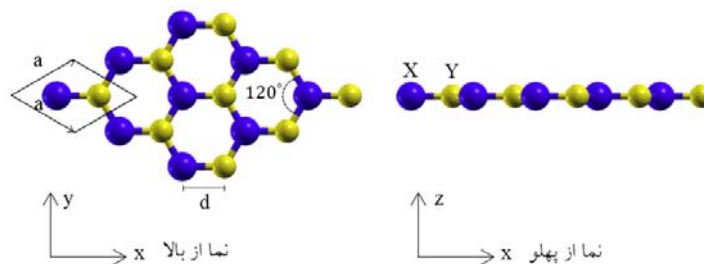
در این روش پس از واهلش ساختاری و اتمی بلور، در حضور چند مقدار بسیار کوچک میدان الکتریکی (مثبت و منفی)، تنش ایجاد شده را در دو حالت یون منجمد و یون واهلش (در کرنش صفر) به دست آورده و در نهایت مشتق تنش نسبت به میدان الکتریکی از رسم نمودار محاسبه می شود. قرینه شیب این نمودار، برابر ضریب مناسب تنش پیزوالکتریک است

$$e_{\alpha j} = - \frac{d\sigma_j}{d\varepsilon_{\alpha}} \Big|_{\eta} \quad (18)$$

۳. جزئیات محاسباتی

کلیه محاسبات ساختار پایه با استفاده از پایه های امواج تخت در چارچوب نظریه تابعی چگالی DFT با کد محاسباتی ABINIT در دمای صفر مطلق انجام شده است. پتانسیل های تبادل و همبستگی با استفاده از تقریب چگالی موضعی (LDA) گنجانده شده است. مش بندی منطقه اول بریلوئن به صورت $1 \times 35 \times 35$ با استفاده از الگوی مونخورست-پک^۱ صورت گرفته است. شبه پتانسیل های به کار گرفته شده از موسسه فیرتز هابر (FHI) است که توسط تلوریر-مارتین به دست آمده است. شبه پتانسیل ها الکترون های S^1P^1 و S^3P^3 را به ترتیب برای گروه III و V به عنوان الکترون های ظرفیت در نظر گرفته اند. انرژی جنبشی قطع $(\hbar^2(k+G)^2/2m)$ برای مجموعه امواج تخت 800 eV در نظر گرفته شده است. واهلش ساختاری و اتمی با استفاده از روش همیوگ گرادیان ترکیبی تا جایی ادامه یافته است که نیروی وارد بر هر اتم کمتر از

1. Monkhorst-Pack



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمایش نما از بالا و از پهلو برای ترکیبات دوبعدی دوتایی تخت با ساختار لانه زنبوری به همراه نمایش یاخته شبکه و انتخاب جهت های x ، y و z .

جدول ۱. ثابت شبکه (a) و طول پیوند (d) محاسبه شده برای ترکیبات دوبعدی گروه III-V به همراه مقایسه با نتایج دیگران.

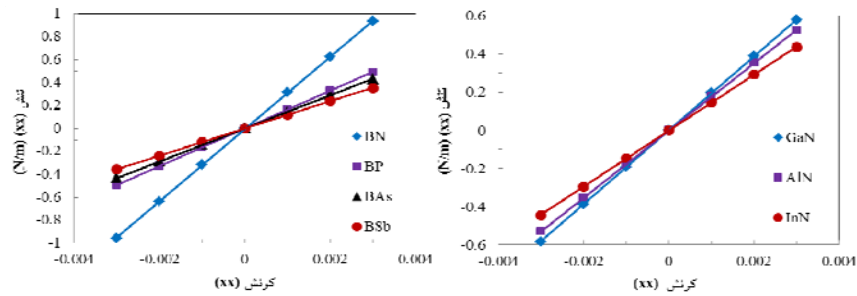
III-V	d (Å)		a (Å)		
	پژوهش حاضر	مرجع [۱۸]	پژوهش حاضر	مرجع [۱۸]	مرجع [۱۲]
BN	۱,۴۳	۱,۴۵	۲,۴۸	۲,۵۱	۲,۵۱
BP	۱,۸۳	۱,۸۳	۳,۱۷	۳,۱۸	۳,۲۱
BAs	۱,۹۲	۱,۹۳	۳,۳۳	۳,۳۵	۳,۳۹
BSb	۲,۱۰	۲,۱۲	۳,۶۴	۳,۶۸	۳,۷۴
AlN	۱,۷۷	۱,۷۹	۳,۰۶	۳,۰۹	۳,۱۳
GaN	۱,۷۷	۱,۸۵	۳,۰۶	۳,۲۰	۳,۲۱
InN	۲,۰۲	۲,۰۶	۳,۴۹	۳,۵۷	۳,۵۷

جدول ۲. نتایج قطبش الکتریکی به دست آمده در جهت x از روش فاز بری به تفکیک سهم الکترونی و یونی بر حسب $\left(\frac{\text{pC}}{\text{m}}\right)$.

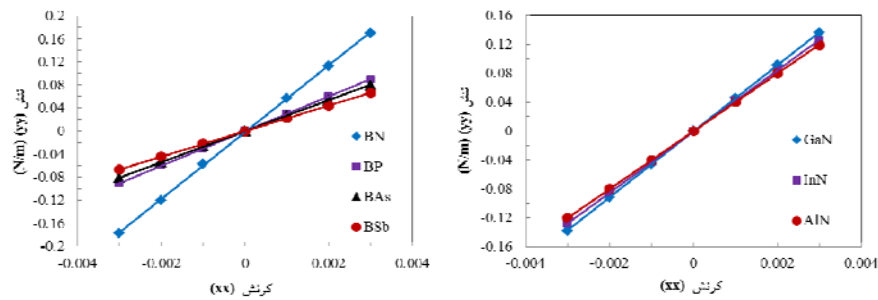
III-V	p_x^{el}	p_x^{ion}	p_x^{total}
BN	۸۶۲	۴۳۱	۱۲۹۲
BP	۶۷۴	۳۳۷	۱۰۱۲
BAs	۶۴۱	۳۲۰	۹۶۱
BSb	۵۸۷	۲۹۳	۸۸۰
AlN	۶۹۹	۳۴۹	۱۰۴۸
GaN	۶۹۹	۳۴۹	۱۰۴۸
InN	۶۱۲	۳۰۶	۹۱۷

کرنش اعمالی در جهت xx محاسبه شده‌اند. همچنین با استفاده از روش DFPT مطابق رابطه (۴) ضرایب مستقل کشسانی در حالت یون منجمد و یون واهلش محاسبه شدند. کلیه نتایج به دست آمده به همراه مقایسه با مرجع [۱۳] در جدول ۳ آورده شده است. نتایج از دو روش DFPT و FD در حد بسیار مطلوبی سازگارند و در اکثر موارد، نتایج با مرجع [۱۳] تطابق خوبی دارد. زمان انجام محاسبات در روش DFPT نسبت به

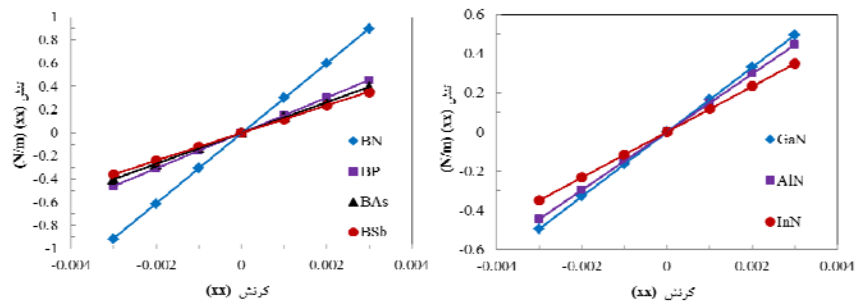
بلور در جهت xx و yy بر حسب شش کرنش بسیار کوچک (± 0.001 , ± 0.002 , ± 0.003) در راستای xx محاسبه شد. مطابق شکل‌های ۲ تا ۵ منحنی‌ها برای تمامی ترکیبات در دو حالت یون منجمد و یون واهلش، خطی به دست آمد. مطابق رابطه $C_{ij} = \left. \frac{d\sigma_i}{d\eta_j} \right|_{\epsilon}$ ضرایب مستقل کشسانی C_{11} و C_{12} به ترتیب از شیب خطوط تنش در راستای xx و yy بر حسب



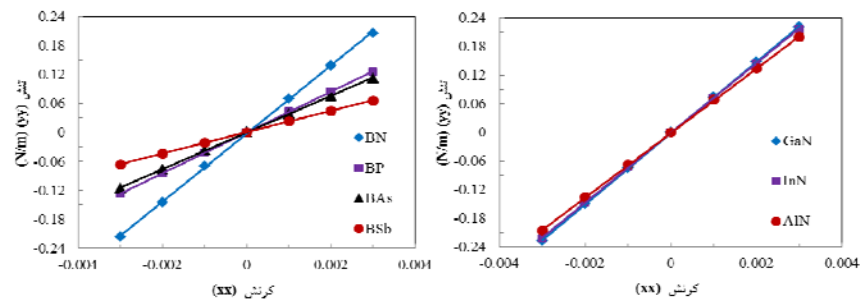
شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودارهای تنش‌های صورت گرفته در جهت xx بر حسب کرنش‌های اعمالی در راستای xx برای حالت یون منجمد: شیب هر خط برابر ضریب کشسانی \bar{C}_{11} یون منجمد ترکیب است.



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودارهای تنش‌های صورت گرفته در جهت yy بر حسب کرنش‌های اعمالی در راستای xx برای حالت یون منجمد: شیب هر خط برابر ضریب کشسانی \bar{C}_{12} یون منجمد ترکیب است.



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودارهای تنش‌های صورت گرفته در جهت xx بر حسب کرنش‌های اعمالی در راستای xx برای حالت یون واهلش: شیب هر خط برابر ضریب کشسانی \bar{C}_{11} یون واهلش ترکیب است.



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودارهای تنش‌های صورت گرفته در جهت yy بر حسب کرنش‌های اعمالی در راستای xx برای حالت یون واهلش: شیب هر خط برابر ضریب کشسانی \bar{C}_{12} یون واهلش ترکیب است.

جدول ۳. ضرایب مستقل کشسانی یون منجمد \bar{C} و یون واهلش \bar{C} به دست آمده از دو روش DFPT و FD، به همراه مقایسه با نتایج مرجع [۱۳].

\bar{C}_{12} (N/m)		\bar{C}_{11} (N/m)		\bar{C}_{12} (N/m)		\bar{C}_{11} (N/m)		III-V		
مرجع [۱۳] FD	پژوهش حاضر FD	پژوهش حاضر DFPT	مرجع [۱۳] FD	پژوهش حاضر FD	پژوهش حاضر DFPT	پژوهش حاضر FD	پژوهش حاضر DFPT			
۶۶٫۵	۷۰٫۷	۶۹٫۸	۲۹۷	۳۰۲٫۷	۳۰۱٫۵	۵۸٫۰	۵۶٫۹	۳۱۵٫۴	۳۱۴٫۴	BN
۴۶٫۴	۴۲٫۴	۴۲٫۸	۱۵۷	۱۵۲٫۰	۱۵۱٫۶	۳۰٫۰	۳۰٫۰	۱۶۴٫۴	۱۶۴٫۴	BP
۴۱٫۳	۳۸٫۱	۳۷٫۹	۱۳۵	۱۳۳٫۳	۱۳۳٫۶	۲۶٫۹	۲۷٫۰	۱۴۴٫۵	۱۴۴٫۶	BA _s
۳۷٫۴	۳۴٫۹	۳۵٫۱	۱۰۵	۱۰۵٫۹	۱۰۵٫۸	۲۲٫۱	۲۲٫۲	۱۱۸٫۷	۱۱۸٫۷	BS _b
۶۷٫۱	۶۷٫۶	۶۷٫۷	۱۴۸	۱۴۸٫۹	۱۴۹٫۲	۳۹٫۹	۴۰٫۰	۱۷۶٫۶	۱۷۶٫۹	AlN
۶۷٫۹	۷۴٫۷	۷۴٫۶	۱۴۲	۱۶۵٫۱	۱۶۴٫۷	۴۵٫۸	۴۵٫۶	۱۹۴٫۰	۱۹۳٫۶	GaN
۵۷٫۷	۷۳	۷۴٫۳	۹۸٫۴	۱۱۶٫۵	۱۱۸٫۸	۴۲٫۳	۴۳٫۵	۱۴۷٫۲	۱۴۹٫۷	InN

دست می‌آید. این ضریب با توجه به رابطه (۱۲)، با ضریب مناسب تنش پیزوالکتریک e_{11}^P برابر است و نیازی به تصحیح ندارد. نمودارهای مربوط به حالت یون منجمد و یون واهلش در شکل‌های ۶ و ۷ و نتایج در جدول ۴ آورده شده است. مطابق شکل‌های ۶ و ۷ در دو حالت یون منجمد و یون واهلش، نمودارها خطی هستند. در روش FD_۲ مطابق رابطه (۱۸)، از اعمال میدان الکتریکی در جهت x استفاده شد. از رسم نمودارهای تنش صورت گرفته در جهت xx بر حسب ۶ میدان الکتریکی اعمالی بسیار کوچک در راستای x به اندازه $(\pm 0.003, \pm 0.002, \pm 0.001) \text{ V/\AA}$ و محاسبه شیب‌های آنها، مطابق رابطه $e_{11} = -\left. \frac{d\sigma_x}{d\varepsilon_x} \right|_{\eta}$ ، ضرایب مناسب تنش

پیزوالکتریک ترکیب به دست می‌آید. در اینجا نیز مطابق شکل‌های ۸ و ۹ در دو حالت یون منجمد و یون واهلش نمودارها خطی هستند.

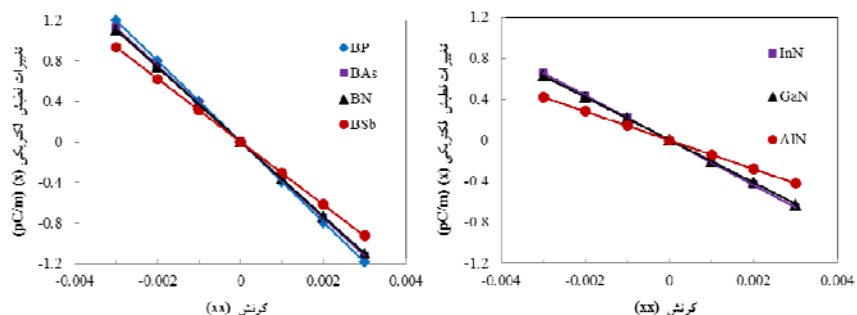
در این پژوهش به منظور بررسی دقت استفاده از روش DFPT در محاسبه ضرایب پیزوالکتریک ترکیبات دوبعدی و همچنین مقایسه بازه زمانی انجام محاسبات، نسبت به روش‌های FD، از این روش نیز استفاده شد. ضرایب مستقل تنش پیزوالکتریک e_{11} با استفاده از روش DFPT در دو حالت یون

روش FD در حدود سی درصد کاهش یافت. نتایج نشان می‌دهد که به طور کلی اندازه ضرایب e_{11} در حالت یون واهلش کمتر از حالت یون منجمد است و برعکس اندازه ضریب e_{12} در حالت یون واهلش بیشتر است، یعنی با واهلش یافتن اتم‌ها از مقدار ضریب e_{11} کاسته می‌شود و بر مقدار ضریب e_{12} افزوده می‌شود.

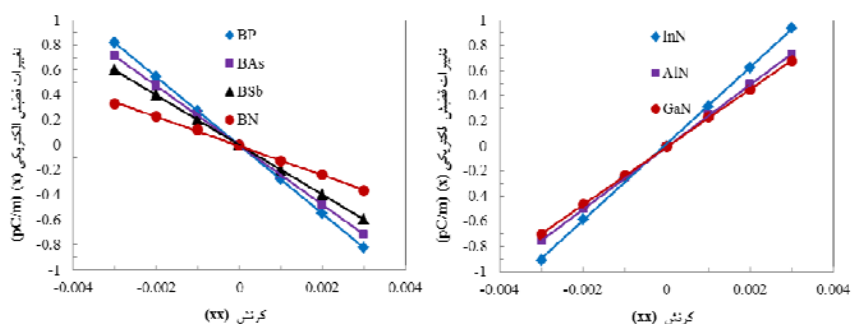
محاسبات مشابهی در مورد ضرایب کشسانی یون منجمد این دسته از مواد در مقالات یافت نشده است. تنها در مرجع [۱۹] ضرایب کشسانی BN برابر $\bar{C}_{11} = 300 \text{ N/m}$ و $\bar{C}_{12} = 53 \text{ N/m}$ گزارش شده است که با نتایج کار حاضر توافق خوبی دارد.

۴.۴. خواص پیزوالکتریکی

ضرایب مستقل تنش پیزوالکتریک برای تمام ترکیبات از سه روش FD_۱، FD_۲ و DFPT در دو حالت یون منجمد و یون واهلش محاسبه شدند. در روش FD_۱ مطابق رابطه $e_{\alpha j} = \left. \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial \eta_j} \right|_{\varepsilon}$ از رسم منحنی تغییرات قطبش الکتریکی ایجاد شده در جهت x بر حسب کرنش‌های اعمالی در جهت xx و محاسبه شیب آن، ضریب نامناسب تنش پیزوالکتریک e_{11}^{imp} به



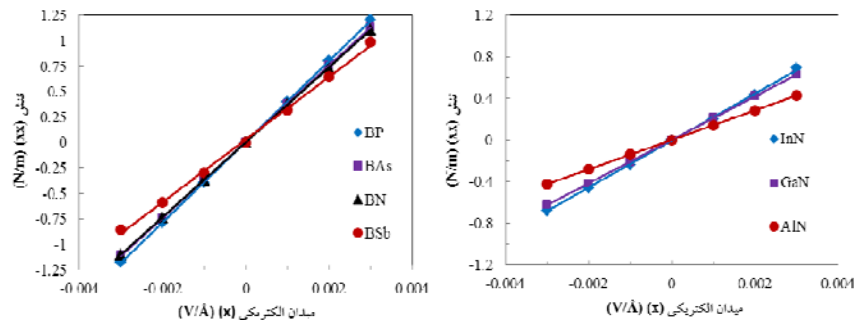
شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودارهای تغییرات قطبش الکتریکی ایجاد شده در جهت x بر حسب کرنش‌های اعمالی در راستای xx برای حالت یون منجمد: شیب هر خط برابر ضریب تنش پیزوالکتریک \bar{e}_{11} یون منجمد ترکیب است (روش FD_1).



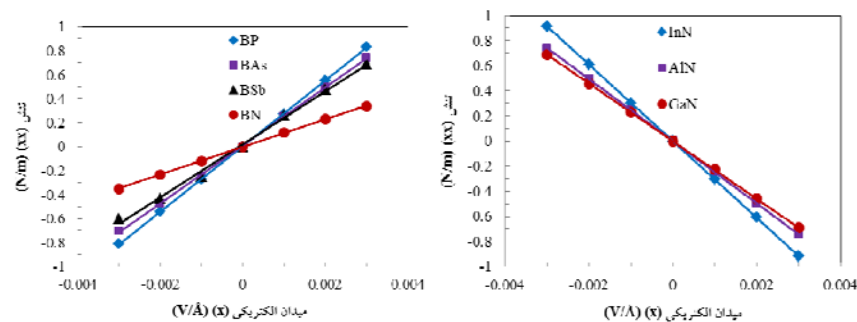
شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودارهای تغییرات قطبش الکتریکی ایجاد شده در جهت x بر حسب کرنش‌های اعمالی در راستای xx برای حالت یون واهلش: شیب هر خط برابر ضریب تنش پیزوالکتریک \bar{e}_{11} یون واهلش ترکیب است (روش FD_1).

جدول ۴. ضریب مستقل تنش پیزوالکتریک یون منجمد و یون واهلش به دست آمده از سه روش $DFPT$ ، FD_1 و FD_2 به همراه مقایسه با نتایج مرجع [۱۳].

III-V	\bar{e}_{11} (pC/m)			\bar{e}_{11} (pC/m)			نتایج مرجع [۱۳] DFPT
	DFPT پژوهش حاضر	FD_1 پژوهش حاضر	FD_2 پژوهش حاضر	DFPT پژوهش حاضر	FD_1 پژوهش حاضر	FD_2 پژوهش حاضر	
BN	-۳۶۸٫۱	-۳۶۷٫۹	-۳۶۷٫۹	-۱۱۱٫۹	-۱۱۶٫۷	-۱۱۵٫۴	۱۳۹
BP	-۳۹۷٫۶	-۳۹۷٫۷	-۳۹۷٫۷	-۲۶۸٫۹	-۲۷۳٫۶	-۲۷۳٫۰	۲۴۰
BAs	-۳۷۵٫۰	-۳۷۵٫۰	-۳۷۵٫۰	-۲۴۰٫۸	-۲۳۷٫۹	-۲۴۲٫۰	۲۰۴
BSb	-۳۰۷٫۹	-۳۰۹٫۷	-۳۰۹٫۷	-۲۰۰٫۰	-۱۹۹٫۱	-۱۹۹٫۱	۲۰۶
AlN	-۱۴۱٫۲	-۱۴۱٫۱	-۱۴۱٫۱	۲۴۷٫۷	۲۴۷٫۹	۲۴۷٫۷	۲۲۳
GaN	-۲۰۹٫۰	-۲۰۸٫۷	-۲۰۸٫۷	۲۲۹٫۴	۲۲۹٫۷	۲۲۹٫۷	۱۴۸
InN	-۲۲۰٫۷	-۲۲۰٫۲	-۲۲۰٫۱	۳۰۹٫۰	۳۰۴٫۷	۳۰۵٫۰	۲۲۴



شکل ۸. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودارهای تنش صورت گرفته در جهت xx بر حسب میدان الکتریکی اعمالی در راستای x برای حالت یون منجمد: منفی شیب هر خط برابر ضریب مناسب تنش پیزوالکتریک \bar{e}_{11} یون منجمد ترکیب است (روش FD_2).



شکل ۹. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودارهای تنش صورت گرفته در جهت xx بر حسب میدان الکتریکی اعمالی در راستای x برای حالت یون واهلش: منفی شیب هر خط برابر ضریب مناسب تنش پیزوالکتریک \bar{e}_{11} یون واهلش ترکیب می‌باشد (روش FD_2).

به ترتیب از آن ترکیب‌های InN و BN با مقادیر 304 pC/m و 116 pC/m است. از نکات قابل توجه این است که در سه ترکیب InN و GaN، ضریب \bar{e}_{11} نسبت به \bar{e}_{11} تغییر علامت داده و مثبت می‌شود. یعنی با اعمال کرنش مثبت به شبکه، واهلش دوباره اتم‌ها در داخل شبکه، سبب می‌شود که قطبش الکتریکی به جای کاهش یافتن، نظیر حالت یون منجمد، افزایش می‌یابد. همچنین بر خلاف ترکیبات دیگر، اندازه ضریب تنش پیزوالکتریک این ترکیبات، در حالت یون واهلش نسبت به حالت یون منجمد بزرگ‌تر می‌شود. این نشان می‌دهد که نمی‌توان همواره با محاسبه سریع ضرایب در حالت یون منجمد، در مورد ضرایب حالت یون واهلش آنها قضاوت نمود.

در این اثر، همچنین ضرایب کاربردی کرنش پیزوالکتریک این دسته از مواد دوبعدی را محاسبه نمودیم. با استفاده از رابطه (۹) ضریب d_{11} در دو حالت یون منجمد و یون واهلش از دو

منجمد و یون واهلش، مطابق رابطه (۳) محاسبه شدند. نتایج مربوط به مقادیر محاسبه شده به همراه مقایسه با نتایج مرجع [۱۳] در جدول ۴ خلاصه شده‌اند. مطابق جدول ۴ بین نتایج ضریب تنش پیزوالکتریک \bar{e}_{11} به دست آمده از سه روش تطابق بسیار بالایی وجود دارد و درصد خطا کمتر از ۰٫۳ درصد می‌باشد. برای ضریب e_{11} بین روش‌های FD_1 و FD_2 تطابق خوبی وجود دارد، اما بین نتایج DFPT و این دو روش، در برخی از موارد در حدود ۳ درصد خطا وجود دارد. منفی بودن ضریب \bar{e}_{11} در تمامی ترکیبات، به این معناست که اگر شبکه بلوری در جهت x کشیده شود، قطبش الکتریکی آن در این راستا کاهش می‌یابد. بالاترین ضریب از آن BP با مقدار 397 pC/m و کمترین مقدار برای AlN به اندازه 141 pC/m است. در مورد ضریب تنش پیزوالکتریک در حالت یون واهلش ترتیب ضرایب ترکیبات، عوض می‌شود. مطابق جدول ۴، بیشترین و کمترین مقدار برای e_{11}

جدول ۵. ضریب مستقل کرنش پیزوالکتریک یون منجمد و یون واهلش به دست آمده از دو روش DFPT و FD_1 به همراه مقایسه با نتایج مرجع [۱۳].

III-V	\bar{d}_{11} (pm/V)		\bar{d}_{11} (pm/V)		نتایج مرجع [۱۳] DFPT
	پژوهش حاضر DFPT	پژوهش حاضر FD_1	پژوهش حاضر DFPT	پژوهش حاضر FD_1	
BN	-۱,۴۳	-۱,۴۳	-۰,۴۸	-۰,۵۰	۰,۶۱
BP	-۲,۹۶	-۲,۹۶	-۲,۴۷	-۲,۵۰	۲,۱۸
BAs	-۳,۱۹	-۳,۱۹	-۲,۵۲	-۲,۵۰	۲,۱۹
BSb	-۳,۱۹	-۳,۲۱	-۲,۸۳	-۲,۸۰	۳,۰۶
AlN	-۱,۰۳	-۱,۰۳	۳,۰۴	-۳,۰۵	۲,۷۵
GaN	-۱,۴۱	-۱,۴۱	۲,۵۵	۲,۵۴	۲
InN	-۲,۰۸	-۲,۱	۶,۹۵	۷,۰۱	۵,۵

پیزوالکتریک شود. به عنوان نمونه ضریب \bar{d}_{11} ترکیب BN در مراجع [۱۹] و [۲۳] به ترتیب برابر ۱۳۸ pC/m و ۱۱۹ pC/m گزارش شده است. در مورد سایر ترکیبات گزارش دیگری به غیر از مرجع [۱۳] مشاهده نشد. در حالت یون منجمد در مرجع [۱۹] مقدار $\bar{e}_{11} = ۳۷۱ \text{ pC/m}$ برای ترکیب BN گزارش شده است که با مقدار $۳۶۸,۱ \text{ pC/m}$ به دست آمده از روش DFPT کار حاضر، تطابق خیلی خوبی وجود دارد.

۵. نتیجه گیری

در این مطالعه، ضرایب مستقل کشسانی، تنش و کرنش پیزوالکتریک برای هفت ترکیب دوبعدی پایدار از نیم رساناهای گروه III-V با ساختار لانه زنبوری گرافن مانند، محاسبه شد. ضرایب به طور جداگانه از روش های DFPT و FD در دو حالت یون منجمد و یون واهلش محاسبه شدند. نتایج به دست آمده از دو روش، در اکثر موارد با سازگاری بسیار زیادی گزارش شدند. مدت زمان انجام محاسبات در روش DFPT نسبت به روش FD در حدود سی درصد کاهش داشت. دامنه ضرایب پیزوالکتریک به دست آمده در این دسته از مواد دوبعدی در حدود ضرایب مواد پیزوالکتریک سه بعدی مرسوم، نظیر کوارتز و گالیم نیتراید و حتی بالاتر از آنها برآورد شدند. بالاترین ضرایب کرنش پیزوالکتریک \bar{d}_{11} از آن ترکیب های InN و AlN به ترتیب با مقادیر $۷,۰۱ \text{ pm/V}$ و $۳,۰۵ \text{ pm/V}$

روش FD_1 و DFPT محاسبه شد. نتایج محاسبات انجام شده به همراه مقایسه با مرجع [۱۳] در جدول ۵ آورده شده است.

در حالت یون منجمد ضریب \bar{d}_{11} در محدوده $۱-۱,۰۳ \text{ pm/V}$ (AlN) تا $۳,۲۱ \text{ pm/V}$ (BSb) برآورد شد، در حالی که در حالت یون واهلش بالاترین مقدار \bar{d}_{11} از آن ترکیب InN و کمترین آن مربوط به ترکیب BN به ترتیب با اعداد $۷,۰۱ \text{ pm/V}$ و $۰,۵ \text{ pm/V}$ به دست آمد. به طور کلی دامنه مقادیر \bar{d}_{11} به دست آمده در این دسته از مواد دوبعدی که در جدول ۵ گزارش شده است، در حدود ضرایب مواد پیزوالکتریک سه بعدی نظیر کوارتز، گالیم نیتراید و آلومینیم نیتراید به ترتیب با مقادیر $۲,۳ \text{ pm/V}$ ، $d_{11} = ۳,۱ \text{ pm/V}$ و $d_{33} = ۵,۱ \text{ pm/V}$ هستند [۲۱ و ۲۰]، اما هنوز تا مواد سرامیکی پیزوالکتریک PZT با مقادیری در حدود ۳۶۰ pm/V فاصله زیادی وجود دارد [۲۲] که سبب می شود انگیزه تحقیق و پژوهش در زمینه مواد نانوپیزوالکتریک افزایش یابد. همان طور که مطابق جداول ۴ و ۵ مشاهده می شود، بین نتایج حاصل از کار حاضر و مرجع [۱۳] در برخی موارد اختلاف هایی مشاهده می شود. چنین تفاوت هایی در بین گزارشات مقالات مختلف در مورد ضرایب پیزوالکتریک امری رایج است. علت آن استفاده از شبه پتانسیل ها، روش ها و کدهای محاسباتی متفاوت است. به دلیل گستردگی و زنجیره وار بودن محاسبات این ضرایب، کوچک ترین تفاوت در شبه پتانسیل ها ممکن است منجر به تغییرات بزرگ در ضرایب

جهت سنتز و به کارگیری این دسته از مواد دوبعدی معرفی شده در فناوری‌های نوین است.

محاسبه شدند. نتایج کار محاسباتی حاضر، راهنمای خوبی جهت پژوهشگران حوزه نانویزوالکتریک و نانویزوترونیک،

مراجع

13. M N Blonsky *et al.*, *American Chemical Soc. Nano* **9**, 10 (2015) 9885.
14. X Wu, D Vanderbilt, and D R Hamann, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 035105.
15. D Vanderbilt, *Phys. Chem. Solids* **61** (2000) 147.
16. R D King-Smith and D Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 1651.
17. X Gonze *et al.*, *Comput. Phys. Commun.* **180** (2009) 2582.
18. H Şahin *et al.*, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 155453.
19. K A N Duerloo, M T Ong, and E J Reed, *Phys. Chem. Lett.* **3** (2012) 2871.
20. R Bechmann, *Phys. Rev.* **110** (1958) 1060.
21. C M Lueng, H L W Chan, C Surya, and C L Choy, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 5360.
22. T S Low and W Guo, *J. Microelectromech Syst.* **4** (1995) 230.
23. K H Michel and B Verberck, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 115328.
1. H Jung Kim, M Noor-A-Alam, J Yeog Son, and Y H Shin, *Chemical Physics Letters* **603** (2014) 62.
2. B Y Lee *et al.*, *Nature Nanotechnology* **7** (2012) 351.
3. S R Anton and H A Sodano, *Smart Materials and Structures* **16**, 3 (2007).
4. S P Li *et al.*, *Physics Letters A* **212** (1996) 341.
5. D D Fong *et al.*, *Science* **304** (2004) 1650.
6. X Quan, C W Marvin, L Seebald, and G R Hutchison, *Journal of Physical Chemistry C* **117** (2013) 16783.
7. T Shimada, X Wang, Y Kondo, and T Kitamura, *Physical Review Letters* **108** (2012).
8. Z L Wang, *Mater. Today* **10** (2007) 20.
9. C J Chang *et al.*, *Microelectron. Eng.* **88** (2011) 2236.
10. Z L Wang and J Song, *Science* **312** (2006) 242.
11. K S Novoselov *et al.*, *Science* **306** (5696) (2004) 666.
12. C J Tong *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 17971.