

TlInSe₂ ÜÇÜN FAZA KEÇİDİ, ELASTİKİ SABİTLƏR VƏ AKUSTİK DALĞALARIN SÜRƏTLƏRİNİN TƏZYİQ ALTINDA TƏMƏL PRİNSİPLƏRDƏN HESABLANMASI

N.A. İSMAYILOVA¹, H.S. ORUCOV^{1,2}, V.N. CƏFƏROVA¹

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutu, Bakı, Az 1143, H.Cavid, 131

²*Azərbaycan Texniki Universiteti, H.Cavid prospekti, 25, Bakı, Az 1073*

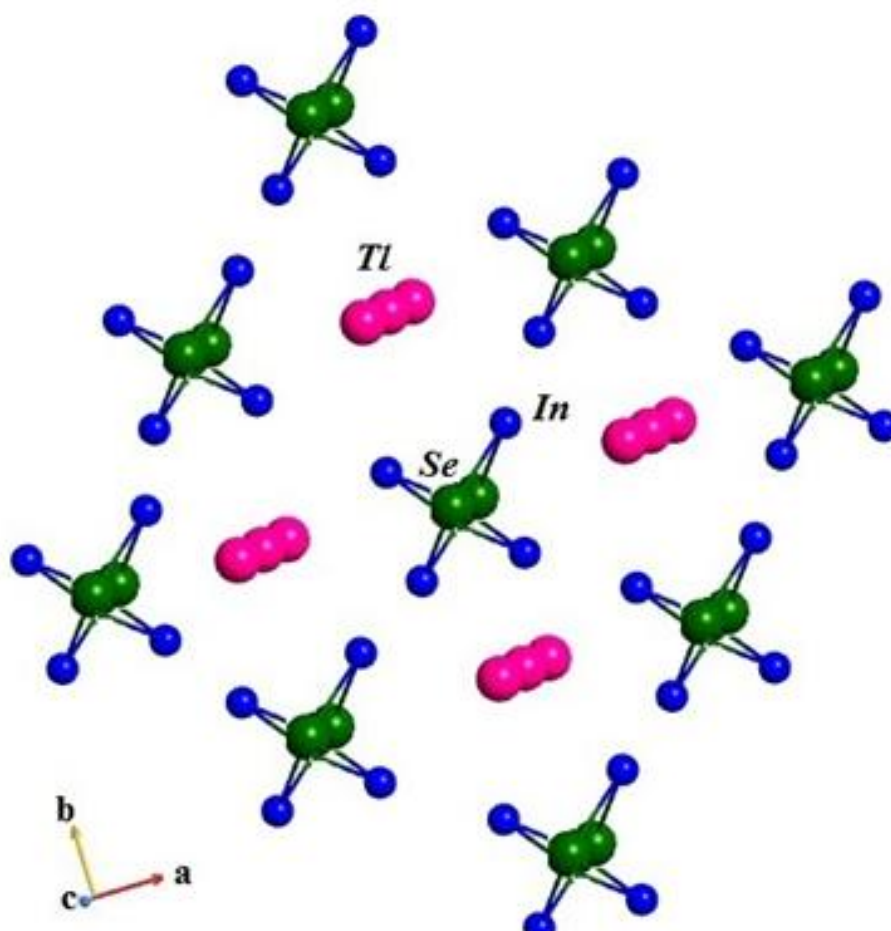
Sıxlıq Funksionalı Nəzəriyyəsinin Lokal Sıxlıq yaxınlaşması istifadə olunmaqla 0÷50 GPa hidrostatik təzyiqlə intervalında TlInSe₂ zəncirvari birləşməsinin struktur faza keçidinin mövcudluğu aşkar olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, 0÷38 GPa təzyiqlə intervalında kristal həcməmərkəzləşmiş tetraqonal fazada, 38 GPa-dan yuxarı təzyiqlərdə isə üzəmərkəzləşmiş kubik fazada dayanıqlıdır. Hər iki faza üçün təzyiqləndirilmə asılı olaraq elastiki sabitlər və mühüm kristalloqrafik istiqamətlərdə yayılan eninə və uzununa akustik dalğaların sürətləri hesablanmışdır.

Açar sözlər: TlInSe₂, zəncirvari kristal, təməl prinsiplər, Sıxlıq funksionalı nəzəriyyəsi, lokal sıxlıq yaxınlaşması, elastiki sabitlər, eninə və uzununa akustik dalğaların yayılma sürətləri, faza keçidi

UOT: 53.092; 534.22; 539.32

TlInSe₂ kvazi-birölçülü birləşməsi həcməmərkəzləşmiş qəfəsə və zəncirvari quruluşa [1] malik olub adi şəraitdə tetraqonal sinqoniyada kristallaşır. Birləşmədə Tl atomları təpələrində səkkiz ədəd Se atomu olan bir qədər deformasiya olunmuş və azacıq burulmuş kubların mərkəzində yerləşir. In atomları təpələrində dörd ədəd Se atomlarından ibarət tetraedrlərin mərkəzində durur və bu tetraedrlər tetraqonal ox boyunca düzülərək zəncirlər əmələ gətirir (şəkil 1).

[2]-də ilk dəfə olaraq TlInSe₂ birləşməsinin zona quruluşu empirik psevdopotensial üsulu ilə hesablanmışdır. Valent və keçiricilik zonalarının quruluşunda daha dəqiq nəticələr əldə etmək üçün sonralar psevdopotensialın qeyri-lokallığı nəzərə alınmaqla yeni hesablamalar aparılmış və müəyyən olunmuşdur ki, kristalda fundamental udma kənarı düz keçidlərlə formalaşır [3, 4].



Şəkil 1. Həcməmərkəzləşmiş tetraqonal TlInSe₂ birləşməsinin kristal quruluşu.

[5]-də TlSe və onun üçqat analoqu TlInSe₂ tetraqonal birləşmələri üçün Brillüen zonasının A simmetrik xətti üzrə zəncirlərə paralel [001] və Δ simmetrik xətti üzrə zəncirlərə perpendikulyar [010] istiqamətlərdə fonon simmetriyaları və aşağı tezlikli fononlara uyğun atom rəqsləri təyin edilmişdir.

Təqdim edilən işə qədər TlInSe₂ zəncirvari birləşməsi üçün struktur faza keçidi, elastiki sabitlər və bu kristalda yayılan akustik dalğaların sürətlərinin təyininə dair nəzəri və eksperimental tədqiqatlar aparılmamışdır. Bu baxımdan birləşmədə təzyiq altında faza keçidinin öyrənilməsinə, elastiki sabitlərin və akustik dalğaların təzyiqdən asılı olaraq dəyişmə mexanizminə baxmağa ehtiyac duyulur.

İşdə hesablamalar 0÷50 GPa təzyiq intervalında Sıxlıq Funksional Nəzəriyyəsi (DFT-Density Functional Theory) [6] çərçivəsində Lokal Sıxlıq Yaxınlaşmasında (LDA-Local Density Approximation) [7], Quantum Wise-Atomistix Tool Kit (ATK) proqram təminatı istifadə olunmaqla həyata keçirilmişdir. Elektron-ion qarşılıqlı təsirinə nəzərə alınması normanı qoruyan FHI (Fritz-Hubber-Institute) [8] psevdopotensialları ilə yerinə yetirilmişdir. Strukturun optimallaşdırılması zamanı atomlararası qarşılıqlı təsir qüvvəsinin və mexaniki gərginlik tenzorunun maksimal qiyməti uyğun olaraq 0.0001eV/Å³ və 0.0001eV/Å³ olmuş, dalğa funksiyalarının atom orbitalları üzrə ayrılışında kinetik enerjinin maksimal qiyməti 150Ha-ni aşmamışdır. Brillüen zonası üzrə inteqrallama Monkhorst-Pack sxemi üzrə [9], 7×7×7 gridləri istifadə olunmaqla xüsusi nöqtələr üzrə cəmləmə ilə əvəz olun-

muşdur. Korrelyasiya effektləri Ceperley-Alder-Perdew-Zunger [10] sxemi üzrə nəzərə alınmışdır.

Faza keçidinin mövcudluğunun araşdırılması məqsədi ilə 0÷50 GPa hidrostatik təzyiq intervalında TlInSe₂ birləşməsinin üç sistemi tədqiqat obyektinə kimi seçilmişdir: tetraqonal, kubik və rombohedral. Entalpiyanın təzyiqdən asılılıqları hesablamalarından müsbət təzyiqlərdə həcmə mərkəzləşmiş tetraqonal (fəza simmetriya qrupu I4/mcm) və üzə mərkəzləşmiş kubik (Fm-3m) modifikasiyalarının dayanıqlı olduqları müəyyən edilmişdir. Həcmə mərkəzləşmiş tetraqonal p1 və üzə mərkəzləşmiş kubik p2 modifikasiyaları üçün kristalloqrafik elementar özəkdə atomların mövqeləri aşağıdakı kimidir: p1 modifikasiyasında Tl atomları 4a (0, 0, ¼), In atomları 4b (0, ½, ¼), Se atomları 8f (x, 0.5+x, 0) və p2 modifikasiyasında Tl atomları 4a (0,0,0), In atomları 4b (½, ½, ½), Se atomları 8c (¼, ¼, ¼) kristalloqrafik mövqələrdə yerləşir. Yerinə yetirilmiş hesablamalar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, 0 GPa təzyiqdən 38 GPa təzyiqə kimi dayanıqlı olan həcmə mərkəzləşmiş tetraqonal faza 38 GPa-dan başlayaraq üzə mərkəzləşmiş kubik faza ilə əvəz olunur.

İşdə elastiki sabitlərin təzyiqdən asılılıqları ümumiləşmiş Hooke qanunundan istifadə olunmaqla hesablanmışdır. Həcməmərkəzləşmiş tetraqonal kristal üçün 6 asılı olmayan elastiki sabit - c₁₁, c₁₂, c₁₃, c₃₃, c₄₄ və c₆₆, kubik faza üçün isə 3 elastiki sabit - c₁₁, c₁₂, c₄₄ mövcuddur.

Hesablanmış elastiki sabitlərin qiymətləri (GPa-larla) aşağıdakı kimidir:

tetraqonal fazada ((0÷30) GPa)

$$\begin{aligned} c_{11}=59.82, c_{12}=22.07, c_{13}=30.03, c_{33}=84.56, c_{44}=15.92, c_{66}=13.87 \text{ (0 GPa);} \\ c_{11}=130.11, c_{12}=42.64, c_{13}=56.44, c_{33}=164.72, c_{44}=31.18, c_{66}=47.07 \text{ (10 GPa);} \\ c_{11}=195.57, c_{12}=63.64, c_{13}=82.49, c_{33}=230.98, c_{44}=36.42, c_{66}=75.63 \text{ (20 GPa);} \\ c_{11}=249.51, c_{12}=67.87, c_{13}=109.05, c_{33}=289.4, c_{44}=60.05, c_{66}=87.86 \text{ (30 GPa);} \end{aligned}$$

kubik fazada ((40÷50) GPa)

$$\begin{aligned} c_{11}=298.42, c_{12}=181.67, c_{44}=89.87 \text{ (40 GPa);} \\ c_{11}=336.65, c_{12}=206.04, c_{44}=104.93 \text{ (50 GPa).} \end{aligned}$$

Göründüyü kimi təzyiqin artması ilə hər iki fazada elastiki sabitlərin qiymətləri monoton olaraq artır.

İşdə, həmçinin tetraqonal fazada [001], [110], [100], [101] və [111], kubik fazada isə [100], [110], [111] əsas kristalloqrafik istiqamətlərdə yayılan akustik dalğaların sürətləri (v_l – uzununa, v_{tl}, v_{t2} – eninə) hesablanmışdır.

Tetraqonal fazada TlInSe₂ üçün akustik dalğaların sürətləri məlum Christoffel tənlikləri həllindən tapılmışdır:

$$\rho v^2 \delta_{ik} u_k = \Gamma_{ik} u_k \text{ və ya } (\Gamma_{ik} - \delta_{ik} \rho v^2) u_k = 0, \quad (1)$$

burada $\Gamma_{ik} = c_{ijkl} n_j n_l$ – Christoffel tenzorunun komponentləri, ρ – sıxlıq, v – verilmiş istiqamətdə u_k məxsusi vektoru ilə təyin edilən polyarlaşmaya uyğun sürət, n_j, n_l – baxılan istiqamətdə vahid vektorun j və l komponentləridir.

Sıxlığın hesablanması üçün istifadə olunmuş Tl, In və Se atomlarının kütlələri uyğun olaraq $m_{Tl} = 33.93 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$, $m_{In} = 19.06 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ və $m_{Se} = 13.12 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$, təzyiqdən asılı olaraq qəfəs parametrləri isə aşağıdakı kimi götürülmüşdür:

tetraqonal fazada

$$\begin{aligned} a=7,81\text{Å}, c=6,75\text{Å} \text{ (0GPa);} \\ a=7,31\text{Å}, c=6,54\text{Å} \text{ (10GPa);} \\ a=7,02\text{Å}, c=6,43\text{Å} \text{ (20GPa);} \\ a=6,83\text{Å}, c=6,33\text{Å} \text{ (30GPa),} \end{aligned}$$

kubik fazada

$$\begin{aligned} a=6.51\text{Å} \text{ (40GPa);} \\ a=6.38\text{Å} \text{ (50GPa).} \end{aligned}$$

Christoffel tenzorunun komponentləri [100] kristalloqrafik istiqamətdə:

$$\begin{vmatrix} c_{11} & 0 & 0 \\ 0 & c_{66} & 0 \\ 0 & 0 & c_{44} \end{vmatrix} \quad (2)$$

[001] kristalloqrafik istiqamətdə:

$$\begin{vmatrix} c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} \end{vmatrix} \quad (3)$$

[110] kristalloqrafik istiqamətdə:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}(c_{11} + c_{66}) & \frac{1}{2}(c_{12} + c_{66}) & 0 \\ \frac{1}{2}(c_{12} + c_{66}) & \frac{1}{2}(c_{11} + c_{66}) & 0 \\ 0 & 0 & c_{44} \end{vmatrix} \quad (4)$$

[101] kristalloqrafik istiqamətdə:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}(c_{11} + c_{44}) & 0 & \frac{1}{2}(c_{13} + c_{44}) \\ 0 & \frac{1}{2}(c_{66} + c_{44}) & 0 \\ \frac{1}{2}(c_{13} + c_{44}) & 0 & \frac{1}{2}(c_{33} + c_{44}) \end{vmatrix} \quad (5)$$

[111] kristalloqrafik istiqamətdə:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{3}(c_{11} + c_{44} + c_{66}) & \frac{1}{3}(c_{12} + c_{66}) & \frac{1}{3}(c_{13} + c_{44}) \\ \frac{1}{3}(c_{12} + c_{66}) & \frac{1}{3}(c_{11} + c_{44} + c_{66}) & \frac{1}{3}(c_{13} + c_{44}) \\ \frac{1}{3}(c_{13} + c_{44}) & \frac{1}{3}(c_{13} + c_{44}) & \frac{1}{3}(c_{33} + 2c_{44}) \end{vmatrix} \quad (6)$$

şəklindədir.

Bu qayda ilə hesablanmış akustik dalğaların yayılma sürətləri və polyarlaşma istiqamətləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1.

Tetraqonal fazada TlInSe₂ üçün təzyiqdən asılı olaraq hesablanmış akustik dalğaların yayılma sürətləri və polyarlaşma istiqamətləri

İstiqamət	Sürət, m/san	Polyarlaşma	0GPa	10GPa	20GPa	30GPa
[100]	v_l		3121	4239	4948	5395
	v_{l1}	[010]	1503	2549	3077	3201
	v_{l2}	[001]	1610	2073	2135	2656
[001]	v_l		3711	4769	5377	5810
	$v_{l1}=v_{l2}$	[100]	1610	2073	2135	2656
[110]	v_l		2988	4293	5068	5061
	v_{l1}	[-110]	1753	2457	2873	2729
	v_{l2}	[001]	1610	2073	2135	2646
[101]	v_l		3324	4300	4811	5285
	v_{l1}	[-101]	1816	2482	2846	2941
	v_{l2}	[0-10]	1557	2321	2648	2722
[111]	v_l		3119	4187	4780	5127
	v_{l1}	[11-1]	1896	2336	2650	2705
	v_{l2}	[1-10]	1594	2278	2636	2598

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi [100] istiqamətində [001] polyarlaşmalı (v_{l2}), [001] istiqamətində [100] və [010] polyarlaşmalı ($v_{l1} = v_{l2}$), [110] istiqamətində [001] polyarlaşmalı (v_{l2}) dalğaların yayılma sürətləri eynidir.

Hidrostatik 38 GPa təzyiqdən sonra akustik dalğaların sürətləri kubik faza üçün hesablanmışdır. [100], [110]

və [111] kristalloqrafik istiqamətlərdə Christoffel tenzoru diaqonal şəkil aldığından sürətlərin hesablanması sadələşir. Göstərilmiş istiqamətlərdə tenzorun komponentləri, uzununa və eninə sürətlərin qiymətləri və polyarlaşma istiqamətləri Cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2.

Kubik fazada TlInSe₂ üçün Christoffel tenzorunun komponentləri və təzyiqdən asılı olaraq hesablanmış akustik dalğaların yayılma sürətləri və polyarlaşma istiqamətləri

İstiqamət	Polyarlaşma	Γ_{ik}	Sürət, m/san	40GPa	50GPa
[100]	[100]	c_{11}	v_1	5685	5872
	(100)	c_{44}	$v_{11}=v_{12}$	3120	3278
[110]	[110]	$(c_{11}+c_{12}+2c_{44})/2$	v_1	5977	6208
	(110)	$(c_{11}-c_{12})/2$	v_{11}	2514	2586
	[001]	c_{44}	v_{12}	3120	3278
[111]	[111]	$(c_{11}+2c_{12}+4c_{44})/3$	v_1	6072	6495
	(111)	$(c_{11}-c_{12}+c_{44})/3$	$v_{11}=v_{12}$	2731	2835

Qeyd edək ki, kubik fazada [001] istiqaməti [100] ilə, [101] isə [110] ilə ekvivalentdir. [100] istiqamətində (100) polyarlaşmalı ($v_{11}=v_{12}$) və [110] istiqamətində [001] polyarlaşmalı (v_{12}) dalğaların yayılma sürətləri eynidir.

Cədvəllərdən görüldüyü kimi TlInSe₂ birləşməsinin hər iki fazasında bütün istiqamətlərdə təzyiq artıqca, akustik dalğaların yayılma sürəti monoton artır. Tetraqo-

nal fazada [001] kristalloqrafik istiqamətində, yəni tetragonal ox boyunca, kubik fazada isə [111] istiqamətində uzununa akustik dalğanın yayılma sürəti ən böyükdür. Ümumiyyətlə, uzununa dalğaların yayılma sürəti eninə dalğaların yayılma sürəti ilə müqayisədə təxminən iki dəfə böyükdür.

- | | |
|---|---|
| <p>[1] G. Guseinov, A. Ramazanade, E. Kerimova et al. Phys. Stat. Sol., 1967, 22, K117.</p> <p>[2] Ф.М. Гашишзаде, Г.С. Оруджев, М.А. Нуза-метдинова М.А. Зонная структура бинарных и тройных полупроводниковых соединений со структурой селенида таллия, в сборнике: “Физические свойства сложных полупроводников”, Баку, 1983, с.80-85.</p> <p>[3] N. Mamedov, K. Wakita, S. Akita, Y. Nakayama, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 2005, 44, 709.</p> <p>[4] G. Orudzhev, N. Mamedov et al. J. of Physics and Chemistry of Solids, 2003, 64, 1703.</p> <p>[5] G. Orudzhev, N. Mamedov, K. Wakita. 16th international conference on ternary and</p> | <p>multinary compounds (ICTMC-16), Berlin, sep. 16-19, 2008, p. ID182</p> <p>[6] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev., 1964, 136, B864.</p> <p>[7] W. Kohn and L. Sham. Phys. Rev., 1965, 140, A1133.</p> <p>[8] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter. Phys. Rev., B58, 1998, 3641.</p> <p>[9] H. Monkhorst and J. Pack. Phys.Rev., B13, 1976, 5188.</p> <p>[10] J.P. Perdew and A. Zunger. Phys. Rev., B 23, 1981, 5048.</p> |
|---|---|

N.A. Ismayilova, G.S. Orudzhev, V.N. Jafarova

Ab initio CALCULATION UNDER PRESSURE OF PHASE TRANSITION, ELASTIC CONSTANTS AND ACOUSTIC WAVES VELOCITIES IN TlInSe₂ CRYSTAL

Structural phase transition in the pressure range 0÷50 GPa using density functional theory in local density approximation for TlInSe₂ chain compound was detected. It was determined that in the pressure range 0÷38 GPa the body-centered tetragonal modification, at pressures above 38 GPa the face-centered cubic modification is stable. The pressure dependence of elastic constants, velocities of propagation of longitudinal and transverse acoustic waves in important crystallographic directions have been calculated for both structures.

Н.А. Исмаилова, Г.С. Оруджев, В.Н. Джафарова

РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА, УПРУГИХ КОНСТАНТ И СКОРОСТИ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В КРИСТАЛЛЕ TlInSe₂

С использованием теории функционала плотности в приближении локальной плотности в цепочечном соединении TlInSe₂ в диапазоне давлений 0÷50 ГПа обнаружен структурный фазовый переход. Определено, что в диапазоне давлений 0÷38 ГПа устойчива объемноцентрированная тетрагональная фаза, а выше 38 ГПа – гранецентрированная кубическая. Для обеих структур рассчитаны зависимости от давления упругих констант, а также скорости распространения продольных и поперечных акустических волн в важных кристаллографических направлениях.

Qəbul olunma tarixi: 11.10.2017