

## بررسی ویژگی های ساختاری تیتانات کلسیم به روش شبیه سازی

محمد هادی احمدی<sup>۱</sup> سید جواد موسوی<sup>۲</sup> حسین چراغچی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> گروه ریاضی - دانشگاه آزاد اسلامی واحد لاهیجان

<sup>۲</sup> گروه ریاضی - دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت

<sup>۳</sup> گروه ریاضی - دانشکده علوم دانشگاه دامغان

### چکیده

ویژگی های ساختاری تیتانات کلسیم که از محاسبه ساختار بانندی و خواص الکترونیکی تیتانات کلسیم به دست می آید مورد بررسی قرار گرفته است. در این راستا معادلات بس ذره ای مربوط به کوهن-شم که از معادلات شرودینگر منشا می گیرند حل گردید.

عموماً حل معادلات چند ذره ای به شکل تحلیلی برای سیستم های بزرگ چند الکترونی کار ساده ای نیست. در نتیجه از روش های مختلف وابسته به محاسبات کامپیوتری استفاده می شود. از جمله این روش ها می توان به روش شبیه سازی و استفاده از نرم افزارهای مربوطه اشاره نمود.

در این مقاله با استفاده از شبیه سازی کامپیوتری ساختار بانندی، چگالی حالات الکترونی و برخی از ویژگی های الکترونیکی تیتانات کلسیم در فاز مکعبی به دست آورده شد به طوری که نتایج حاصل با نتایج تجربی گزارش شده بسیار نزدیک است.

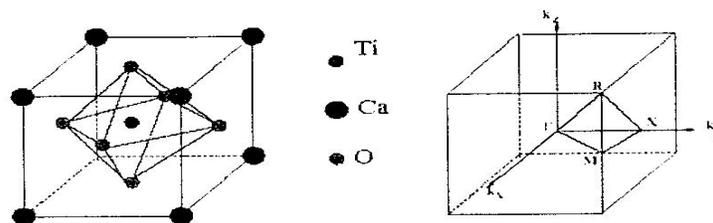
**کلمات کلیدی:** پروسکیت، ساختار بانندی، خواص الکترونیکی، گاف انرژی، تیتانات کلسیم، شبیه سازی

### مقدمه

تیتانات کلسیم یکی از جامدات بلورین با ساختار پروسکیت است که ترکیب طبیعی آن در روسیه کشف شده است و دارای ۴۱/۲۴ درصد اکسید کلسیم و ۵۸/۷۶ درصد اکسید تیتان می باشد.

این ماده، جزو دسته ای از جامدات بلورین است که خانواده ی بزرگی از سرامیک های بلوری را تشکیل می دهند و نامشان از ماده معدنی خاصی به نام پروسکیت گرفته شده است.

فرمول کلی این ترکیبات به صورت  $ABX_3$  است که ساختار مکعبی آن از سه عنصر مجزا شیمیایی به نسبت 1:1:3 تشکیل شده است. اتم های A و B کاتیون های فلزی و اتم های X یونهای غیر فلزی (عموماً اکسیژن) هستند. اندازه کاتیون A معمولاً بزرگتر از یون های فلزی B است. یاخته بسیط و منطقه بریلوئن برای فاز مکعبی ساختار پروسکیت تیتانات کلسیم با فرمول  $CaTiO_3$  است در شکل (۱) ساختار کلی آن در فاز مکعبی نشان داده شده است [۲۱].



شکل ۱: ساختار کریستالی تیتانات کلسیم

تیتانات کلسیم یکی از ترکیبات اصلی برای انهدام مواد پسماند هسته ای با تراز رادیو اکتیو بالا می باشد. از این ماده همچنین در ساخت قطعات میدانی و حسگرها و نیز در مطالعه و بررسی شارش مواد درونی زمین در علم زمین شناسی استفاده می شود [۳].

### اصول کلی مورد استفاده در محاسبات

یکی از روش های پیشرفته کنونی در انجام محاسبات برای بررسی ساختار مواد، استفاده از کامپیوتر و محاسبات کامپیوتری است که در این زمینه کارهای موثری در علوم پلیمر، شیمی فیزیک، زیست شناسی مولکولی، بلورهای مایع و نیز مواد جامد صورت گرفته است.

شبیه سازی کامپیوتری به صورت ابزاری سودمند می باشد و ما را به سمت پیش بینی های دقیق و قابل اطمینان در سیستمهای پیچیده رهنمون می سازد. از جمله خواص الکترونی که در سال های اخیر امکان محاسبه آن بر روش شبیه سازی فراهم شده است، محاسبه چگالی الکترونی اطراف هسته بلور می باشد که غیر یکنواختی چگالی بار را نشان می دهد.

روش های شبیه سازی در بررسی ساختار الکترونی مواد را می توان به دو گروه دسته بندی کرد: الف- گروهی که در آن از پتانسیل های بین اتمی استفاده می شود، ب- گروهی که در آن به حل معادله شرودینگر پرداخته می شود.

هر ویژگی که آشکارا به ساختار الکترونی ماده وابسته باشد را می توان شبیه سازی کرد. محاسبات ساختار الکترونی که به کمک حل معادله شرودینگر انجام می شود، از نظر محاسباتی پیچیده تر هستند اما ممکن است منجر به نتایج دقیق تری شوند. یکی از نقش های بسیار مهم محاسبات مکانیک کوانتومی، تعیین پارامتر های قابل قبول برای پتانسیل های بین اتمی می باشد.

نقطه شروع برای هر گونه شبیه سازی کامپیوتری درست، استفاده از شبکه کامل است. در شبکه کامل تمام اتم ها در موقعیت ایده آلشان قرار دارند و یاخته بسیط تا بی نهایت تکرار شده است اما در واقعیت چیزی به عنوان شبکه کامل وجود ندارد و تمامی مواد نقص هایی از قبیل نقص های نقطه ای، نقص های خطی یا نقص های صفحه ای دارند محاسبات این مقاله به کمک نرم افزار Wien انجام شده که به زبان Fortran90 توسط بلاها و شواریز نوشته شده است. برنامه ها از طریق پوسته هایی (c-shell) به یکدیگر پیوند می یابند و این نرم افزار در محیط سیستم عامل (Linux) اجرا می گردد. این برنامه برای محاسبه نظری ساختار نوار الکترونی جامدات بلوری و سایر خواص آنها کاربرد دارد و براساس حل معادلات تک ذره ای کوهن - شم به کمک روش پتانسیل کامل امواج تخت اصلاح شده FP-LAPW نوشته شده است و به طریق خودسازگار اقدام به یافتن ویژه توابع معادلات کوهن - شم و نیز ویژه مقادیر انرژی جامدات بلوری می کند و به دنبال آن سایر خواص بلور را پیش گوئی می کند. [۴]

برای انجام محاسبات نیز نیاز به شناخت از ساختار بلور با استفاده از اطلاعات و داده های تجربی از قبیل نوع شبکه، پارامتر های تعادلی شبکه، زوایای بین بردارهای اصلی  $\alpha, \beta, \gamma$ ، مکان اتمها در سلول واحد، تقارن فضایی و ... داریم.

در اولین مرحله از چرخه محاسبات، یعنی در مرحله LAPW0، با استفاده از چگالی الکترونی اولیه  $n(\vec{r})$  معادله پواسون  $\nabla^2 V_c = 8\pi n(\vec{r})$  حل میشود و از آنجا پتانسیل کولنی  $V_c$  که ناشی از یون ها و سایر الکترون ها است محاسبه می گردد. پتانسیل کل نیز از رابطه  $V = V_c + V_{xc}$  تعیین می شود،  $V_{xc}$  پتانسیل همبستگی - تبدالی است. در این مرحله از چرخه، معادلات کوهن - شم برای الکترون های ظرفیت حل شده و در مرحله بعدی یعنی در LAPW1 با استفاده از پتانسیل کل  $V$  که در مرحله LAPW0 به دست آمده و با قطری کردن ماتریس هامیلتونی، ویژه مقادیر و ویژه بردارهای کوهن - شم با حل معادلات زیر به صورت نیمه نسبتی، محاسبه می شوند:

$$(V - \nabla^2)\psi_k = E_k \psi_k \rightarrow E_k, \psi_k \quad (1)$$

سپس با استفاده از ویژه بردارهای به دست آمده در LAPW<sub>1</sub> در مرحله بعدی یعنی LAPW<sub>2</sub> چگالی الکترون های ظرفیت و انرژی فرمی به صورت رابطه زیر محاسبه می شوند:

$$n_{val}(\vec{r}) = \sum_{E_k > E_f} \psi_k^* \psi_k \rightarrow E_f, n_{val}(\vec{r}) \quad (2)$$

در چهارمین مرحله از چرخه خود سازگار محاسبات مربوط به الکترون های مغزی انجام می شود و در مرحله بعد با استفاده از برنامه Lcore ویژه حالت های الکترونی مغزی با حل معادلات (۳)

$$H\psi_{nl} = E_{nl}\psi_{nl} \rightarrow n_{core}(\vec{r}), E_{core} \quad (3)$$

به روش هارتری-فوک به دست آمده و سپس چگالی الکترون های مغزی محاسبه می شود. از آن جا که الکترون های مغزی نزدیک به هسته هستند، معادلات مربوط به آن ها به صورت کاملاً نسبی و با در نظر گرفتن برهم کنش اسپین - مدار حل می شوند. با در نظر گرفتن پتانسیل کروی پس از حل معادلات، در آخرین مرحله چرخه در مرحله Mixer، چگالی تولید شده برای حالت های ظرفیت و مغزی طبق رابطه زیر با یکدیگر جمع می شود:

$$n = n_{val}(\vec{r}) + n_{core}(\vec{r}) \quad (4)$$

چگالی لازم برای تکرار بعدی ترکیبی از چگالی محاسبه شده در این قسمت و چگالی حاصل از تکرار قبلی خواهد بود [۵۶]

### جزئیات محاسبات

طی این محاسبات گاف نواری با استفاده از دو تقریب مختلف محاسبه و مقادیر به دست آمده با نتایج تجربی و هم چنین با نتایج محاسبات نظری دیگران مقایسه شده است

فضا در محاسبات به دو ناحیه تقسیم می شود که یکی داخل کره های خاصی به نام کره مافین تین و دیگری فضای خارج این کرات می باشد. لذا پتانسیل را به صورت زیر بسط می دهیم:

$$V(\vec{r}) = \sum_{k_n=0}^{k_n=\max} V_{k_n} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (5) \quad \text{پتانسیل در ناحیه بین جایگاهی}$$

$$V(\vec{r}) = \sum_{l,m} V_{l,m}(\vec{r}) Y_{l,m}(\vec{r}) \quad (6) \quad \text{پتانسیل در ناحیه درون کره مافین-تین}$$

توابع پایه در نواحی بین جایگاهی و نواحی درون کره های مافین - تین به صورت های مختلفی در نظر گرفته می شود. در نواحی بین جایگاهی از موج تخت به صورت زیر به عنوان تابع موج استفاده می شود.

$$\varphi(\vec{k}_n, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} \quad (7)$$

که در آن  $\Omega$  حجم سلول و  $\vec{k}_n$  برداری است که مربوط به فضای وارون است و محدود به منطقه اول بریلوئن نمی شود. در صورتی که  $\vec{k}_n$  درون منطقه اول بریلوئن نباشد، با استفاده از بردار شبکه وارون ( $\vec{G}_n$ ) می توان آن را به درون منطقه اول بریلوئن منتقل کرد. در درون کره مافین - تین  $[\Lambda]$  از ترکیب خطی توابع شعاعی برحسب هارمونیکهای کروی  $Y_{l,m}(\vec{r})$  به فرم زیر استفاده می شود:

$$\varphi(\vec{k}_n, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\alpha} \sum_{m=-l}^{m=+l} \left[ A_{l,m}(\vec{K}_n) u_l(\vec{r}, E_l) + B_{l,m}(\vec{K}_n) u_l'(\vec{r}, E_l) \right] Y_{l,m}(\vec{r}) \quad (8)$$

که در آن  $u_l(\vec{r}, E_l)$  جواب منظم معادله شرودینگر شعاعی در مرکز کره مافین - تین به ازاء انرژی  $E_l$  درون کره مافین - تین است و  $u_l'(\vec{r}, E_l)$  مشتق  $u_l(\vec{r}, E_l)$  در انرژی  $E_l$  است که با رابطه زیر محاسبه می شود:

$$u_l'(\vec{r}, E_l) = \left. \frac{\partial u_l(\vec{r}, E_l)}{\partial E} \right|_{E=E_l} \quad (9)$$

$u_l$  و  $u_l'$  با انتگرال گیری عددی معادله شرودینگر روی ناحیه شعاعی درون کره به دست می آیند و ضرایب  $A_{l,m}$ ،  $B_{l,m}$  با اعمال شرط پیوستگی تابع موج و مشتق آن روی مرکز کره مافین - تین تعیین می شوند. از آنجا ترکیب خطی توابع  $u_l$  و  $u_l'$  با ضرایب  $A_{l,m}$ ،  $B_{l,m}$  سبب خطی سازی تابع شعاعی می شود و هر موج تخت درون کره با یک تابع اتمی گونه تقویت می شود. به همین دلیل به این روش، روش امواج تخت تقویت شده خطی گفته می شود. انرژی با رابطه زیر محاسبه می شود.

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (10)$$

که در آن عناصر ماتریسی هامیلتونی کامل بس ذره ای به شکل زیر ارایه می شود:

$$H_{nm} = \langle \psi_n^* | H_{MT} | \psi_m \rangle_{II} + \langle \psi_n^* | H_{ns} | \psi_m \rangle_{II} + \langle \psi_n^* | H | \psi_m \rangle_I \quad (11)$$

اولین جمله سمت راست نشان دهنده سهم کروی، جمله دوم نشان دهنده سهم غیر کروی و جمله آخر مربوط به سهم بین جایگاهی در هامیلتونی است. در این محاسبات از معادلات کوهن - شم براساس نظریه هوهنبرگ - کوهن استفاده شده است که به روش خود سازگار حل می شوند. از آن جا که بر اساس هوهنبرگ - کوهن انرژی کل سیستم بس ذره ای تابعی از چگالی الکترونی است، در ابتدا با یک چگالی فرضی مانند  $n(\vec{r})$  شروع و پتانسیل وابسته به آن یعنی  $V(n(\vec{r}))$  را تعیین، سپس آن را در معادله کوهن - شم رابطه زیر قرار می دهیم:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}[n] \right] \phi_l^k(\vec{r}) = \epsilon_1 \phi_l^k(\vec{r}) \quad (12)$$

که در آن پتانسیل موثر و پتانسیل همبستگی - تبدالی به صورت زیر تعریف می شود:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{exc}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (13)$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{-\partial E_{xc}}{\partial n(\vec{r})} \quad (14)$$

در رابطه بالا  $V(\vec{r})$  پتانسیل کل الکترون هاست که متقارن فرض می شود.

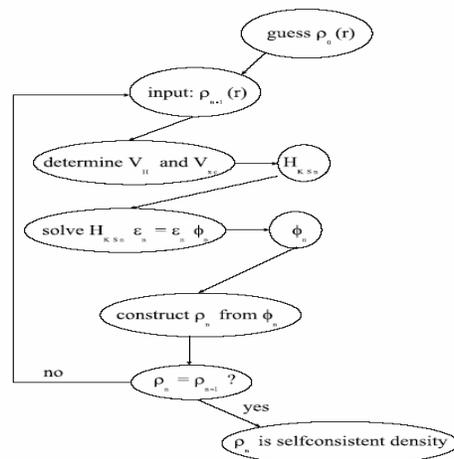
بعد از حل معادله کوهن - شم و به دست آوردن توابع  $\phi_l^k$  با استفاده از رابطه زیر:

$$n(\vec{r}) = \sum_i^{occ} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (15)$$

چگالی  $n(\vec{r})$  جدید محاسبه و مجدداً پتانسیل وابسته به این چگالی یعنی  $V(n(\vec{r}))$  تعیین می شود. محاسبات تا رسیدن به حالت خود سازگار ادامه می یابد.

شکل زیر کلیات انجام محاسبات برای حل معادلات کوهن - شم را نشان می دهد که به این نمودار، نمودار به روش

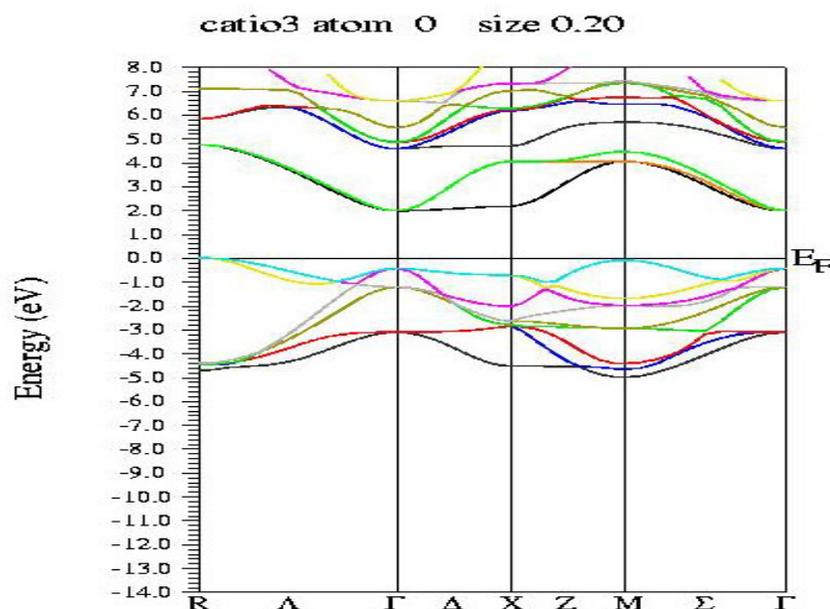
خودسازگار به منظور حل معادلات Hartree-Fock یا Kohn-Sham گویند [۹ و ۱۰].



## نتایج

### ساختار بانندی

ساختار نوار انرژی  $CaTiO_3$  بدست آمده در شکل زیر نشان داده شده است:

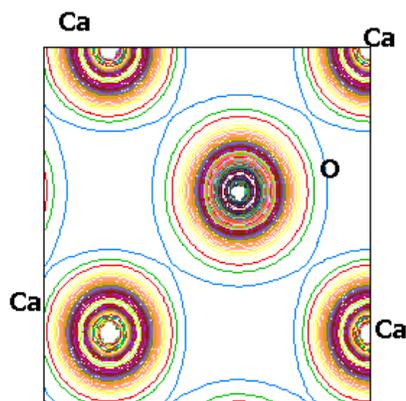


شکل ۳: ساختار نوار انرژی تیتانات کلسیم

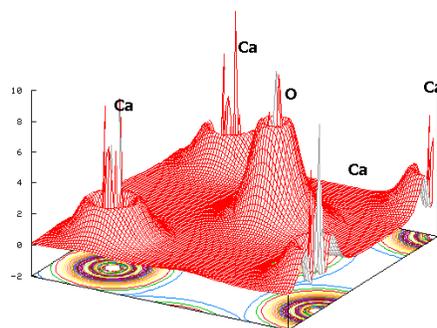
در شکل ۳ مبدا انرژی به اختیار در بیشینه نوار ظرفیت در نظر گرفته شده است. یکای انرژی الکترون ولت است. گاف انرژی حاصل از محاسبه نوار انرژی در راستای کریستالوگرافی  $\Gamma$  برابر با ۲ الکترون ولت است که در مقایسه با نتایج کارهای حاصل از Saha [۱۱] و Wang [۱۲] بهتر می باشد و به نتایج تجربی [۱۳] نزدیکتر است.

### چگالی بار الکترونی

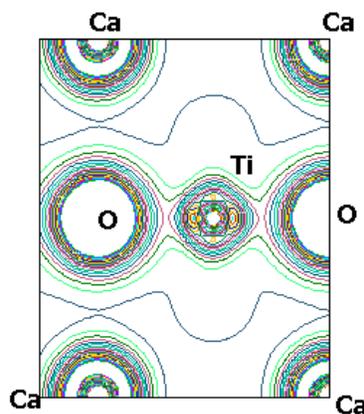
چگالی بار الکترونی ساختار مکعبی  $CaTiO_3$  را در دو بعد و سه بعد محاسبه شده است که نتایج آن در شکل های زیر ارایه شده است. این نتایج برای دو راستای بلوری (۱۰۰) و (۱۱۰) به دست آمده است. با استفاده از چگالی الکترونی می توان به نوع پیوندهای بین اتم های مختلف در یک بلور دسترسی پیدا کرد.



شکل ۴: چگالی الکترونی در دو بعد در راستای (۱۰۰) برای  $CaTiO_3$



شکل ۵: چگالی الکترونی در سه بعد در راستای (۱۰۰) برای  $CaTiO_3$

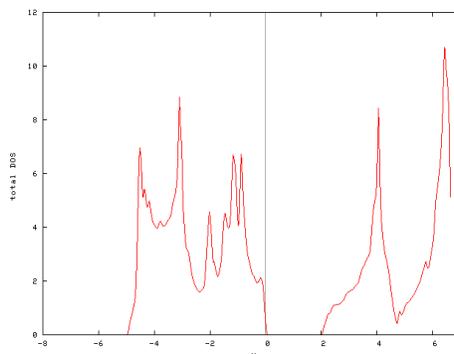


شکل ۶: چگالی الکترونی در دو بعد در راستای (۱۱۰) برای  $CaTiO_3$

با توجه به شکل های ۳، ۴، ۵ و ۶ می توان نتیجه گرفت که: با توجه به نوع توزیع بار در اطراف کلسیم می توان گفت پیوند کلسیم با  $CaTiO_3$  کاملاً پیوندی یونی است. در صورتی که پیوند بین اتمهای تیتانیم و اکسیژن باید ماهیت کووالانسی داشته باشد. این پیوند با توجه به شکل پیوند باید از نوع کووالانسی قوی باشد. پیوند کلسیم با اکسیژن باید نوعی پیوند کاملاً یونی باشد. در مورد پیوند بین تیتانیم و اکسیژن، این پیوند کاملاً یونی نیست بلکه حتی سهم کووالانسی نیز بیشتر است. این موضوع را می توان با توجه به شکل ۳ و اینکه بین ترازهای  $3d$  تیتانیم و  $2p$  اکسیژن هیبریداسیون وجود دارد نیز مورد تایید قرار داد.

### چگالی کل حالت ها

چگالی حالت های الکترونی برای  $CaTiO_3$  و اتم های مجزای آن مورد محاسبه قرار گرفت. توزیع الکترونها در طیف انرژی با نمودار چگالی حالت ها نشان داده می شود. صفر انرژی مکان تراز فرمی است که در شکل ۷ با یک خط عمودی نشان داده می شود.



شکل ۷: چگالی حالت های کل برای  $CaTiO_3$

با توجه به شکل نوارهای ظرفیت و رسانش در ناحیه ای که از یکدیگر با گافی جدا شده اند نشان داده شده اند، این شکل بر عکس شکلی که از ساختار بانندی به دست آورده ایم نمی تواند نشان دهد که گاف انرژی مستقیم است یا غیر مستقیم، فقط اندازه گاف را درست نتیجه می دهد. قله های موجود در طیف چگالی حالت های کل ناشی از سهم نوارهای مختلف اتمهای اکسیژن، کلسیم و تیتانیم است.

## نتیجه گیری

چگالی کل حالت های ارییتال های  $O-2p$  و  $Ti-3d$  تقریباً سهم یکسانی در چگالی کل حالت ها دارد و هیبریداسیون قوی بین آنها وجود دارد. مشاهده می شود که نوارهای رسانش از ارییتال های  $d$  اتم های کلسیم و تیتانیم تشکیل شده و نوارهای ظرفیت از ارییتال های  $s, p$  اکسیژن تشکیل گردیده اند. سهم ارییتال های  $p$  اکسیژن در ظرفیت چشمگیر است.

با توجه به چگالی حالت های اتم اکسیژن می توان نوشت که ارییتال  $Ca-4s$  در ناحیه رسانش سهم ناچیزی دارد. ارییتال  $Ca-3d$  سهم چشمگیری در ناحیه رسانش دارد.

به همین شکل در مورد ارییتال های اتم تیتانیم می توان گفت که ارییتال  $Ti-3d$  در ناحیه نوار رسانش نقش قابل توجهی دارد ولی در نوار ظرفیت نقش آن قابل چشمپوشی است.

در ارتباط با اتم اکسیژن مشاهده می شود که ارییتال  $O-2p$  در نوار ظرفیت با چندین قله یا پیک بزرگ نقش چشمگیری دارد، ولی سهم آن در نوار رسانش به مراتب کمتر است.

## منابع

- [1] A. I. Beccerro, S. T. Redrem, Solid state chem. 167, 456-471 (2002).
- [2] R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structures", 2nd ed. (Wiley, New York 1964).
- [3] L. P. Karato, S. Z. Wang, Phys. Earth Plan. Matter. 95, pp. 19(1996).
- [4] C. J. Howard, B. Kenedy, J. Phys. Cond. matt. 11 , 3229-3236, (1999).
- [5] S. T. Rredfren, J. phys. Cond. matt, 8, 8275-8279, (1997).
- [6] A. K. Hartmann, H. Rieger, Optimization Algorithms in Physics. 6, Wiley-VCH Verlag GmbH ISBNs: 3-527-40307-8(2002).
- [7] M. Peterson, F. Wanger, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha and K. Schwarz, "Improving the efficiency of FP-LAPW calculations", Comput. Phys. Commun, 126 294-309(2000).
- [8] C. Nayak, Solid State Physics, University of California, Los Angeles, Sept. (2000).
- [9] K. Schwarz, P. Blaha, Computational Materials Science, 28 259-273(2003).
- [10] X. Gonze1, M. Scheffler , Phys. Rev. Lett. 82, 22, 31 May (1999).
- [11] K. K. Saha, J. Phys. Cond. Matt. 78, 239-244(1993).
- [12] X. Y. Wang, W. L. Zhong, C. L. Wang, Solid State Commu. 110, pp. 461-464(2001).
- [13] K. Ueda, H. Hyanagi, H. Hosono, J. Phys. Cond. matt. 19, pp. 3669(1998).