

بررسی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی BaZrO_3 با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی

حمداالله صالحی*⁺، زهره جاودانی، صغری بهرامی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده: در این مطالعه ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی سرامیک BaZrO_3 در فاز مکعبی و تأثیر فشار بر ویژگی‌های یاد شده را بررسی شده است. محاسبات با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته‌ی خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی انجام گرفته است و از نرم‌افزارهای WIEN2k و Quantum Espresso استفاده شده است. در این روش برای محاسبه‌ی پتانسیل تبدیلی - همبستگی از تقریب‌های LDA، PBE، و PBEsol، GGA-WC، GGA+U، GGAmBJ، و GGAmBJ+U استفاده شده است. با توجه به ساختار نوارهای انرژی ترکیب با استفاده از بهترین تقریب (GGAmBJ+U) مشخص شد یک گاف انرژی غیرمستقیم در راستای Γ -L به اندازه‌ی 5.30eV وجود دارد که این دلیلی بر عایق بودن ترکیب است. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از ساختار نوازی و تابع دی‌الکتریک گذارهای احتمالی بعدی این ترکیب در راستای Γ -W، Γ و K رخ خواهد داد و دریافتیم که در تشکیل چگالی حالت‌های این ترکیب اوربیتال p اتم O دارای بیش‌ترین سهم در نوار ظرفیت و همچنین اوربیتال $3d$ اتم Ba و Zr منشأ ایجاد قله‌های نواحی بالای نوار رسانش می‌باشند. این ترکیب دارای تراکم‌پذیری کم و سختی زیاد است. بیش‌ترین مقدار جذب و کم‌ترین مقدار بازتاب برای آن به ازای فوتون‌هایی با انرژی 20.53 الکترون‌ولت می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: ترکیب BaZrO_3 ، نظریه‌ی تابعی چگالی، تقریب هابارد، تقریب mBJ و ویژگی‌های اپتیکی.

KEYWORDS: BaZrO_3 ; Density functional theory; Hubbard approximation; mBJ approximation; Optic properties.

مقدمه

شده است [۲]. اما این ساختار در فاز مکعبی و گروه فضایی $\text{pm}3\text{m}$ دارای پایداری بیش‌تری می‌باشد و تاکنون بررسی‌های گوناگونی بر روی فاز مکعبی ترکیب BaZrO_3 انجام گرفته است [۸-۳] و ویژگی‌های ترمودینامیکی [۹]، سطح [۱۰]، اپتیکی [۱۱، ۸] و دینامیکی [۱۲] آن به صورت تجربی مورد بررسی قرار گرفته است. اما بیش‌تر پژوهش‌های نظری بر روی این ترکیب، موفق به برآورد درستی از ویژگی‌های الکترونی از جمله محاسبه‌ی

BaZrO_3 یک ماده با ساختار پرووسکیت گونه‌ی ABO_3 می‌باشد این بلورها به علت اهمیت بنیادی که در فیزیک گذارشان می‌باشد مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این بلور به دلیل بالا بودن دمای ذوب و فروالکترونیک بودن آن کاربردهای زیادی در صنعت به‌ویژه در الکترواپتیک و سلول‌های حافظه‌ی رایانه و غیره دارد [۱]. بلور BaZrO_3 تاکنون در گروه‌های فضایی گوناگون مانند $\text{Im}3\text{c}$ ، $\text{R}3\text{c}$ و $\text{I}4/\text{mcm}$ به صورت تجربی ساخته و بررسی

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: salehi_h@scu.ac.ir

گوناگون مقدار انرژی به دست آمده از چرخه‌ی محاسبه‌های خودسازگار (scf) را به دست آورده شد. مقداری از کمیت‌های یاد شده که به ازای آن انرژی به تقریب ثابت می‌شود میزان بهینه‌ی مورد نظر ماست. در این محاسبه‌ها با بررسی مقدارهای انرژی سامانه به ازای Rk_{max} ، K -point ها و G_{max} های گوناگون، مقدار ۷ به عنوان میزان بهینه‌ی Rk_{max} ، مقدار ۱۲ به عنوان میزان بهینه‌ی G_{max} و مقدار ۱۰۰۰ به عنوان میزان بهینه‌ی K -point در منطقه‌ی اول بریلوفن انتخاب شد که به ازای آن یک شبکه‌ی k -mesh به صورت $10 \times 10 \times 10$ ایجاد شده است.

نتیجه‌ها و بحث

پارامترهای ساختاری

در محاسبه‌ها به روش نظریه‌ی تابعی چگالی با وجود این که اطلاعات ورودی ممکن است بر نتیجه‌های تجربی یا نظری استوار باشند، اما با مقایسه‌ی انرژی مربوط به حجم‌های گوناگون سلول واحد، می‌توان پایدارترین حالت (کمترین انرژی) را شناسایی و به دنبال آن به پارامترهای ساختاری بهینه دست یافت. پارامترهای ساختاری محاسبه‌شده در این کار از جمله ثابت شبکه‌ی بهینه (a)، مدول حجمی (B)، مشتق آن (B') با دیگر مقدارهای نظری و تجربی موجود در جدول ۱ آورده و مقایسه شده‌اند. تغییرهای انرژی برحسب حجم با معادله‌ی (۱) که به رابطه‌ی مورناگون معروف است [۲۷] به دست می‌آید:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B'} \left[\frac{V}{V_0} + \frac{(V/V_0)^{1-B'} - B'}{B' - 1} \right] \quad (1)$$

که در این معادله V_0 حجم سلول اولیه، E_0 انرژی حالت پایه در دمای صفر کلویین و فشار صفر گیگا پاسکال، B_0 مدول حجمی و B' مشتق آن است. مدول حجمی معیاری از سختی بلور است و به بیان دیگر انرژی لازم برای ایجاد یک تغییر شکل معین در سامانه است. مدول حجمی عکس تراکم‌پذیری است و هر چه مقدار آن بیشتر باشد، بلور سخت‌تر و تراکم‌پذیری آن کم‌تر است. شایان ذکر است که محاسبه‌ها هم با در نظر گرفتن آثار اسپینی و هم با صرف نظر کردن از این آثار انجام گرفت و این نتیجه به دست آمد

کاف نواری نشده‌اند [۱۰؛۴؛۱۳]. ترکیب $BaZrO_3$ عایق الکتریسیته می‌باشد و گاف نواری آن به صورت تجربی مقدار ۵٫۳۳ الکترون‌ولت محاسبه‌شده است [۱۴، ۱۵]

بخش نظری

محاسبه‌ها با استفاده از روش امواج تخت بهبودیافته‌ی خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW)^(۱) [۱۶] در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT)^(۲) [۱۷] با نرم‌افزارهای [۱۸] Wien2k و کوانتوم اسپرسو^(۳) [۱۹] انجام گرفته است. محاسبه‌ها با استفاده از تقریب‌های گوناگون مانند تقریب چگالی موضعی (LDA)^(۴) [۱۶، ۲۰، ۲۱]، تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)^(۵) با عنوان‌هایی مانند PBEsol، PBE، WG [۲۲؛ ۲۳]؛ و در دو حالت یکی با حضور محاسبه‌های اسپینی و دیگری بدون لحاظ کردن اثرهای اسپینی دنبال شد. برای سامانه‌هایی دارای الکترون‌هایی با همبستگی قوی در اوربیتال‌های d و f، تقریب‌های LDA و GGA به تنهایی پاسخگو نخواهند بود و لازم است تصحیح‌هایی به این تقریب‌ها اعمال شود، برای بررسی ویژگی‌های ترکیب، تقریب‌های مناسب‌تری مانند روش هابارد^(۶) و تقریب بک - جانسون اصلاح شده^(۷) (mBJ) با عنوان‌های مانند GGAmBJ.GGA+U و GGAmBJ+U [۲۴، ۲۵] مورد استفاده قرار گرفت که کمیت U پارامتر هابارد است. شعاع کرات مافین‌تین به صورت $R_{MT}(O)=1.8au$ و $R_{MT}(Zr)=1.9au$ ، $R_{MT}(Ba)=2.2au$ شعاع کره‌ی اتمی و طول پیوند آن‌ها انتخاب شده‌اند. ثابت شبکه که به صورت تجربی اندازه‌گیری شده برابر با ۴٫۱۹۵۴ آنگستروم است [۲۶] که در محاسبه‌ها از آن استفاده شده است. برای جداسازی حالت‌های ظرفیت از مغزه، انرژی مرز جدایی بین الکترون‌های ظرفیت و مغزه برابر با 6Ry- در نظر گرفته شده است. همگرایی را بر مبنای انرژی قرار دادیم که با ۲۲ چرخه و با اختلاف انرژی از مرتبه‌ی ۰٫۰۰۰۱۲۵ به همگرایی رسیدیم. در محاسبه‌های خودسازگار (scf) انجام شده با نرم‌افزار WIEN2k، چند پارامتر کلیدی (Rk_{max} ، $kpoint$ ، G_{max}) وجود دارد که تغییر آن‌ها منجر به تغییر انرژی سامانه می‌شود و در نتیجه نیاز به بهینه‌سازی دارند به ازای Rk_{max} ، $kpoint$ ، G_{max}

(۱) Full Potential Linearized Augmented Plane Wave

(۲) Density Functional Theory

(۳) QUANTUM-ESPRESSO

(۴) Local-density Approximation

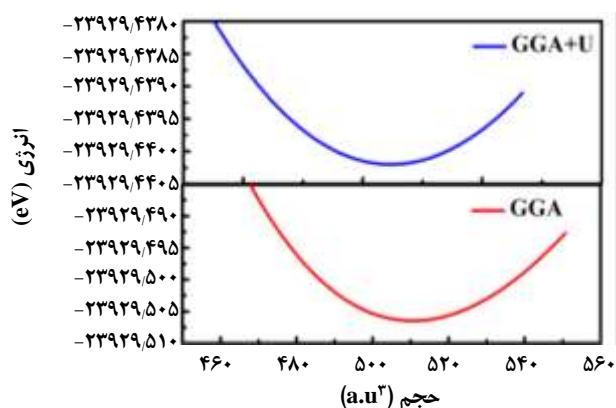
(۵) Generalized Gradient Approximations

(۶) Hubbard

(۷) Modified Becke-Johnson

جدول ۱- پارامترهای ساختاری و گاف نواری ترکیب $BaZrO_3$ با استفاده از تقریب‌های گوناگون.

تقریب مورد استفاده	ثابت شبکه a (a.u)	درصد خطا	مدول حجمی (GPa)	تراکم پذیری $(GPa)^{-1}$	مشتق مدول حجمی	انرژی بهینه (eV)
LSDA(pwscf)	۴,۱۵۴۲	۰,۹۸	۱۷۴,۵۲۶۴	۰,۰۰۵۷	۴,۸۵۳۶	-۷۳۵۶,۵۸۴۶
GGA(pwscf)	۴,۱۷۹۲	۰,۳۹	۱۵۹,۶۰۰۱	۰,۰۰۶۳	۴,۶۹۴۲	-۷۵۶۹,۴۱۲۵
LSDA	۴,۱۴۸۹	۱,۱۱	۱۷۷,۶۰۰۷	۰,۰۰۵۶	۴,۹۲۴۷	-۲۳۹۰,۶۵۶۳۷
GGA-PBEsol	۴,۱۸۲۰	۰,۳۲	۱۶۳,۰۰۰۰	۰,۰۰۶۱	۴,۷۳۰۰	-۲۳۹۱۷,۶۱۴۶
GGA-WC	۴,۱۸۳۰	۰,۳۰	۱۶۳,۶۸۱۸	۰,۰۰۶۱	۴,۷۲۸۶	-۲۳۹۲۶,۰۰۰۶
GGA-PBE	۴,۲۲۹۶	۰,۸۱	۱۴۷,۹۶۸۳	۰,۰۰۶۷	۴,۶۴۶۷	-۲۳۹۲۹,۵۰۶۴
GGA+U	۴,۲۳۴۴	۰,۹۳	۱۴۲,۰۸۰۰	۰,۰۰۷۰	۵,۰۰۰۰	-۲۳۹۲۹,۴۴۰۲
GGAmBJ	۴,۲۲۹۶	۰,۸۱	۱۴۷,۹۶۸۳	۰,۰۰۶۷	۴,۶۴۶۷	-۲۳۹۲۹,۵۰۶۴
GGAmBJ+U	۴,۲۳۴۴	۰,۹۳	۱۴۲,۰۸۰۰	۰,۰۰۷۰	۵,۰۰۰۰	-۲۳۹۲۹,۴۴۰۲
Experimental[3]	۴,۱۹۵۴	-	-	-	-	-
نتیجه‌های مقاله‌های نظری [۲۸]	۴,۱۵۴۲	۰,۹۸	-	-	-	-
نتیجه‌های مقاله‌های نظری [۱۳]	۴,۲۰۷۰	۰,۲۸	۱۵۷,۰۰۰۰	-	۴,۲۴۰۰	-



شکل ۱- نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم در تقریب GGA و GGAmBJ+U.

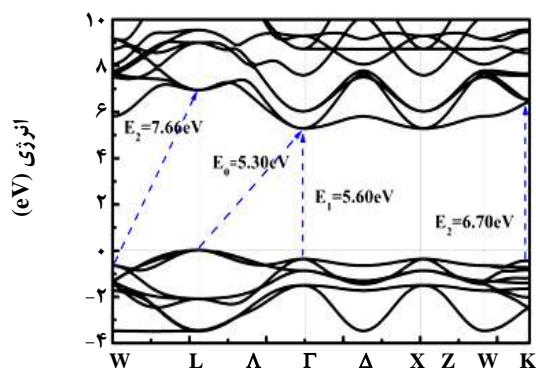
محاسبه می‌نماید در نتیجه نتیجه‌های به دست آمده از ویژگی‌های الکترونی، اپتیکی و بررسی تأثیر فشار بر ویژگی‌های یاد شده تنها با تقریب GGAmBJ+U نمایش داده شده است چون این تقریب بیشترین سازگاری را با نتیجه‌های تجربی دارا می‌باشد.

مقدارهای بزرگ مدول حجمی که در همی تقریب‌ها بیش از ۱۰۰ گیگا پاسکال می‌باشند، بیانگر تراکم‌پذیری کم و سختی زیاد ترکیب $BaZrO_3$ است. مشتق مدول حجمی نسبت به فشار،

که اعمال اثرهای اسپینی در ویژگی‌های ترکیب تغییراتی ایجاد نمی‌کند. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از پارامترهای ساختاری دیده می‌شود که تقریب PBE با وجود این که ثابت شبکه را کمی بزرگ‌تر از مقدار تجربی آن محاسبه می‌نماید ولی از میان تقریب‌های LSDA، GGA-WC، و PBEsol از نظر انرژی پایدارترین ساختار و بزرگ‌ترین مقدار گاف نواری را برای ترکیب $BaZrO_3$ پیش‌بینی می‌نماید. ولی در هر صورت تقریب‌های یاد شده قادر به محاسبه‌ی دقیق گاف نواری ترکیب نمی‌باشند در نتیجه لازم است از تقریب‌هایی مانند GGA+U، GGAmBJ و GGAmBJ+U استفاده شود. با توجه به توضیحاتی که در مورد پایدارترین حالت سامانه با تقریب PBE یاد شد، در ادامه منظور از تقریب GGA همان PBE می‌باشد. در دو تقریب GGAmBJ و GGAmBJ+U به ترتیب از پارامترهای بهینه تقریب‌های PBE و GGA(PBE)+U استفاده شده و نمودار انرژی بر حسب حجم نیز با دو تقریب یاد شده در شکل ۱ نشان داده شده است. برای تعیین مقدار مناسب این کمیت در بازه‌ی $U=1$ تا $U=9$ ، تغییرات گاف نواری ترکیب بر حسب U مورد بررسی قرار گرفت و همان‌گونه که در جدول ۱ دیده می‌شود تقریب GGAmBJ+U با مقدار $U=8$ (eV) مقدار گاف نواری را مطابق با نتیجه‌های تجربی

جدول ۲- محاسبه‌ی گاف نوارهای انرژی در این کار و مقایسه با کار دیگران.

تقریب مورد استفاده	گاف نواری (eV)	درصد خطا
LSDA(pwscf)	۳٫۱۵	۴۰٫۹۰
GGA(pwscf)	۳٫۲۰	۳۹٫۹۶
LSDA	۳٫۲۳	۳۹٫۳۹
GGA-PBEsol	۳٫۲۱	۳۹٫۷۷
GGA-WC	۳٫۲۳	۳۹٫۹۶
GGA-PBE	۳٫۳۱	۳۷٫۸۹
GGA+U	۴٫۰۸	۲۳٫۴۵
GGAmBJ	۴٫۳۵	۱۸٫۳۸
GGAmBJ+U	۵٫۳۰	۰٫۵۶
نتایج مقالات تجربی [۱۵]	۵٫۳۳	-
نتایج مقالات نظری [۱۸]	۳	۴۳٫۷۱

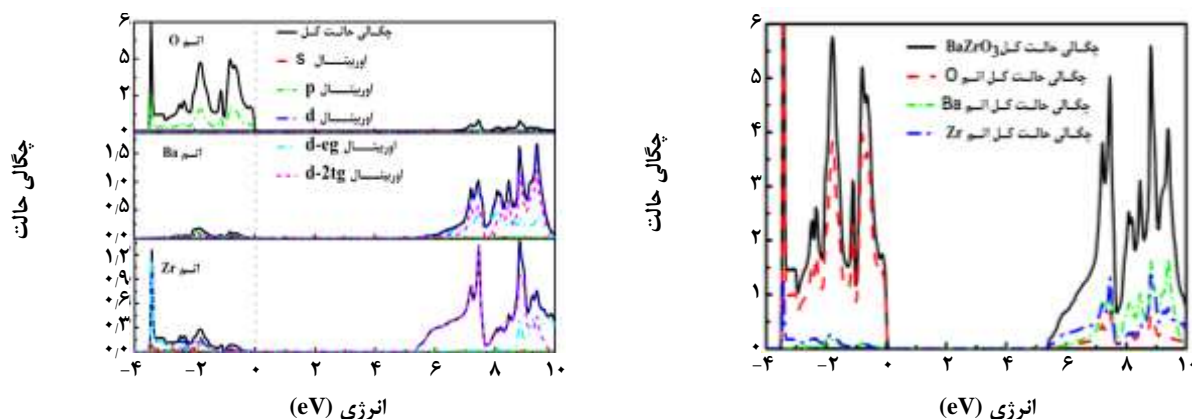
شکل ۲- ساختار نواری ترکیب BaZrO_6 با استفاده از تقریب GGAmBJ+U.

مقدار گاف نواری GGAmBJ+U مقدار گاف نواری 5.30 الکترون‌ولت به دست می‌آید که با مقدار آن در تجربه برابری می‌کند. در بررسی جهت گاف نواری همان‌گونه که در شکل ۲ دیده می‌شود این ترکیب دارای گاف نواری غیرمستقیم در راستای $L-\Gamma$ است. شایان ذکر است که نقطه‌ی Γ به نقطه‌ای در مرکز منطقه اشاره دارد. با تابش موج الکترومغناطیس الکترون با جذب فوتون‌هایی با انرژی مناسب می‌تواند از نوار ظرفیت به نوار رسانش گذار انجام دهد. انرژی فوتون‌ها برای انجام اولین گذار باید حداقل برابر با انرژی گاف نواری ترکیب باشد اما با افزایش انرژی فوتون‌های فرودی گذار

از اهمیت فیزیکی زیادی در فشارهای بالا برخوردار است و وابستگی مدول حجمی به فشار را بیان می‌کند. با استفاده از آن به همراه مدول حجمی می‌توان حجم بلور را هنگامی که در معرض فشار خارجی قرار می‌گیرد، محاسبه نمود.

ساختار نواری

در بلورها ترازهای انرژی به صورت ساختار نواری شکل می‌گیرند. البته باید توجه داشت که نواحی ممنوعه‌ای نیز وجود دارند که در آن‌ها هیچ نوار انرژی تشکیل نمی‌شود. این نوار ممنوعه گاف نواری نامیده می‌شود. گاف انرژی تفاوت انرژی میان نوار ظرفیت و نوار رسانش است [۲۹]. اهمیت محاسبه‌ی ساختار نواری در نتیجه‌های به دست آمده از آن نهفته است. با کمک این ساختار می‌توان به محاسبه‌ی گاف نواری بلورها و پیش‌بینی ویژگی‌هایی نظیر رسانا، نیم‌رسانا و یا عایق بودن ترکیب پرداخت و یا حتی به نوع گاف از لحاظ مستقیم یا غیرمستقیم بودن پی برد. افزون بر آن می‌توان اتم‌ها و اوربیتال‌هایی را که نقش اساسی‌تری در گذارهای احتمالی سامانه دارند، شناسایی نمود. گاف نواری به دست آمده همراه با دیگر داده‌های موجود در جدول ۲ آورده شده است؛ جدول ۲ بیان‌گر این است که؛ گاف نواری BaZrO_6 به ترتیب با استفاده از تقریب‌های GGA، GGA+U، GGAmBJ و GGAmBJ+U افزایش می‌یابد و سرانجام با استفاده از تقریب



شکل ۳- الف) چگالی حالت‌های کلی و ب) چگالی حالت با تفکیک اوربیتالی اتم‌های گوناگون تشکیل‌دهنده ترکیب $BaZrO_3$.

قرار می‌دهند. برای دستیابی به ویژگی‌های اپتیکی یک جامد لازم است رفتار ثابت‌های اپتیکی گوناگون برحسب انرژی تابش مورد بررسی قرار گیرد. یکی از مهم‌ترین ثابت‌های اپتیکی تابع دی‌الکتریک مختلط است. این تابع نقطه شروع مناسبی برای دستیابی به سایر ویژگی‌های اپتیکی است [۳۰].

در محاسبه‌های نظری برای به دست آوردن ویژگی‌های اپتیکی همواره لازم است برای دستیابی به ویژگی‌های مناسب‌تر از مقدار $kpoint$ بزرگ‌تری استفاده شود که در این محاسبه‌ها تنها برای ویژگی‌های اپتیکی در ورودی‌های اولیه‌ی آن از $kpoint=5000$ استفاده شد.

تابع دی‌الکتریک

با بررسی تابع دی‌الکتریک پاسخ بلور به میدان‌های الکترومغناطیسی تعیین می‌شود، این تابع از دو سهم حقیقی $\epsilon_1(\omega)$ و موهومی $\epsilon_2(\omega)$ تشکیل شده است. $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ که ویژگی اپتیکی ترکیب با سهم موهومی تابع دی‌الکتریک مطابق با معادله‌ی (۲) داده می‌شود:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_i \left| \langle i | M | j \rangle \right|^2 f_i (1 - f_i) \times \delta(E_f - E_i - \omega) d^3k \quad (2)$$

که در معادله‌ی (۲)، M ماتریس دوقطبی، i و j به ترتیب حالت‌های اولیه و نهایی؛ f_i تابع توزیع فرمی برای حالت i ام و E_i انرژی الکترون در حالت i ام می‌باشد. سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک با استفاده از سهم موهومی آن و با استفاده از رابطه‌ی کرامرز کرونیگ معادله‌ی (۳) به دست می‌آید [۱۰].

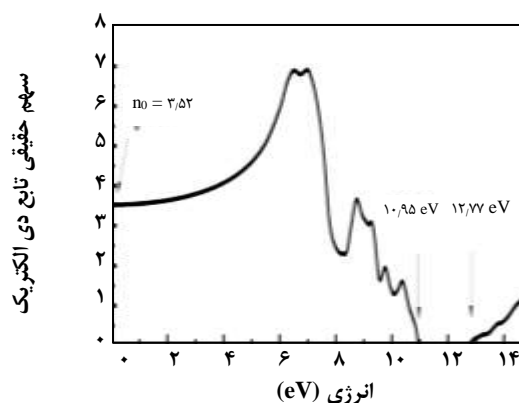
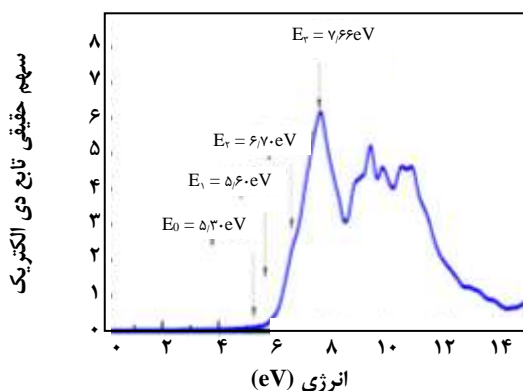
در راستاهای دیگر نظیر Γ ، $W-L$ و K که در شکل ۲ نشان داده شده است نیز رخ می‌دهد که در بررسی ویژگی‌های اپتیکی بیش‌تر در مورد آن بحث خواهد شد.

چگالی حالت‌های الکترون در یک نوار برابر است با: تعداد حالت‌های الکترون در یک بازه‌ی معین انرژی. این تابع در فرایندهای الکترونی به‌ویژه در پدیده‌های تراپردی بسیار مهم است. با استفاده از چگالی حالت‌های مربوط به الکترون‌های یک بلور می‌توان با رویکردی متفاوت، به مقدار گاف نواری دست یافت و یا مشارکت اتم‌ها و هر یک از اوربیتال‌های آن‌ها را در ایجاد توزیع الکترونی یاد شده مورد بررسی قرار داد.

چگالی حالت‌ها برای بازه‌ی -4 تا 10 الکترون‌ولت رسم شده است سطح فرمی بر روی انرژی صفر قرار دارد که با نقطه‌چین در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۳ درمی‌یابیم که اتم اکسیژن دارای بیش‌ترین سهم در نوار ظرفیت می‌باشند و اوربیتال $3d$ اتم Ba و Zr منشأ ایجاد قله‌های ناحیه‌های بالای نوار رسانش است. در اتم اکسیژن اوربیتال p در حال پر شدن است و همان‌گونه که در شکل ۳ می‌بینید سهم اوربیتال $2p$ اتم اکسیژن از سایر اوربیتال‌ها بیش‌تر است. در حالی که برای دو عنصر Ba و Zr در سهم اوربیتال d بیش‌تر از سایر اوربیتال‌ها می‌باشد و اولین گذارهای الکترونی به اوربیتال‌های d اتم‌های یاد شده انجام می‌شود.

ویژگی‌های اپتیکی

ویژگی‌های اپتیکی مواد زمینه‌ای مناسب برای مطالعه‌ی ساختار نواری، برانگیختگی‌ها و نوسان‌های شبکه در اختیار ما



شکل ۴- سهم حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک ترکیب $BaZrO_3$.

نقطه‌ی اصلی موجود در نمودار سهم موهومی در شکل ۴ با نام‌های E_0 , E_1 , E_2 , E_3 و E_4 نشان داده شده است. E_0 انرژی لازم برای عبور از گاف را نشان می‌دهد که بیان‌گر گاف اپتیکی بلور است و سه نقطه‌ی E_1 , E_2 و E_3 نیز به ترتیب انرژی مورد نیاز برای گذارهای احتمالی بعدی را نشان می‌دهد و پیش‌بینی می‌شود که $E_1=5.60$, $E_2=6.70$ و $E_3=7.66$ الکترون‌ولت به ترتیب انرژی‌های لازم برای گذار در راستاهای $W-L$, Γ و K می‌باشد و با نتیجه‌های به دست آمده از ساختار نواری مطابقت دارد.

ضریب شکست

ضریب شکست پارامتر فیزیکی مهمی است که وابسته به اثر متقابل میکروسکوپی اتمی می‌باشد. ضریب شکست را بر اساس تابع دی الکتریک می‌توان به شکل معادله‌ی (۴) تعریف نمود:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\epsilon(\omega) + \text{Re} \epsilon(\omega)}{2}} \quad (4)$$

بامحاسبه‌ی سهم حقیقی تابع دی الکتریک در انرژی صفر می‌توان به ضریب شکست استاتیک سامانه دست یافت که در معادله‌ی (۵) بیان شده است [۳۱]:

$$n_0(\omega) = \sqrt{\epsilon_1(\omega)} \quad (5)$$

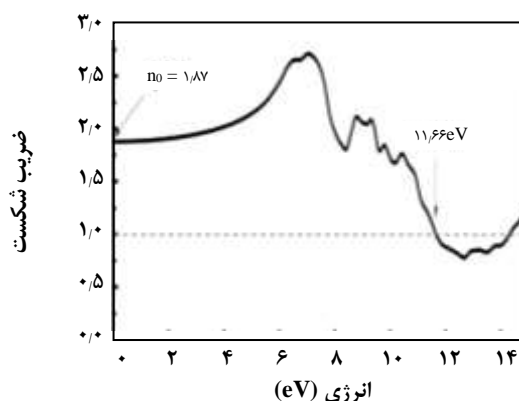
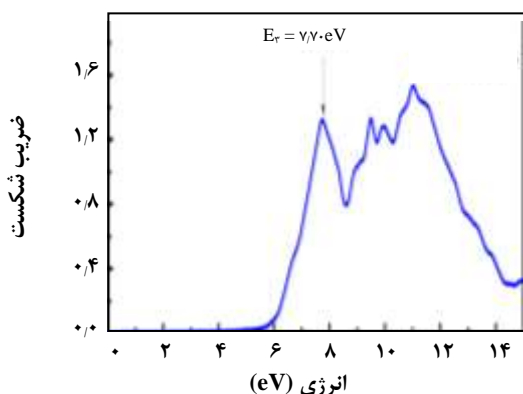
مقدار ضریب شکست استاتیک بر طبق شکل ۵ الف برابر با مقدار $1/87$ می‌باشد که در بخش حقیقی تابع دی الکتریک نیز آورده شده است. با افزایش انرژی فوتون فرودی، ضریب شکست نخست تا انرژی در بازه‌ی گاف دارای تغییرهای بسیار محدود است اما پس از بازه‌ی گاف با توجه به این که گذار الکترون‌ها

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{(\omega'^2 - \omega^2)} \quad (3)$$

سهم حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک در شکل ۴ نشان داده شده است

ریشه‌ی $\epsilon_1(\omega)$ یا به بیان دیگر مقدار انرژی که به ازای آن کمیت $\epsilon_1(\omega)$ صفر می‌شود دارای مفهوم فیزیکی می‌باشد و در واقع شرط لازم برای پلاسمون‌های حجمی در ماده هستند ولی شرط کافی برای آن‌ها، وجود اتلاف انرژی است. در بخش مربوط به اتلاف انرژی در این مورد توضیح‌های پیش‌تری ارائه خواهیم داد. همچنین در ناحیه‌ای که $\epsilon_1(\omega)$ منفی است، امواج منتشر نمی‌شوند و فرایندهای جذب و اتلاف صورت می‌گیرد. با توجه به شکل ۴ با بررسی $\epsilon_1(\omega)$ که با استفاده از تقریب $GGAmBJ+U$ محاسبه شده است، دیده می‌شود که در انرژی 10.95 الکترون‌ولت سهم حقیقی تابع دی الکتریک صفر می‌شود و می‌تواند یکی از انرژی‌های لازم برای پلاسمون حجمی باشد و به ازای موج الکترومغناطیس با انرژی بیشتر از 10.95 الکترون‌ولت موج ترکیب انتشار نمی‌یابد اما با افزایش انرژی موج فرودی به ازای فوتون‌هایی با انرژی بزرگ‌تر از 12.77 الکترون‌ولت دوباره موج قادر به انتشار در ترکیب است.

در شکل ۴ سهم موهومی نشان داده شده است که سهم موهومی تا پیش از انرژی $5/30$ eV دارای تغییراتی آرام است که ناشی از جذب فوتون‌های کم انرژی است که منجر به گذارهای درون‌نواری می‌شوند اما بعد از انرژی $5/30$ الکترون‌ولت سهم موهومی به صورت ناگهانی افزایش می‌یابد که این امر بیانگر جذبی است که به دنبال آن گذارهای میان‌نواری رخ می‌دهد. چهار



شکل ۵ - نمودار الف: $n(\omega)$ ب: $k(\omega)$ ترکیب $BaZrO_3$ با استفاده از تقریب $GGAmBJ+U$.

ضرب خاموشی هم راه است. تا سرانجام پس از انجام گذارهای اولیه تا انرژی ۷/۶۶ الکترون‌ولت، ضرب خاموشی کاهش می‌یابد

افت انرژی

طیف اتلاف انرژی می‌تواند ناشی از تحرک الکترون‌های تک انرژی در جامد و یا از تحریک دسته‌جمعی الکترون‌های ظرفیت باشد و با معادله‌ی (۷) داده می‌شود:

$$L(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (7)$$

قله‌ی اصلی در نمودار افت، همان قله‌ی پلاسمونی است و ترکیب در فرکانس‌های بالاتر از آن به‌صورت شفاف رفتار می‌کند. ممکن است چندین قله برای یک ماده وجود داشته باشد. در این ترکیب اولین قله‌ی تابع اتلاف در انرژی ۱۰/۹۵ الکترون‌ولت و دومین قله در انرژی ۲۰/۵۳ الکترون‌ولت رخ می‌دهد و ترکیب در برابر تابش موج الکترومغناطیس با انرژی بیش‌تر از ۱۰/۹۵ و کم‌تر از ۱۲/۷۷ الکترون‌ولت به‌صورت شفاف رفتار می‌کند. در قله‌ی پلاسمونی یعنی در انرژی ۱۰/۹۵ و ۲۰/۵۳ الکترون‌ولت، شدت انتقال بین نواری کم‌ترین مقدار خود را دارد و به‌ویژه به‌ازای فوتون‌هایی با انرژی ۲۰/۵۳ الکترون‌ولت بیش‌ترین جذب رخ می‌دهد که تطابق این نتیجه با نتیجه‌های به‌دست‌آمده از نمودار جذب و بازتابندگی در شکل ۶ به‌صورت خط‌چین نشان داده شده است.

ضرب جذب

جذب وابسته به انتقال الکترون بین حالت‌ها یا اشغال شده و اشغال نشده می‌باشد و رابطه‌ی آن به شکل معادله‌ی (۸) است [۳۳]:

به نوار رسانش آغاز می‌شود سرعت نور در ترکیب کاهش می‌یابد و به دنبال آن ضرب شکست ترکیب افزایش می‌یابد. با انجام گذارهای اولیه که انرژی آن‌ها هم در ساختار نواری و هم در سهم موهومی تابع دی‌الکتریک نشان داده شد الکترون‌هایی که در لبه‌ی بالایی نوار ظرفیت قرار دارند گذار انجام می‌دهند و الکترون‌های بعدی که جای‌گزیدگی بیش‌تری در اتم دارند به انرژی‌های بالاتری برای گذار احتمالی خود نیاز دارند در نتیجه میزان گذار الکترون‌ها کاهش یافته و سرعت نور در ترکیب افزایش می‌یابد و به دنبال آن ضرب شکست روند نزولی در پیش می‌گیرد تا این‌که در انرژی ۱۱/۶۶ الکترون‌ولت سرعت نور در بلور با سرعت آن در خلأ برابری می‌کند.

ضرب خاموشی

ضرب خاموشی برای یک ماده نیز سنجشی از میزان جذب پرتو الکترومغناطیسی توسط آن ماده است. رابطه‌ی ضرب خاموشی همانند با ضرب شکست و به شکل معادله‌ی (۶) می‌باشد [۳۲]:

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon(\omega)| - \text{Re}\epsilon(\omega)}{2}} \quad (6)$$

اگر ضرب خاموشی در یک بلور پایین باشد موج الکترومغناطیس به‌آسانی از آن عبور می‌کند در نتیجه همان‌گونه که در شکل ۵ ب نشان داده شده است تا انرژی‌هایی در بازه‌ی گاف نواری که هنوز گذار الکترون‌ها آغاز نشده است موج الکترومغناطیسی قادر به عبور آسان‌تر از درون ترکیب است اما به افزایش انرژی فوتون‌های فرودی رفته‌رفته گذار آغاز می‌شود و عبور موج به‌سادگی قبل از آن نخواهد بود که این امر با افزایش

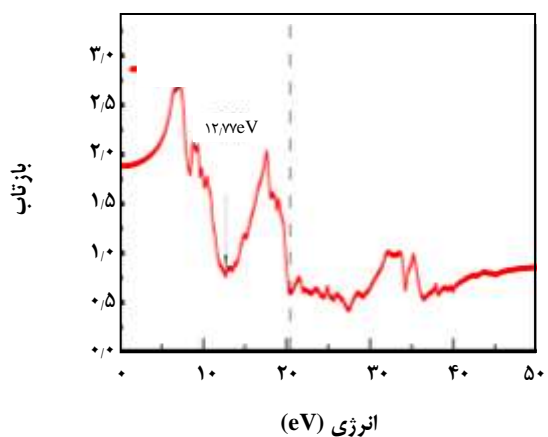
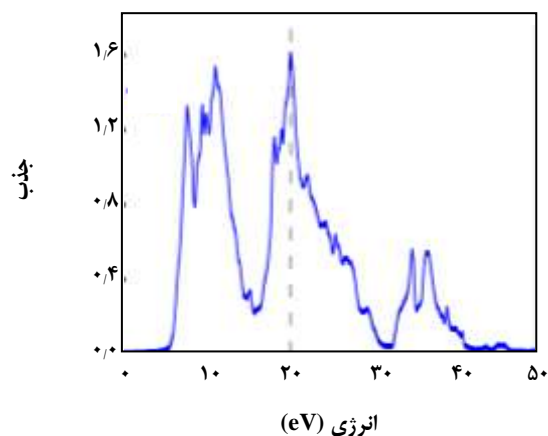
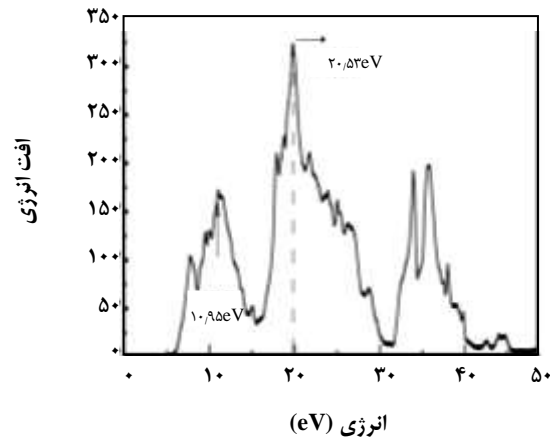
$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\frac{(\epsilon_1''(\omega) + \epsilon_2''(\omega))^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1'(\omega)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

در فرایند جذب الکترون‌ها با جذب انرژی از نوار ظرفیت به نوار رسانش گذار انجام می‌دهند به همین دلیل قله‌های نمودار جذب و سهم موهومی تابع دی‌الکتریک دارای همخوانی مناسبی هستند به‌عنوان مثال یکی از انرژی‌هایی که بیش‌ترین جذب برای ترکیب در آن رخ می‌دهد انرژی ۷/۶۶ الکترون‌ولت است که همان‌گونه که در نتیجه‌های ساختار نواری نیز ذکر شد انرژی لازم برای گذار در راستای K می‌باشد. اما بیش‌ترین مقدار جذب در انرژی ۲۰/۵۳ الکترون‌ولت رخ می‌دهد.

یکی دیگر از پارامترهای مهم اپتیکی ضریب انعکاس R است که انرژی انعکاس یافته از قسمت فصل مشترک جامد را توصیف می‌کند و با معادله‌ی (۹) که بخشی از آن بیانگر ضریب شکست است محاسبه می‌شود:

$$R(\omega) = \frac{\left| \frac{(\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega))^{\frac{1}{2}} - 1}{(\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega))^{\frac{1}{2}} + 1} \right|^2}{\left| \frac{(\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega))^{\frac{1}{2}} - 1}{(\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega))^{\frac{1}{2}} + 1} \right|^2} \quad (9)$$

ضریب انعکاس وابسته به انرژی فوتون فرودی است. کمینه‌ی نمودار بازتابندگی بیانگر بیش‌ترین مقدار جذب است. بر همین اساس با توجه به شکل ۶، یکی از تأثیرگذارترین کمینه‌های نمودار بازتابندگی در انرژی ۱۲/۷۷ الکترون‌ولت رخ می‌دهد بنابراین در این انرژی خاص جذب بیشینه‌ای خواهد داشت. این مقدار انرژی بر طبق نتیجه‌های به دست آمده از سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک، برابر با میزان انرژی فوتون‌های فرودی است که به ازای آن دوباره موج الکترومغناطیسی در ترکیب انتشار می‌یابد و با بیش‌ترین میزان جذب روبه‌رو می‌شود. اما به ازای فوتون‌هایی با انرژی ۲۰/۵۳ الکترون‌ولت، ترکیب به کم‌ترین میزان بازتابندگی و در نتیجه بیش‌ترین مقدار جذب خود دست می‌یابد که تطابق این نتیجه‌ها در شکل ۶ به‌صورت خط‌چین نشان داده شده است. در سال‌های اخیر نیز پژوهش‌هایی در زمینه بررسی ویژگی‌های اپتیکی ترکیب BaZrO₃ انجام گرفت است که می‌توان به مقاله پریدا و همکاران [۳۴] اشاره نمود اما در نتیجه پژوهش‌های این گروه نیز گاف اپتیکی مقدار ۳/۵۵ الکترون‌ولت به دست آمد که با نتیجه‌های تجربی هم‌خوانی مناسبی ندارد و بهترین نتیجه برای گاف اپتیکی متعلق به تلاش خناتا و همکاران [۳۵] است که مقدار



شکل ۶ - نمودار الف: تابع اتلاف Eloss. ب: جذب Absorp. ج: بازتابندگی R.

نواری $5/3 \text{ eV}$ در گروه ترکیب‌های عایق دسته‌بندی می‌شود و اوربیتال p اتم O دارای بیش‌ترین سهم در نوار ظرفیت می‌باشند و اوربیتال 3d اتم Ba و Zr منشأ ایجاد قله‌های نواحی بالای نوار رسانش است. گاف نواری و گاف اپتیکی محاسبه شده برای این ترکیب در تطابق با هم قرار دارند و بیش‌ترین مقدار جذب و کم‌ترین مقدار بازتاب برای آن به ازای فوتون‌هایی با انرژی $20/53$ الکترون‌ولت رخ می‌دهد که این انرژی یکی از قله‌های پلاسמוنی ترکیب $BaZrO_3$ می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۱۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۳

گاف اپتیکی را $4/55$ الکترون‌ولت به دست آوردند. در نتیجه می‌توان نتیجه گرفت که در میان پژوهش‌هایی که تا کنون انجام شده ما به بهترین نتیجه برای ویژگی‌های الکترونی و اپتیکی دست یافتیم.

نتیجه‌گیری

در این مقاله ساختار نوارهای انرژی $BaZrO_3$ با استفاده از روش FP-LAPW انجام گرفت. محاسبه‌ها با تقریب‌های PBE، GGAmBJ+U و GGAmBJ، GGA+U، GGA-WC، PBEsol انجام گرفت نتیجه‌های به‌دست آمده با تقریب GGAmBJ+U سازگاری بهتری با نتیجه‌های تجربی دارد. این ترکیب با گاف

مراجع

- [1] Ashcroft N.W., Mermin N.D., "Solid State Physics: Advances in Research and Applications", Holt, Rinehart and Winston, New York, 45 (1976).
- [2] Lebedev AI., Sluchinskaya IA., Structural Instability in $BaZrO_3$ Crystals: Calculations and Experiment, *Physics of the Solid State*, **55**(9): 1941-1945 (2013).
- [3] Borja-Urby R., Diaz-Torres L. A., Salas P., Vega-Gonzalez M., Angeles-Chavez C., Blue and Red Emission in Wide Band Gap $BaZrO_3:Yb^{3+},Tm^{3+}$, *Materials Science and Engineering B*, **174**(1-3): 169-173 (2010).
- [4] Björketun M., Sundell P., Wahnström G., Effect of Acceptor Dopants on the Proton Mobility in $BaZrO_3$: A Density Functional Investigation, *Physical Review B*, **76**(5): 054307 (2007).
- [5] Islam M. S., Slater P. R., Tolchard J. R., Dinges T., Doping and Defect Association in $AZrO_3$ (A= Ca, Ba) and $LaMO_3$ (M = Sc, Ga) Perovskite-Type Ionic Conductors, *Dalton transactions*, (19): 3061-3066 (2004).
- [6] Kuwabara A., Toyoura K., Koyama Y., Fisher C.A.J., Oba F., Matsunaga K., Moriwake H., Tanaka I., First Principles Calculations of Point Defects in Acceptor-Doped $BaZrO_3$. *Solid State Ionics*, **176**(11–12): 1091–1096 (2005).
- [7] Jacob K.T., Waseda Y., Potentiometric Determination of the Gibbs Energies of Formation of $SrZrO$ and $BaZrO$, *Metallurgical and Materials Transactions B*, **26**(4): 775-781 (1995).
- [8] Bennett W. J., Grinberg I., Rappe A.M., Effect of Symmetry Lowering on the Dielectric Response of $BaZrO_3$, *Physical Review B*, **73**(18): 180102 (2006).
- [9] Sundell P.G., Björketun M.E., Wahnström G., Thermodynamics of Doping and Vacancy Formation in $BaZrO_3$ Perovskite Oxide from Density Functional Calculations, *Physical Review B*, **73**(10): 104112 (2006).

- [10] Ho J., Heifets E., Merinov B., [Ab Initio Simulation of the BaZrO₃\(001\) Surface Structure](#), *Surface Science*, **601**(2): 490-497 (2007).
- [11] Parida S., Rout S. K., Cavalcante L. S., Sinha E., Li M.S., Subramanian V., Gupta N., Gupta V.R., Varela J.A., Longo E., [Structural Refinement, Optical and Microwave Dielectric Properties of BaZrO₃](#), *Ceramics International*, **38**(3): 2129-2138 (2012).
- [12] Ghosez Ph., Michenaud J-P, Gonze X., [Dynamical Atomic Charges: The Case of ABO₃ Compounds](#), *Physical Review B*, **58**(10): 6224 (1998).
- [13] Terki R., Feraoun H., Bertrand G., Aourag H., [Full Potential Calculation of Structural, Elastic and Electronic Properties of BaZrO₃ and SrZrO₃](#), *Physica Status Solidi b*, **242**(5): 1054-1062 (2005).
- [14] Levin I., Amos T.G., Bell S.M., Farber L., Vanderah T.A., Roth R.S., Toby B.H., [Phase Equilibria, Crystal Structures and Dielectric Anomaly in the BaZrO₃-CaZrO₃ System](#), *Journal of Solid State Chemistry*, **175**(2): 170-181 (2003).
- [15] Robertson J., [Band Offsets of Wide-Band-Gap Oxides and Implications for Future Electronic Devices](#), *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **18**(3): 1785-1791 (2000).
- [16] Perdew J.P., Wang Y., [Pair-Distribution Function and Its Coupling-Constant Average for the Spin-Polarized Electron Gas](#), *Physical Review B*, **46**(20): 12947 (1992).
- [17] Cottenier S., ["Density Functional Theory and the Family of \(L\) APW-Methods: a Step-by-Step Introduction"](#), Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium (2002).
- [18] Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H, Kvasnicka D., Luitz J., ["Wien2k: An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties"](#), Vienna University of Technology, Austria (2001).
- [19] Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Guido Chiarotti 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**(39): 395502 (2009).
- [20] Hohenberg P., Kohn W., [Inhomogeneous Electron Gas](#), *Physical Review*, **136**(3B): B864 (1964).
- [21] Kohn W., Sham L.J., [Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects](#), *APS*, 140(4A): A1133 (1965).
- [22] Langreth D. C, Perdew J.P., [Theory of Nonuniform Electronic Systems. I. Analysis of the Gradient Approximation and a Generalization that Works](#), *Physical Review B*, **21**(12): 5469 (1980).
- [23] Perdew J.P., Burke K., Wang Y., [Generalized Gradient Approximation for the Exchange-Correlation Hole of a Many-Electron System](#), *Physical Review B*, **54**(23): 533-534 (1996).

- [24] Anisimov V.I., Aryasetiawan F., Lichtenstein A.I., [First-principles Calculations of the Electronic Structure and Spectra of Strongly Correlated Systems: the LDA+ U Method](#), *Journal of Physics: Condensed Matter*, **9**(4): 767 (1999).
- [25] Koller D., Tran F., Blaha P., [Merits and Limits of the Modified Becke-Johnson Exchange Potential](#), *Physical Review B*, **83**(19): 195134 (2011).
- [26] Yamanaka S., Fujikane M., Hamaguchi T., Muta H., Oyama T., Matsuda T., Kobayashi S.I., Kurosaki K., [Thermophysical Properties of \$\text{BaZrO}_3\$ and \$\text{BaCeO}_3\$](#) , *Journal of Alloys and Compounds*, **359**(1): 109-113 (2003).
- [27] Murnaghan F.D. , "The Compressibility of Media under Extreme Pressures", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* (1944).
- [28] King-Smith R.D. , Vanderbilt D., [First-Principles Investigation of Ferroelectricity in Perovskite Compounds](#), *Physical Review B*, **49**(9): 5828 (1994).
- [۲۹] چ، کیتل، آشنایی با فیزیک حالت جامد مترجم: ا، پورقازی مرکز نشر دانشگاهی، چاپ ششم (۱۳۸۵)
- [30] Dresselhaus M., "Optical Properties of Solids", *Proceedings of the International School of Physics*, Academic Press. New York (1966).
- [31] Koch S.W. , "Quantum theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors". New Jersey, U.S.A.: WorldScientific Pub Co Inc(1994).
- [32] Fox A.M. and Fox M., "Optical Properties of Solids", Oxford University Press New York, (2001).
- [33] Ravindran P., Delin A., Ahuja R., Johansson B., Auluck S., Wills J.M., Eriksson O., [Optical Properties of Monoclinic \$\text{SnI}_2\$ from Relativistic First-principles Theory](#), *Physical Review B*, **56**(11): 6851 (1997).
- [34] Parida S., Rout S.K., Cavalcante L.S., Sinha E., Siu Li M., Subramanian V., Gupta N., Gupta V.R., Varela J.A., Longo E., [Structural Refinement, Optical and Microwave Dielectric Properties of \$\text{BaZrO}_3\$](#) , *Ceramics International*, **38**: 2129–2138 (2012).
- [35] Khenata R., Sahnoun M., Baltache H., Rérat M., Rashek A.H., Illes N., Bouhafs B., [First-principle Calculations of Structural, Electronic and Optical Properties of \$\text{BaTiO}_3\$ and \$\text{BaZrO}_3\$ under Hydrostatic Pressure](#), *Solid State Communications*, **136**(2): 120-125 (2005)