

شبیه سازی ویژگی های الکترونیکی فاز فروالکتریک تیتانات سرب

سید جواد موسوی^{۱*}، پگاه پورا احمد^۱، آمنه جاوید جم^۱، اعظم پور حبیب یکتا^۲

^۱گروه فیزیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت

^۲گروه ریاضی دانشگاه آزاد اسلامی صومعه سرا

چکیده

در این مقاله ما به بررسی و محاسبه نظری خواص ساختاری، الکترونی تیتانات سرب $PbTiO_3$ در فاز تتراگونال و در چارچوب نظریه تابعی چگالی با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته کامل (FP-LAPW) با تقریب های چگالی موضعی (LDA)، گرادیان چگالی (GGA)، روش Engle-Vosko (EVA) و GGA+U پرداخته ایم. نتایج حاصل از بررسی ساختار الکترونی و چگالی حالات برای $PbTiO_3$ ، گاف انرژی مستقیمی را در نقطه کریستالوگرافی X و در منطقه اول بریلون نشان می دهند. مقدار گاف انرژی $PbTiO_3$ در فاز تتراگونال با استفاده از تقریب های چگالی موضعی (LDA)، گرادیان چگالی (GGA)، روش Engle-Vosko در محدوده ۲ تا ۲/۳ الکترون ولت محاسبه شد که این مقادیر به مقادیر حاصل از تجربه و آزمایش های انجام شده چندان نزدیک نیست. با استفاده از روش GGA+U مقدار گاف انرژی این فاز بسیار دقیق محاسبه گردید که مقدار آن ۳/۵ الکترون ولت است و در توافق بسیار خوب با مقدار تجربی است. چگالی الکترونی این ماده نیز در اطراف هر یک از اتم های Pb ، Ti و O محاسبه گردید.

کلمات کلیدی: نظریه تابعی چگالی، چگالی حالت های الکترونی، گاف انرژی، نوار انرژی.

۱ مقدمه

مواد فروالکتریک با توجه به ویژگی های خاص خود دارای کاربردهای تکنولوژیکی مختلف و مصارف بسیار فراوان از جمله در اپتوالکترونیک و موج برها می باشند. خواص پیزوالکتریسته و پیزوالکتریسته آن ها بسیار مورد توجه می باشد. از جمله این مواد $PbTiO_3$ (PT) است که در مواد پیزوالکتریک مختلف که شامل مبدل های آلتراسونیک و آکوستیک و نیز دتکتور ها باشند استفاده می شود. $PbTiO_3$ یکی از جالب ترین مواد پروسکیت است که تحت شرایط خاص دارای فاز فروالکتریک می شود. PT دارای ضریب الکتروپتیکی بزرگ و ضریب بازتابش اپتیکی بزرگ و حساسی است که آن را برای استفاده در سنسورهای اپتیکی مناسب می سازد [۱]. PT بالای دمای ۷۶۳ کلوین دارای فاز مکعبی و پایین آن در فاز تتراگونال است که در فاز تتراگونال خواص فروالکتریک از خود نشان می دهد ولی در فاز مکعبی دارای ویژگی های پارالکتریک است [۲-۴]. مطالعات تئوری که بر پایه محاسبات ابتدا به ساکن انجام می شود اطلاعات بسیار مهمی را در مورد خواص الکترونی و

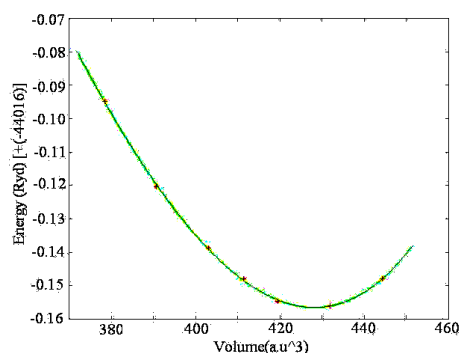
ساختاری و نیز اپتیکی مواد مخصوصا جامدات نتیجه می دهد. در این مقاله می خواهیم نتایج حاصل از محاسبات ابتدا به ساکنی که روی فاز فروالکتریک تیتانات سرب انجام داده ایم را گزارش دهیم. از جمله این نتایج می توان مدول حجمی یا کپه ای که معیاری از سختی ماده است، چگالی حالت های الکترونی، ساختار بانندی و چگالی الکترونی را نام برد.

۲ روش محاسبات

در انجام محاسبات و به دست آوردن نتایج از روش های حل خود سازگار معادلات تک ذره ای کوهن-شم با استفاده از پتانسیل کامل امواج تخت بهبود یافته (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی بهره گرفته شده است. در انجام محاسبات از تقریب های مختلف GGA، EVA و LSDA+U استفاده شد. در محاسبات از برنامه نویسی به زبان های C و فرترن و نیز برنامه کامپیوتری Wien2k [۵-۹] استفاده گردید و ضرایب ورودی برنامه ها پس از انجام بهینه سازی های اولیه مشخص گردید. پس از بهینه سازی مقدار $RK_{max}=7$ انتخاب شد که شعاع کوچکترین کره موفین تین و K_{max} ضریب قطع برای موج تخت می باشد. اندازه بزرگترین بردار در چگالی بار برای بسط فوریه یعنی $G_{max}=14$ و شعاع کره های موفین تین $RMT(Pb)=2.4a.u.$ ، $RMT(O)=1.6 a.u.$ و $RMT(Ti)=1.80 a.u.$ محاسبه شد.

۳ نتایج محاسبات

گروه فضایی فاز تتراگونال $P4mm, PbTiO_3$ و ثابت های شبکه تجربی در آن $a=b=3.902$ و $c=4.156$ انگستروم است [۳]. مقادیر زوایای بین محورهای اصلی در این ساختار برابر ۹۰ درجه است. برای به دست آوردن نتایج دقیق تر نیاز است که پارامترهای ورودی برنامه بهینه سازی شوند که از جمله این پارامترها، ثابت های شبکه می باشند که با استفاده از بررسی نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم، و پیدا کردن حجم می نیمم و نیز نسبت تغییرات انرژی به c/a این ثابت ها به دست آمدند. شکل ۱ نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم را برای ساختار تتراگونال $PbTiO_3$ نشان می دهد.



شکل ۱: نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم را برای ساختار تتراگونال $PbTiO_3$

با انجام می نیمم سازی انرژی بر حسب حجم، مدول حجمی، انرژی می نیمم، حجم می نیمم و در نهایت ثابت های شبکه تعادلی مطابق جدول ۱ به دست آمد.

	a (Å)	c (Å)	B (GPa)
تجربی [۱۰]	3.902	4.156	151
LDA تئوری	3.899	4.144	161
GGA تئوری	3.923	4.167	154

جدول ۱: مقادیر ثابت های شبکه تعادلی و مدول حجمی شبکه تراگونال $PbTiO_3$

مقایسه ثابت های شبکه محاسبه شده و مقادیر تجربی مشاهده می شود که مقادیر حاصل بسیار به مقادیر تجربی نزدیک هستند. مدول حجمی محاسبه شده نیز به تجربه نزدیک است. مکان تعادلی اتم ها در شبکه محاسبه گردید طوری که نیروی وارد بر هر اتم در شبکه می نیمم گشته و اتم ها در مکان تعادلی خود قرار گرفتند که نتایج آن را در جدول ۲ آمده است.

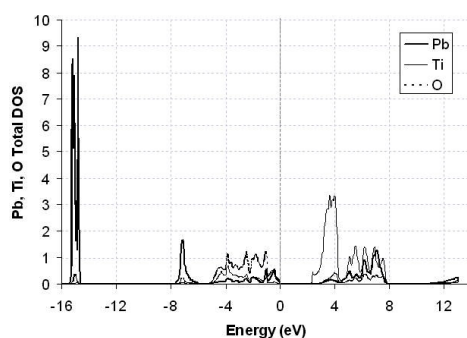
اتم ها	تجربی			تئوری		
	x	y	z	x	y	z
Pb	0	0	0	0	0	0.01
Ti	0.5	0.5	0.5	0.5	0.501	0.513
O ₁	0.5	0.5	0	0.503	0.511	0.01
O ₂	0	0.5	0.5	0.02	0.503	0.509

جدول ۲: مکان های تجربی [۱۰] و محاسبه شده اتم ها در ساختار تراگونال $PbTiO_3$

با مقایسه مقادیر محاسبه شده و مکان های تجربی، مقدار دقت در اندازه گیری مکان بسیار خوب بوده طوری که نیروی وارد بر هر اتم در جایگاه تعادلی اش در حدود $1 \text{ mRy}/\text{Bohr}$ در نظر گرفته شده است. از این مقادیر به عنوان ورودی برنامه استفاده شد و به همراه ثابت های شبکه تعادلی، محاسبات فاز تراگونال $PbTiO_3$ انجام گرفت.

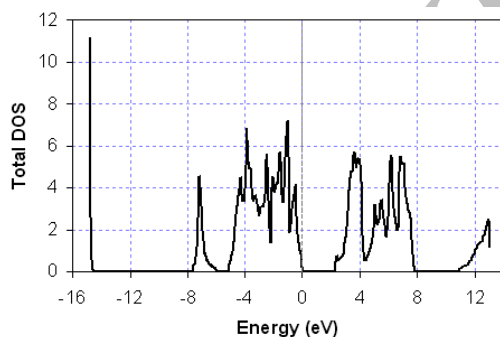
۳-۱ محاسبه چگالی حالتهای شبکه تراگونال $PbTiO_3$ با روش GGA

شکل ۲ چگالی حالت های کلی اتم های Pb، Ti و O را نشان می دهد. با توجه به شکل مشخص است که اتم های سرب در نوار ظرفیت پایین و اتم های تیتانیوم در نوار رسانش و اتم های اکسیژن در نوار ظرفیت بالا نقش بیشتری دارند.



شکل ۲: چگالی حالت های کلی اتم های Pb، Ti و O برای ساختار تتراگونال PbTiO_3

شکل ۳ چگالی حالت های کلی برای ساختار تتراگونال PbTiO_3 را نشان می دهد.

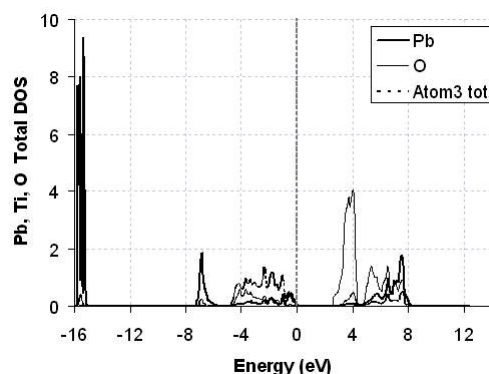


شکل ۳: چگالی حالت های کلی برای ساختار تتراگونال PbTiO_3

چگالی حالت های کل ساختار تتراگونال PbTiO_3 مشخص کننده وجود گاف انرژی در حدود ۲ الکترون ولت بین نوار رسانش و ظرفیت می باشد. قله های مختلفی در نمودار چگالی حالت های انرژی در انرژی های -۱۵، -۷ و -۴ و غیره دیده می شوند که احتمال بودن یا وجود الکترون ها در این نقاط نسبت به سایر انرژی ها بیشتر خواهد بود.

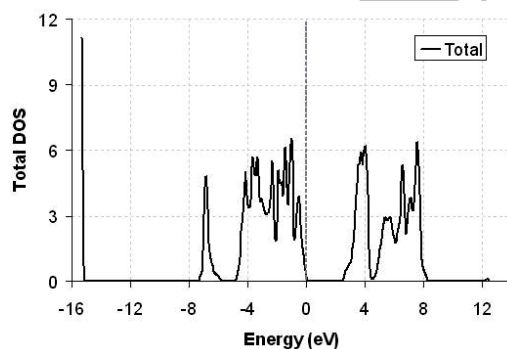
۲-۳ نتایج محاسبات الکترونی فاز تتراگونال با استفاده از روش انگل-ووسکو Engle-Vosko

در شکل ۴ نتایج محاسبه چگالی حالت های الکترونی کل اتم های Pb، Ti و O در فاز تتراگونال و با استفاده از روش انگل-ووسکو رسم شده است. مشاهده می شود که سهم الکترون های اتم سرب عمدتاً در نوار ظرفیت پایین است. الکترون های تیتانیوم در نوار رسانش و الکترون های اکسیژن در نوار ظرفیت بالا مشاهده می شوند. این الکترون ها در نوار رسانش نیز با در صد کم قابل مشاهده می باشند.



شکل ۴: چگالی حالت های کل اتم های Pb، Ti، O در ساختار تراگونال

در شکل ۵ نتایج محاسبه چگالی حالت های الکترونی کل PbTiO_3 در فاز تراگونال و با استفاده از روش انگل-ووسکو رسم شده است.

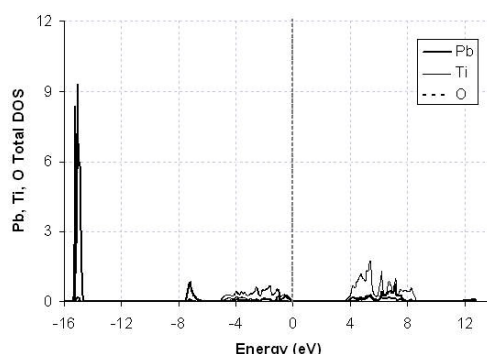


شکل ۵: چگالی حالت های کل PbTiO_3 در ساختار تراگونال

در این شکل گاف انرژی در حدود ۲/۵ الکترون ولت بین نواری ظرفیت بالا و رسانش مشاهده می شود که این مقدار در مقایسه با مقدار به دست آمده از روش GGA به تجربه نزدیک تر است.

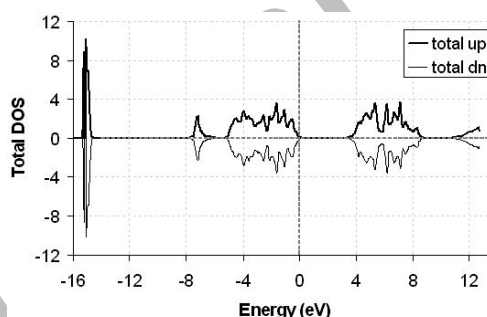
۳-۳ نتایج محاسبات الکترونی فاز تراگونال با استفاده از روش GGA+U

در شکل ۶ نتایج محاسبه چگالی حالت های الکترونی کل اتم های Pb، Ti، O برای PbTiO_3 در فاز تراگونال و با استفاده از روش GGA+U رسم شده است. با توجه به این شکل می توان میزان مشارکت اتم های O و Ti، Pb را در ساختار تراگونال PbTiO_3 مشاهده نمود. الکترونهاى اتم های Pb، Ti، O به ترتیب در نوار های ظرفیت پایین، رسانش و ظرفیت بالا مشارکت می نمایند.



شکل ۶: چگالی حالت های کلی اتم های Pb، Ti و O برای ساختار تتراگونال PbTiO₃

در شکل ۷ نتایج محاسبه چگالی حالت های الکترونی کل PbTiO₃ در فاز تتراگونال و با استفاده از روش GGA+U رسم شده است. در شکل گاف انرژی با مقدار ۳/۵ الکترون ولت مشخص شده است که بالای سطح فرمی و بین نوارهای رسانش و ظرفیت بالا قرار گرفته است. اگر مقدار گاف حاصل را با مقدار تجربی مقایسه نماییم (مقدار تجربی برابر ۳/۵ الکترون ولت) تطابق بسیار عالی بین آن ها دیده می شود.



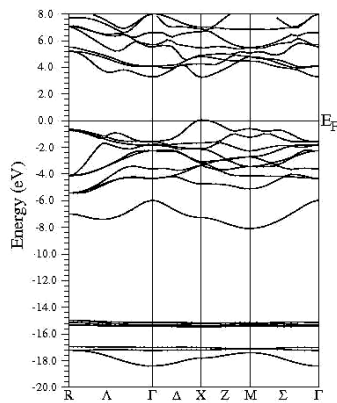
شکل ۷: چگالی حالت های کل PbTiO₃ برای ساختار تتراگونال

جدول ۳ مقادیر گاف انرژی محاسبه شده از تقریب های مختلف را نشان می دهد.

روش	LDA92	GGA2006	Eng-vos	GGA+U	تجربی [۱۱]
گاف انرژی (eV)	2	2	2.5	3.5	3.6

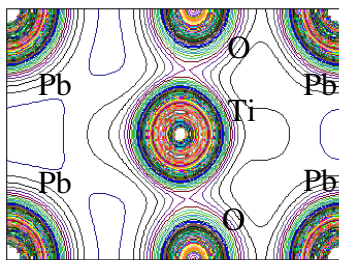
جدول ۳: مقادیر گاف انرژی محاسبه شده از تقریب های مختلف برای PbTiO₃ در فاز تتراگونال

مقدار حاصل از انگل- ووسکو برای گاف انرژی از مقدار GGA و LDA بهتر است ولی با تجربه تفاوت نسبتاً زیادی دارد. ولی نتایج GGA+U مقدار بسیار دقیقی را نتیجه داده است. ساختار نواری PbTiO₃ در فاز تتراگونال با استفاده از روش GGA+U در شکل ۸ نشان داده شده است. گاف انرژی مستقیمی در راستای نقطه X مشاهده می شود. تراکم نوارها در انرژی های ۱۵-، ۴-، ۲- و ۵ الکترون ولت از نقاط دیگر زیادتر است.

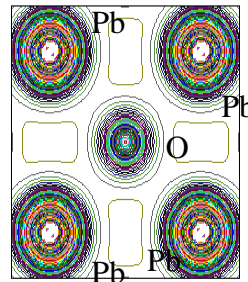


شکل ۸: ساختار نواری PbTiO_3 در راستاهای مختلف کریستالوگرافی با روش GGA+U

چگالی الکترونی PbTiO_3 نیز محاسبه گردید که نتایج آن در شکل ۹ در حالت دو بعدی آمده است. نوع توزیع الکترون ها در اطراف اتم های سرب، تیتانیوم و اکسیژن گویای این موضوع است که نوع پیوند های بین اتم های Pb و O عمدتاً یونی و بین اتم های Ti و O کووالانسی می باشد.



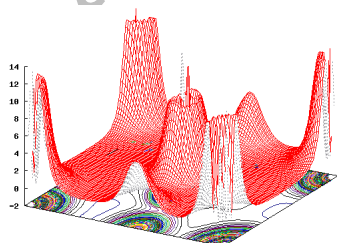
(۱۱۰)



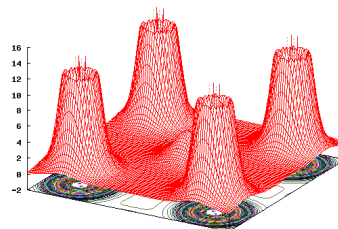
(۱۰۰)

شکل ۹: چگالی الکترونی PbTiO_3 در فاز تتراگونال در دو بعد

شکل ۱۰ چگالی الکترونی PbTiO_3 در سه بعد را نشان می دهد.



(۱۱۰)



(۱۰۰)

شکل ۱۰: چگالی الکترونی PbTiO_3 در فاز تتراگونال در سه بعد

۴ نتیجه گیری

ویژگی های الکترونی $PbTiO_3$ در فاز تتراگونال مورد محاسبه و بررسی قرار گرفت. محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از پتانسیل کامل امواج تخت بهبود یافته انجام شد. از تقریب های EVA ، GGA ، LDA و $GGA+U$ به عنوان پتانسیل های تبادلی همبستگی استفاده گردید. نتایج حاصل از محاسبات چگالی حالت های الکترونی نشان می دهد که مقدار گاف انرژی حاصل از روش $GGA+U$ نسبت به تقریب های دیگر به نتیجه تجربی یعنی 3.6 eV بسیار نزدیکتر است. ساختار بانندی ماده گاف انرژی را به شکل مستقیم و در راستای کریستالوگرافی X نشان می دهد. نتایج حاصل از محاسبه چگالی الکترونی نشان می دهد که نوع توزیع الکترون ها در اطراف اتم های سرب، تیتانیم و اکسیژن، پیوند بین اتم های Pb و O را عمدتاً یونی و بین O و Ti به صورت کووالانسی است.

منابع

- [1] J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, Ferroelectric memories, *Science* 246 (1986), 1404-1405.
- [2] R. Nemes and W. F. Kuhs, The crystal structure of tetragonal $PbTiO_3$ at room temperature and at 700 K. *Solid State Communication*, 54 (8) (1985) P. 721-723.
- [3] D. de Lazaro, E. Longo, J. R. Sambrano and A. Beltrán, Structural and electronic properties of $PbTiO_3$ slabs: a DFT periodic study, *Surface Science*, 552 (2004) 149-159.
- [4] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis and G. Bostel. Bulk properties and electronic structure of $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $ObTiO_3$ perovskites: an ab-initio HF/DFT study *Compt. Mate. Sci.* 29 (2004) 165-178.
- [5] Schwarz. K., DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2K, *Journal of solid state chemistry* 176 (2003) p. 319-328.
- [6] Schwarz. K., Blaha. P., Solid state calculations using WIEN2K, *Computational Material Science* 28 (2003) p. 259-273.
- [7] Schwarz. K., Blaha. P., Madsen. G. K. H., Electronic structure calculations of solids using the WIEN2K package for material sciences, *Computer Physics Communications* 147 (2002) p. 71-76.
- [8] Anisimov.V.I., Poteryaev.A.I., Korotin.M.A., Anokhin.A.O., First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: dynamical mean-field theory *condensed Matter* 9, (1997), p. 767-808.
- [9] Parr. R., Yang. W., *Density Functional Theory of Atom and Molecules*, Oxford University Press. New York, (1989).
- [10] R. J. Nemes and W. F. Kuhs, The Crystal structure of tetragonal $PbTiO_3$ at room temperature and at 700K, *Solid State Communication*, 54 (8) (1985) 721-723.
- [11] E. R. Leite, L. P. S. Santos, N. L. V. Carreo, E. Longo, C. A. Paskocimas, J. A. Varela, F. Lanciott, C. E. M. Campos, P. S. Pizam, Photoluminescence of nanostructure $PbTiO_3$ processed by high-energy mechanical milling, *Appl. Phys.Lett.* 78, (2001) 2148-2150.