مطالعه خواص الکترونی H_3S: با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی

عطارسیاح؛ میلاد[۱]،قربانی؛ شعبان‌رضا[۲]، مدرسی، محسن[۳].

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

۲- استاد، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

۳- استادیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

خلاصه

در این پژوهش خواص الکترونی هیدروژن سولفید (H_3S) تحت فشار در محدوده فشار $P = ۲۹ - ۵۱۰\ GPa$ با استفاده از محاسبات اصول اولیه در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی بررسی شده است. نتایج حاصل از محاسبات ساختار نواری الکترونی و چگالی حالت‌ها نشان داد که این ترکیب رفتار فلزی دارد. وجود قله های قوی در چگالی حالت‌های الکترونی در نزدیکی انرژی فرمی از ویژگی‌های ابررساناهای دمای بالا می‌باشد و نشان دهنده‌ی وقوع ابررسانایی با دمای بحرانی بالا در این ترکیب است.

کلمات کلیدی: خواص الکترونی، فشار، نظریه‌ی تابعی چگالی، ابررسانا.

۱. مقدمه

هیدروژن سولفید به دلیل دارا بودن اتم هیدروژن یکی از بهترین ترکیب ها برای دستیابی به ابررساناهای فونونی دمای بالا است. لذا براساس مطالعات نظری، یک ابررسانای متعارف فونون واسطه با زوج‌شدگی قوی می‌باشد.[۱ - ۵] اخیرا براساس مطالعات درزدوف و همکارانش[۱] برای ترکیب H_3S دمای بحرانی $۲۰۳\ K$ تحت فشار $۱۵۵\ GPa$ گزارش شده است که این بالاترین مقدار دمای بحرانی در میان تمام ابررساناها است.[۶]

براساس مطالعات تجربی ایناگا و همکارانش[۲]، این ترکیب در فشارهای کم تا $۹۵\ GPa$، در محدوده فشار ۹۵ تا $۱۵۰\ GPa$ و در فشارهای بالاتر از $۱۵۰\ GPa$ به ترتیب دارای ساختار Cccm، ساختار لوز وجهی R3m و ساختار مکعبی مرکزدار Im3m می‌باشد.[۷] از طرفی پراش پرتو X ابزار بسیار مناسبی برای پی بردن به ساختار بلوری هیدریدها در دماهای بالا است.[۷،۸] نتایج پراش پرتو X نشان داد که H_3S دارای دوفاز ساختاری پایدار R3m مثلثی و Im3m مکعبی می باشد که اخیرا پایداری ساختار Im3m مکعبی توسط لی و همکارانش[۳] تایید شده است.[۲] بدین ترتیب ما در این مطالعه ساختار شبکه H_3S را مکعبی مرکزدار در نظر گرفته و به بررسی خواص الکترونی آن در فشارهای مختلف

[1] Drozdov et al.
[2] Einaga et al.
[3] Li et al.

می‌پردازیم.

۲. روش

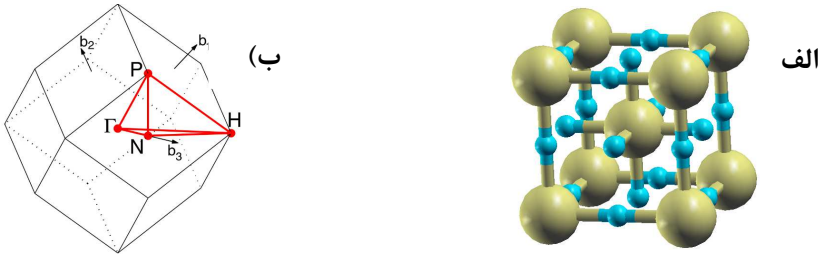
محاسبات توسط کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو[1] انجام گردید.[۹] این کد، ساختار نواری را براساس نظریه‌ی تابعی چگالی[2] DFT محاسبه می‌کند. در این محاسبات از شبه‌پتانسیل فوق نرم[3] USPP و انرژی قطع[4] ۸۰ Ry استفاده شده است. برای تابع تبادلی- همبستگی[5] نیز از تقریب شیب تعمیم یافته جامدات[6] GGA به روش PBESOL استفاده کرده‌ایم. همچنین انتگرال‌گیری بر روی منطقه اول بریلوئن به روش مونخورست‌پک[7] و با مش بندی ۱۱ × ۱۱ × ۱۱ انجام شده است.

از آن‌جا که برای اعمال فشارهای مختلف بر ماده نیاز به تغییر پارامترهای شبکه می‌باشد، در این پژوهش خواص ترکیب در بازه‌ی پارامترهای شبکه $a = ۲.۷ - ۳.۴$ Å مورد بررسی قرار گرفت تا فشارهای مختلفی بر ماده اعمال گردد.

۳. نتایج و تحلیل

۳-۱. خواص الکترونی

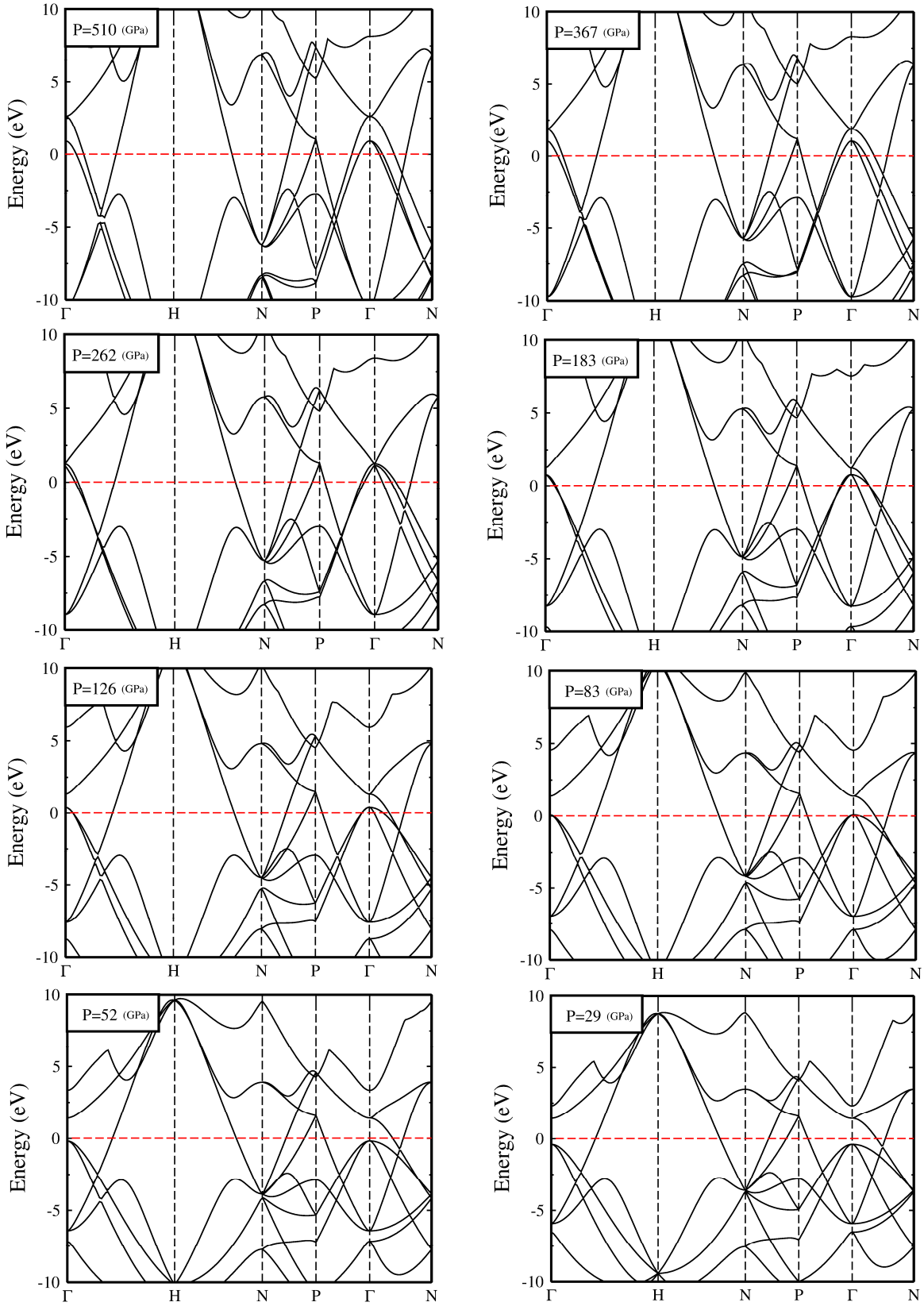
شکل ۱ ساختار شبکه هیدروژن سولفید به همراه مسیرهای با تقارن بالا را نشان می‌دهد. ابتدا ساختار را در نقاط پرتقارن مورد بررسی قرار می‌دهیم.



شکل۱- الف) ساختار شبکه ترکیب H_3S . ب) مسیرهای پرتقارن در منطقه اول بریلوئن. b_1 ، b_2 و b_3 بردارهای شبکه وارون می‌باشند.

برای درک خواص الکترونی این ترکیب، ساختار نواری الکترونی آن را در فشارهای مختلف و در محدوده فشار $P = ۲۹ - ۵۱۰\ GPa$ محاسبه شد. نتایج مربوط به ساختار نواری در شکل ۲ نشان داده شده است.

[1] Quantum Espresso
[2] Density Functional Theory
[3] Ultra-Soft Pseudopotential
[4] ecutwfc
[5] Exchange-Correlation Functional
[6] Generalized-Gradient Approximation
[7] Monkhorst Pack



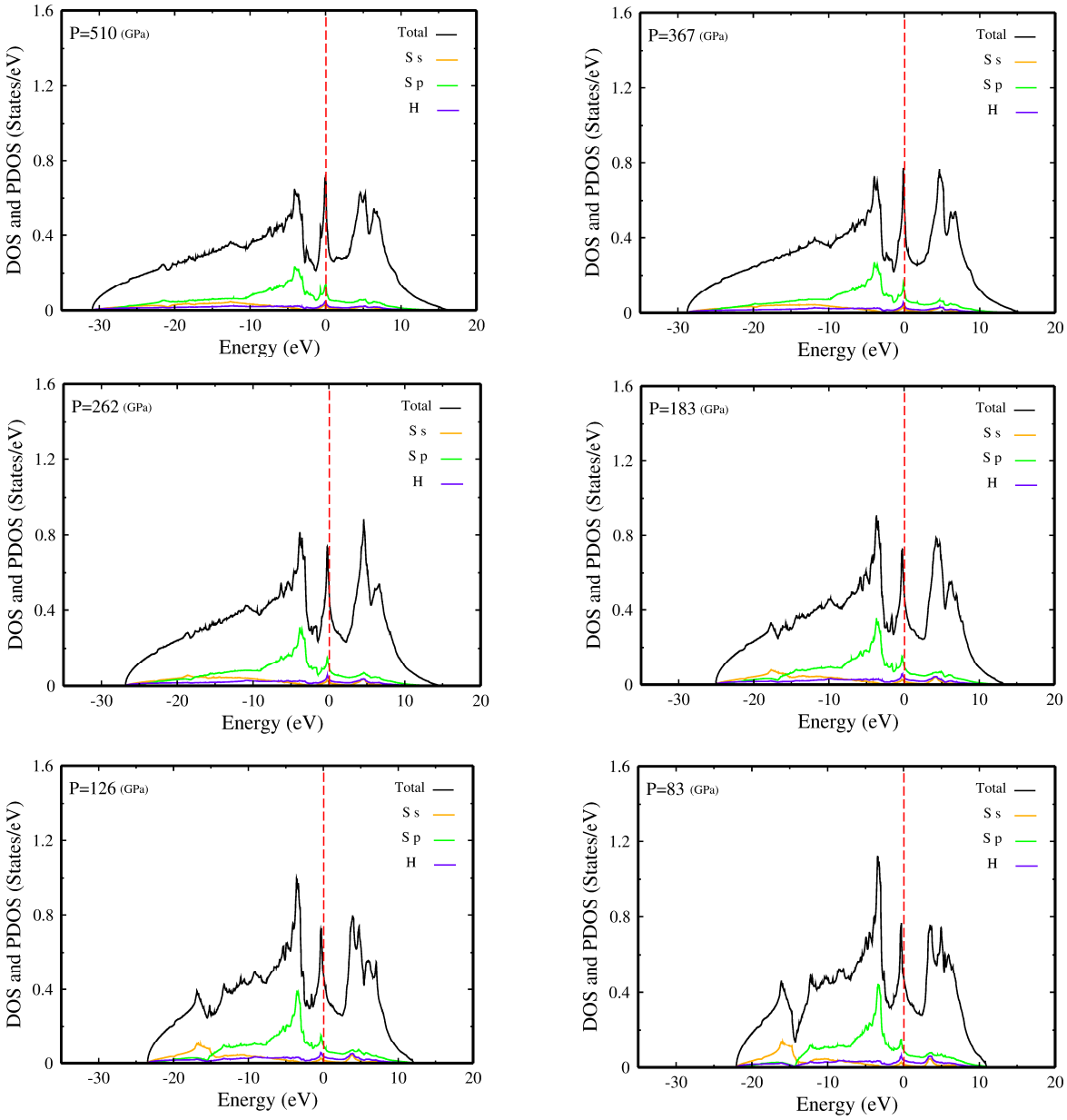
شکل۲- ساختار نواری الکترونی ترکیب H_3S در فشارهای

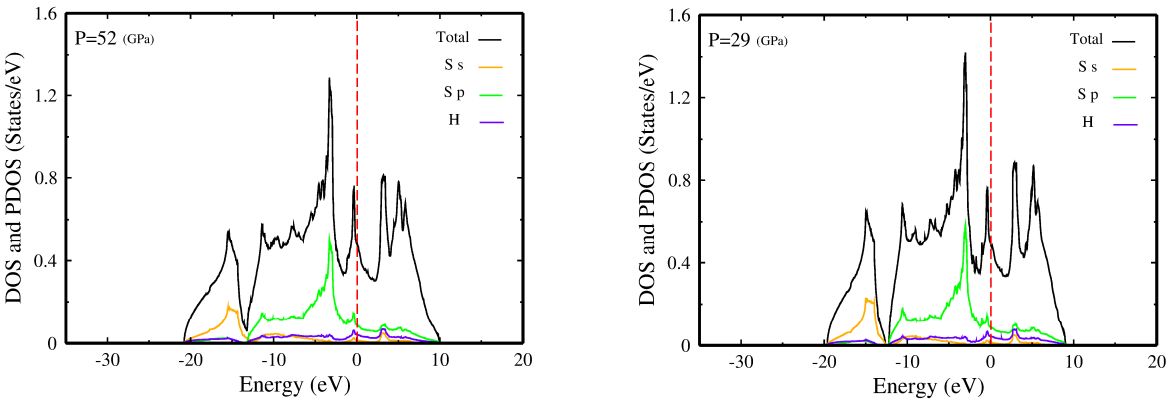
$P = ۲۹ - ۵۲ - ۸۳ - ۱۲۶ - ۱۸۳ - ۲۶۲ - ۳۶۷ - ۵۱۰$ GPa

در شکل ۲ تراز فرمی که با خط چین قرمز نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود نوار ظرفیت و نوار رسانش در تراز فرمی هم‌پوشانی دارند که بیانگر این است که این ترکیب رسانا می‌باشد و رفتار فلزی دارد. با کاهش فشار، نوارهای رسانش و ظرفیت به یکدیگر نزدیک شده و تراکم نوارها در اطراف سطح فرمی افزایش یافته است.

۳-۲. چگالی حالت‌های الکترونی کلی و جزئی

چگالی حالت‌های الکترونی جزئی (PDOS) نحوه مشارکت هر یک از اوربیتال‌های اتم‌های شرکت‌کننده در ترکیب را نشان می‌دهد. قله‌های موجود در آن، میزان مشارکت اوربیتال‌ها را در ساختار نواری تعیین می‌کند. نتایج به‌دست‌آمده برای چگالی حالت‌های الکترونی هیدروژن سولفید در فشارهای مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است.





شکل۳- چگالی حالت‌های الکترونی کلی و جزئی ترکیب H_3S در فشارهای

$P = ۲۹ - ۵۲ - ۸۳ - ۱۲۶ - ۱۸۳ - ۲۶۲ - ۳۶۷ - ۵۱۰$ GPa

بررسی چگالی حالت‌ها نشان می‌دهد که گافی در اطراف انرژی فرمی مشاهده نمی‌شود و در واقع نوارهای ظرفیت و رسانش هم‌پوشانی دارند که این از ویژگی رساناها می‌باشد. از طرفی این هم‌پوشانی بیانگر ماهیت فلزی این ترکیب می‌باشد. در نزدیکی سطح فرمی، اوربیتال P اتم سولفور سهم بیشتری را در چگالی حالت‌ها دارد و در واقع سطح فرمی عمدتا توسط این اوربیتال‌ها قطع شده است. با کاهش فشار، فشردگی نوارها در اطراف انرژی فرمی بیشتر شده، از پهنای نوارها کاسته شده و قله های قوی در اطراف سطح فرمی مشاهده می شود. وجود قله قوی در اطراف سطح فرمی که ناشی از تکینگی وان هوف است، بیانگر زوج شدگی قوی الکترون- فونون می‌باشد و به وقوع ابررسانایی با دمای بحرانی بسیار بالا در این ترکیب اشاره دارد.[۱۰]

۴. نتیجه‌گیری

خواص الکترونی هیدروژن سولفید (H_3S) تحت فشارهای بالا در محدوده فشار $P = ۲۹ - ۵۱۰\ GPa$ با استفاده از محاسبات اصول اولیه در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی بررسی شد. نتایج حاصل از محاسبات ساختار نواری الکترونی و چگالی حالت‌ها نشان داد که این ترکیب رفتار فلزی دارد و قله قوی در منحنی های چگالی حالت‌های الکترونی در اطراف سطح فرمی را نشان می دهد. نتایج نشان داد که اوربیتال P اتم سولفور در نزدیکی سطح فرمی سهم بیشتری را در چگالی حالت‌ها دارد و در واقع سطح فرمی عمدتا توسط این اوربیتال‌ها قطع شده است.از آن‌جا که ترکیب H_3S یک ابررسانای متعارف فونون واسطه با زوج‌شدگی قوی و دمای بحرانی بالا می‌باشد، در تصاویر چگالی حالت‌های الکترونی وجود قله قوی در اطراف سطح فرمی نیز نشان دهنده این موضوع می‌باشد.

۵. مراجع

1. Errea, I. et al. High-pressure hydrogen sulfide from first principles: A strongly anharmonic phonon-mediated superconductor. Phys.Rev. Lett. 114, 157004 (2015).
2. Duan, D. et al. Pressure-induced metallization of dense $(H_2S)_2H_2$ with high-T_C superconductivity. Sci. Rep. 4, 6968 (2014).
3. Liu, H., Li, Y., Gao, G., Tse, J. S. & Naumov, I. I. Crystal structure and superconductivity of PH_3 at high pressures. J. Phys. Chem. C120, 3458–3461 (2016).

4. Akashi, R., Kawamura, M., Tsuneyuki, S., Nomura, Y. & Arita, R. First-principles study of the pressure and crystal-structuredependences of the superconducting transition temperature in compressed sulfur hydrides. Phys. Rev. B 91, 224513 (2015).
5. Flores-Livas, J. A. et al. Superconductivity in metastable phases of phosphorus-hydride compounds under high pressure. Phys. Rev.B 93, 020508 (2016).
6. Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A, Ksenofontov V andShylin S I 2015 Nature 525 73.
7. Einaga, M., Sakata, M., Ishikawa, T., Shimizu, K., Eremets, M., Drozdov, A P., Troyan, I A., Hirao, N., Ohishi, Y. arXiv:1509.03156 (2015)
8. Errea, I., Calandra, M., Pickard, C J., Nelson, J R., Needs, R J., Li, Y., Liu, H., Zhang, Y., Ma, Y., Mauri, F., Nature (London) 532, 81 (2016).
9. Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G L., Cococcioni, M. Dabo, I. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, Journal of Physics: Condensed Matter, 21 (2009) 395502.
10. Sano, W., Koretsune, T., Tadano, T., Akashi, R. & Arita, R. Effect of van hove singularities on high-Tc superconductivity in H_3S. Phys. Rev. B 93, 094525 (2016).