Archive of SID

مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۳، شمارهٔ ۳، زمستان ۱۳۸۱



محاسبه نظری ساختار الکترونی و چگالی حالتها در بلور تیتانات باریم

حمدا... صالحی، سید محمد حسینی و ناصر شاه طهماسبی گروه فیزیک، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

(دریافت مقاله: ۸۱/۳/۲ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۱/۵/۵)

چکیدہ

ساختار الکترونی و چگالی حالتهای جزئی و کل در تیتانات باریم مکعبی مورد مطالعه قرار گرفته است. محاسبات با استفاده از روش پتانسیل کامل امـواج تخـت تقویت شـده (FP-LAPW) در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی(DFT) هوهنبرگ، کوهن وشم با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) انجام گرفته است. نتابج حاصل سازگاری خوبی با نتایج تجربی وتئوری بدست آمده از روشهای دیگر دارد.

واژههاى كليدى: ساختار الكترونى، تيتانات باريم، FP-LAPW، نظريه تابعى چكالى، پاراالكتريك

۱. مقدمه

ABO، فرو الکتریکها و مواد وابسته به آن با فرمول شیمیایی ABO، از موضوعاتی هستند که بهصورت گستردهای مورد مطالعه قرار گرفتهاند. ساختار ایدهآل آن بهصورت پروسکیت مکعبی است که در آن A و B کاتیونهایی هستند که روی یک شبکه مکعبی مرتب شدهاند و یونهای O در نزدیکترین مرکز وجوه به کاتیون B قرار دارند که B نوعا فلز واسطه است (شکل ۱) [۱، ۲و۳].

کاتیون A، باریم (Ba^{+۲}) با عدد کوردیناسیون ۱۲ است. این یونها یک زیر ساختار مکعبی تشکل میدهند و در گوشههای شبکه مکعبی قرار گرفتهاند. کاتیون B، تیتانات (Ti^{+٤}) با عدد کوردیناسیون ۸ در مرکز مکعب است و آنیونهای ^{C-}^O در مرکز وجوه مکعب قرار می گیرد [۱و۲]

پیوند بین Ba و TiOr عمدتاً یونی است و TiOr ذاتاً کووالانسی است و به صورت باریم تیتانات یا اکسید باریم

تیتانات معرفی می شود و از نظر شیمیایی با درصد خلوص ۹۹/۹۹٪، ۹۹/۹٪، ۹۹/۷٪ و ۹۹٪ قابل دسترسی است. تیتانات باریم (BaTiO₃) دارای سه گذار فازی به صورت زیر است

الف) از مکعبی به تتراگونال در دمای ۳۹۳K.

س) از تتراگونال به اورترومبيک در دماي ۲۷۸K .

ج) از اورترومبیک به رومبوهدرال در دمای ۱۸۳K [۳و٤].

تیتانات باریم نخستین سرامیک پیشرفته پیزوالکتریک است که هنوز هم کاربرد فراوان دارد و از نظر شیمیایی پایدار است. حوزه عملکرد دمایی وسیعی دارد و مزیت آشکار آن سادگی تکنیکهای ساخت است. این ماده به دلیل داشتن ثابت دی الکتریک بزرگ اهمیت فراوانی دارد. مشکل اصلی استفاده از آن به عنوان ماده دی الکتریک، تغییرات ناگهانی ثابت دی الکتریک ماده با دماست. به هر حال به دلیل ثابت

دیالکتریک بالا و خواص پیزوالکتریکی و فروالکتریکی آن استفاده فراوانی در صنایع الکترونیکی دارد. از جمله در سونار زیر آبی، موشکهای هدایت شونده، مینهای صوتی و خازنهای سرامیکی و سایر دستگاههای الکترونیکی استفاده فراوان دارد [۱، ٥، ٦ و ۷].

نوع سرامیک و تک بلور آن نیز وجود دارد که نوع سرامیک آن دارای ضریب حرارتی مثبت (PTC) است و در دمای معینی به نام دمای کوری ثابت دی الکتریک آن به حداکثر می رسد. اشر PTC به علت وجود دانه هاست و فقط در نوع سرامیکی آن مشاهده می شود و از نظر نوری کدر است، در حالی که تک بلور آن شفاف است. خواص پیزوالکتریک بسیار قوی دارد و تا قبل ماده در حوزه مواد پیزوالکتریک حاکم بود. تیتانات باریم در حالت سرامیکی عایق است اما با قطبی کردن آن دارای خاصیت پیزوالکتریک می شود [۸،٥]. مطالعات فراوانی در ایس زمینه انجام گرفته است که غالباً به صورت تجربی بوده است [۹].

در این مطالعه ساختار الکترونی، چگالی حالتهای کلی و جزئی الکترونی بلور «BaTiO با ساختار پروسکیت مکعبی در فاز پاراالکتریک محاسبه می شود. محاسبات با روش پتانسیل کامل امواج تخت تقویت شده (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) صورت گرفته است [۱۰، ۱۱ و ۱۲].

۲. روش محاسبات

ساختار بلوری BaTiO_۲ در فازهای پارا و فروالکتریک به طور تجربی با استفاده از روشهای مختلفی مطالعه شده است [۱۳، ۱۵، ۱۵ و ۱۲]. فاز پارا الکتریک مکعبی است و متعلق به گروه فضایی m(۳) m است (شکل ۱). سلول واحد به شکل مکعبی شامل یک ملکول با قرار گرفتن اتم Ba در مکان a (۰و ۰و ۰)، اتم Ti در مرکز a (٥/۰و ٥/۰و ٥/۰) و سه اتم اکسیژن در سه مرکز وجوه با مختصات a (۰و ٥/۰و ٥/۰) و (۰/۰و ۰/۰و ۰)و (۵/۰و ۰و ۰/۰) است. ثابت شبکه ۷/۵۷۹.

محاسبات ساختار الکترونی با استفاده از پتانسیل کامل روش امواج تخت تقویت شده (FP-LAPW) انـجـام شــده اســت.







رب) **شکل ۱**. (الف) سلول واحد، (ب) منطقه بریلوئـن بـاریم تیتانـات بـا ساختار مکعبی پروسکیت.

محاسبات فوق در محدودهٔ نظریهٔ تابعی چگالی (DFT) با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)) برای حل معادلات کوهن _ شم (Kohn-Sham) انجام شده است [۱۰، ۱۱ و ۱۲]. در روش فوق فضا به دو ناحیه تقسیم می شود: الف) ناحیه کروی (مافین _ تین) اطراف هسته که از جوابهای شعاعی معادله شرودینگر و مشتقهای انرژی آنها برای ساختن توابع پایه استفاده می شود. ب) ناحیه بین جایگاهی که امواج تخت بهعنوان پایه انتخاب می شوند.

در این روش برای جدا کردن حالتهای والانس از حالتهای مغزه مبنا را انرژی قرار دادیم که برابر با ٦- ریدبرگ مرز جدایی بین الکترونهای حالت مغزه از حالت والانس میباشد. حالتهای مغزه دارای رفتار کاملا نسبیتی و حالتهای والانس و شبه مغزه دارای رفتار شبه نسبیتی (یعنی از جفت شدگی اسپین مدار صرف نظر میکنیم) هستند.

 $\left\langle \psi_{n}^{*} | H | \psi_{m} \right\rangle_{I}$. در معادلهٔ (۵) جمالات طرف دوم از سمت چپ به راست بهترتیب سهم کروی، غیرکروی و بیان جایگاهی را مشخص میکنند. اگر در بسط پتانسیل معادلهٔ (۱) فقط جملات •=*n I*=m=۰ میکنند. اگر در بسط پتانسیل معادلهٔ (۱) فقط جملات و •=*n* را نگه داریم و از دیگر جملات صرفنظر کنیم، همان روش معمولی (LAPW) با پتانسیل مافین- تین خواهد بود [۳]. محاسبات این مقاله با استفاده از نرم افرار افراک

(G_{max}=۱٤ ، Rk_{max}=۷ و پارامترها (G_{max}=۱٤ ، Rk_{max}=۷ ه. R_{MT}(Ti)=۱/۹ a.u و پارامترها (C)=۱/۸ a.u ، R_{MT}(Ba)=۲/۲a.u انتخاب شدهاند.

۳. نتايج

الف) ساختار الکترونی. ساختار نواری BaTiO^{*} در فاز پارا الکتریک بهصورت تجربی با روشهای مختلفی مطالعه شده است [۳،٤،۹]. در این روش نظری تعداد نقاط k مورد استفاده در ناحیه اول بریلوئن برابر ٤٠٠ است و پارامتر همگرایی، Rk_{max}، برابر ۷ انتخاب شده است و همگرایی را بر مبنای انرژی قراردادهایم. ساختار نوار الکترونی محاسبه شده در فاز مکعبی برای BaTiO^{*} در شکل ۲ نشان داده شده است. روش فوق در واقع تعميم روش (LAPW) به حالت كلى ترى است كه در آن پتانسيل وارد بر الكترون را در كلى ترين حالت (بدون آنكه شكل خاصى براى آن فرض كنيم) در نظر مى گيريم. با توجه به اينكه پتانسيل نيز همچون تابع موج در حوالى هسته تغييرات زيادى دارد و در فواصل دور از هستهها نسبتاً هموار است لذا آن را درون و بيرون كره مافين-تين به صورت زير بسط مى دهيم.

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{k_{n}=0}^{k_{n}=max} V(\vec{k}_{n}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} & (I) \\ \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & (II) \end{cases}$$
(1)

که در آن (I) ناحیـه بیـن جـایگاهی و (II) ناحیـه درون کرههـا میباشند.

به این ترتیب پتانسیل در ناحیه بین جایگاهی بسط فوریه داده می شود و در درون کره های مافین - تین بر حسب هارمونیکهای بلوری (Lattice Harmonic) بسط داده شده اند. برای ساختن هارمونیکهای بلوری، ۲۱۳، هارمونیکهای کروی و تقارن نقط های بلور با یکدیگر تلفیق شده اند. بکار بردن هارمونیکهای بلوری، به جای استفاده از هارمونیکهای کروی، باعث می شود که به فضای کمتری جهت ذخیره سازی داده ها نیاز داشته باشیم و سرعت محاسبات بیشتر خواهد شد.

توابع پایه برای ناحیه بین جایگاهی (I) و برای درون کرهها (II) به صورت زیر میباشند

$$\mathbf{r} = \int \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{\mathbf{k}}_{n}\cdot\vec{\mathbf{r}}}$$
(I)

$$\varphi(\mathbf{k}_{n}, \mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} [\mathbf{A}_{lm}(\vec{\mathbf{k}}_{n})\mathbf{u}_{l}(\mathbf{r}, \mathbf{E}_{l})] \\ \mathbf{E}_{l=0} \sum_{m=-l}^{+l} \mathbf{E}_{lm}(\vec{\mathbf{k}}_{n})\mathbf{u}_{l}^{o}(\mathbf{r}, \mathbf{E}_{l})] \mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r}) \end{cases}$$
(II)

که در آن $u_l(r,E_l)$ جواب منظم در مبدأ معادله شرودینگر شعاعی به ازاء انرژی ثابت E_l در داخل کره مافین – تین است و شعاعی به ازاء انرژی ثابت E_l در داخل کره مافین – تین است و $\Omega_l(r,E_l) = \frac{\partial u_l(r,E_l)}{\partial E} = E_{r,0}$ می باشد. در روابط (۲)، Ω_{E} حجم سلول و R_n برداری است مربوط به کل فضای وارون و محدود به ناحیه اول بریلوئن نمی شود.

اگر بخواهیم بردار k را محدود به ناحیه اول بریلوئن انتخاب کنیم آنگاه مینویسیم kn=k+gn که در آن gn بردار شبکه وارون و k برداری در ناحیه اول بریلوئن است. در این



مقیاس انرژی بر حسب الکترون- ولت است و مبداء انرژی به طور دلخواه بهعنوان ماكزيمم نوار والانس انتخاب شده است. در شکل ۲ پاشندگی بزرگی از نوارها را مشاهده میکنیم. نه عدد نوار والانس از اربیتالهای ۲P اکسیژن به دست می آید که اینها با یک گاف مستقیم ۱/۸ eV (در نقطه Γ) از نوار رسانش d فلز واسطه (Ti) جدا می شوند. این گاف کو چکتر از گاف نـوار تجربی ev برای BaTiOr است [او ۱۹]. علت این تفاوت ممكن است بهخاطر تقريب شيب تعميم يافته (GGA) باشد. نـه عدد نوار والانس در نقطه ۲ دارای ترازهای با تبهگنی سـه تـایی است (Γ۱۵، ۲۱۵ و ۲۱۵) که با انرژیهای ۱/۲ eV (۲۱۵–۲۱۰) و ۲۱۰۹ eV) جدا می شوند. ایـن شـکافتگیها به وسیله میدان بلوری و بر همکنش الکترواستاتیکی بین اربیتالهای ۲P اکسیژن ایجاد می شود. در نوار رسانش ترازهای تبهگنی سه گانه e_{g} و دوگانه (Γ_{17}) نشان داده شده است. با حالتهای t_{7g} و (Γ_{70}) از اربیتالهای ۳۵ و Ti که با انرژی ۲/۲ eV از همدیگر جدا شدهاند. یک مقایسه صوری بین این نتایج و مرجع [۲۰] برای BaTiO_r نشان می دهد که گاف نواری به دست آ مده با استفاده از روش شبه پتانسیل برابر گاف به دست آمده با روش (FP-LAPW) در نقطه Γ است.

همچنین مقایسه بین این نتایج و مرجع [۱۹] نشان میدهـد که هیچ اختلاف قابل تشخیصی وجود ندارد جز اینکـه آنـها بـا

استفاده از روش (TB-LMTO) گاف نواری VeV در نقطه Γ را به دست آوردهاند. نوارهای والانس محاسبه شده زیر انرژی فرمی سازگاری خوبی با دیگر مطالعات مبتنی بر اصول اولیه دارد [۲،۲و٤]. ساختار الکترونی شکل ۲ با استفاده از ثابت شبکه، ۷/۵۷۵.u محاسبه شده است. در نمودار چگالی حالتها، مقیاس انرژی صفر نشان دهنده مکان تراز فرمی است. مشارکت مقیاس انرژی مفر نشان دهنده مکان تراز فرمی است. مشارکت انرژی چگالی حالتهای الکترونی و توزیع بار پیوندی سریعاً افزایش پیدا می کند. بر عکس مشارکت ۲۲ اکسیژن از صفر در مینیمم نوار رسانش نسبت به افزایش انرژی (مشارکت آن در نوار والانس است) افزایش پیدا می کند، که این انعکاسی از کووالانسی بین ۳۵ تیتان و ۲۲ اکسیژن است.

ب- چگالی حالتهای الکترونی و توزیع بار. توزیع الکترون در طیف انرژی به وسیله چگالی حالتها (DOS) توصیف می شود و می تواند در آزمایشهای جذب نور (photo emission) اندازه گیری شود .طیف (DOS) چگالی حالتهای کل از BaTiOr در شکل ۳، نشان داده شده است. لبه های نوار رسانش و والانس در نزدیک انرژی فرمی نسبتاً تیز هستند.

چگالی حالتهای جزئی(PDOS) از اتمهای Ba، To و O در شکل ٤ نشان داده شده است که در آن قلههای انرژی پایین در حدود ۱۷e۷ - تا ۱۵/۵ - است که سهم عمده مربوط به حالت 2S اکسیژن با بخش کوچکی از اربیتالهای P اکسیژن و P تیتان است. یک چگالی حدود ev ۱۰ - عمدتا نمایش سهم حالتهای P0 باریم است که بطور ضعیفی با حالتهای S و اکسیژن هیبرید شدهاند. حالتهای والانس از ev ۷/٤ - تا بالاتر از انرژی فرمی تحت تاثیر حالتهای P۲ اکسیژن قرار می گیرند و تقریبا با حالتهای Ti ، Td هیبرید می شوند. سهم عمده اطراف لبه نوار رسانش از حالتهای Ti با یک سهم کوچکی از اربیتالهای اکسیژن است.

هیبریداسیون مهمی بین حالتهای ۳۵ تیتانیم و ۲۶ اکسیژن وجود دارد. این بدان معنا است که پیوندها در این سیستم نمی تواند کاملا" یونی باشد و شامل سهم کووالانسی بزرگی است که این موضوع در شکلهای حاصل به خوبی واضح است. چگالی الکترونی در دو صفحهٔ مختلف در شکلهای ۵ و ٦ نشان داده شده است. شکل ۵ چگالی ابر الکترونی را برای فاز مکعبی در صفحه (۱۰۰) نشان می دهد. شکل ٦ چگالی بار الکترونی را



شکل ۳. چگالی حالتهای کل (DOS) برای BaTiO_r مکعبی پاراالکتریک.



شکل ٤. چگالی حالتهای جزئی (PDOS) نمایش مشارکت اتمهای Ba ،Ti و O. یک اتم Ba، یک اتم Ti و سه اتم O از یک سلول واحد مکعبی تیتانات باریم در محاسبات گنجانده شده است.

Ba

Ba



شکل ۵. چگالی ابر الکترونی برای BaTiO، (الف) در صفحهٔ (۱۰۰) (ب) در سه بعد.



شکل ۲. چگالی ابر الکترونی برای BaTiO_r، (الف) در صفحهٔ (۱۱۰)، (ب) در سه بعد.

شده (FP-LAPW) مورد مطالعه قرار گرفته است. محاسبات نشان می دهد که گاف اساسی BaTiO مستقیماً در نقطه Γ است. محاسبات فوق مقدار گاف اساسی را ۱/۸eV نشان می دهد که کوچکتر از مقدار PT-۸/۲ است که به صورت تجربی گزارش شده است. احتمالاً این به دلیل استفاده از تقریب (GGA) است. چگالی حالتهای کل به دست آمده از محاسبات فوق قابل مقایسه با نتایج تجربی است.

در فاز مکعبی در صفحهٔ (۱۱۰) نشان می دهد. توزیع بار اطراف اتم باریم پیش بینی می کند کـه پیونـد بیـن Ba و TiO عمـدتاً یونی است. علاوه براین کوچکتر بـودن فاصلـهٔ اتمـی بیـن اتـم تیتانیم و اکسیژن در مقایسه با باریم و اکسیژن بیانگر این اسـت که پیوند بین تیتانیم و اکسیژن ماهیت کووالانسی دارد.

٤. نتیجه گیری
جزئیات ساختار الکترونی و چگالی حالتهای تیتانات باریم در
فاز مکعبی با استفاده از روش پتانسیل کامل امواج تخت تقویت

مراجع

- 2. D Bagayoko, G L Zhao, J D Fan and J T Wang, Proc. Louisiana Acad. Sci., 60 (1997) 43-46.
- D Bagayoko, G L Zhao, J D Fan and J T Wang J. Phys. Condens. Matter. 10 (1998) 5645-5655.

- 12. S H Wei and H Krakauer. *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 1200-1203.
- 13. F M Michel-Calendini and G Mesnard J. Phys. C .Solid State Phys. 6 (1973) 1709-1722.
- 14. M Kitamura and H Chen, *Ferroelectrics*, **210** (1998) 13-29.
- 15. M Kitamura and H Chen, *Ferroelectrics*. **206-207** (1998) 55-67.
- 16. P H Ghosez, X Gonze, and J P Michenaud, Ferroelectrics 153 (1994) 91-96.
- 17. K Schwarz, P Blaha, G K H Madsen, Computer Physics Communications, (2002) 1-6.
- 18. P Blaha, K Schwarz, WIEN2K, Vienna University of Technology, Austria (2002).
- 19. S H Wemple. Phys. Rev. B2 (1970) 2679.
- 20. R D King-Smith and D Vanderbilt, *Phys. Rev.* B49 (1994) 5828.

- 3. R E Cohen and H Krakuer, *Phys. Rev.* B42 (1990) 6416–6423.
- 4. R E Cohen and H Krakuer, *Ferroelectrics*, **136** (1992) 65-83.
- 5. A J Moulson and J M Herbert "*Electroceramics*" *Chappman and Hall* (1990).
- 6. M Gardona, Phys. Rev. A140 (1965) 651.
- 7. R T Mara, G B B Sutherland and H V Tyrell, *Phys. Rev.* **96** (1954) 801.
- 8. W D Kingery, H K Bowen and D R Uhlman, "An *Introduction to Ceramics*" John Willy & Sons. Inc. (1975).
- S Saha, T P Sinha and A Mookerjee, *Phys. Rev. B*62 (2000) 8828-8834.
- J P Perdew, J A Chevary et al, *Phys. Rev.* B46 (1992) 6671-6687.
- 11. J P Perdew, Physical B172 (1991) 1-6.