

## سهم اتم‌های Sr و Hf در پاسخ پیزوالکتریک $\text{SrHfO}_3$ چهارکنجی

مجید افشاری<sup>1\*</sup>، حسین شاهمیرزایی<sup>2</sup>

<sup>1</sup> گروه علوم پایه، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

<sup>2</sup> دانشگاه مالک اشتر شیراز، شیراز، ایران

دریافت: 1395/12/16 ویرایش نهایی: 1398/02/18 پذیرش: 1398/04/05

### چکیده

در این مقاله با استفاده از محاسبات اصول اولیه، مبتنی بر نظریه اختلالی تابعی چگالی، سهم هر یک از اتم‌های Sr و Hf در خواص پیزوالکتریکی  $\text{SrHfO}_3$  در ساختار چهارکنجی با گروه فضایی P4mm و در حالت پایه مورد بررسی قرار گرفت. ثابت‌های شبکه، بارهای مؤثر بورن، ثابت پیزوالکتریک و سهم اتم‌های Sr و Hf در مقدار قطبش و ثابت پیزوالکتریک کل محاسبه شدند. نتایج نشان می‌دهد که این ترکیب در ساختار مورد نظر خاصیت پیزوالکتریسته دارد و قطبش و پیزوالکتریسته این ترکیب عمدتاً از اتم Hf ناشی می‌شود. اثر تغییر ثابت شبکه C بر قطبش و ثابت پیزوالکتریک نیز بررسی شد. مشخص شد که با افزایش پارامتر شبکه C، قطبش و ثابت پیزوالکتریک افزایش می‌یابد و سهم ناشی از اتم Sr در ثابت پیزوالکتریک به‌ازای  $c=4/5 \text{ \AA}$  به 50 درصد مقدار کل می‌رسد. این تغییرات به پیوند کووالانسی قابل ملاحظه میان اتم‌های Sr و O نسبت داده می‌شود.

**کلیدواژگان:** پیزوالکتریسته، بار مؤثر بورن، نظریه اختلالی تابعی چگالی، ثابت پیزوالکتریک، پیزوالکتریک بدون سرب

### مقدمه

از پیش نمایان شد، به‌طوری که در برخی از کشورها محدودیت‌های جدی برای استفاده از این سرامیک‌ها در نظر گرفتند. بنابراین جایگزینی این مواد با مواد پیزوالکتریک بدون سرب مورد توجه قرار گرفته و تحقیقات بر روی آنها به‌طور جدی انجام می‌گیرد [3]. در سال‌های اخیر مواد پیزوالکتریک بدون سرب مبتنی بر  $\text{BaTiO}_3$  و  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  به‌عنوان گزینه‌های جایگزین مواد پیزوالکتریک مبتنی بر سرب، به‌شدت مورد بررسی قرار گرفته‌اند [4-6]. به‌علت اینکه تغییر عنصر کاتیونی این ترکیبات، ابزار اصلی برای طراحی این مواد است، فهم دقیق از نقش کاتیون‌های مجزا در پاسخ پیزوالکتریکی این مواد، می‌تواند کمک مهمی به طراحی مواد پیزوالکتریک با عملکرد بهتر باشد [7].

مواد پیزوالکتریک که قابلیت تولید ولتاژ در پاسخ به یک تنش مکانیکی را دارند از اهمیت ویژه‌ای در دنیای تکنولوژی امروز برخوردارند [1]. در میان مواد پیزوالکتریک مختلف، سرامیک‌های  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  معروف به (PZT) از جمله مواد پیزوالکتریکی هستند که به‌علت دارا بودن خواص پیزوالکتریکی عالی، در ساخت ابزارهایی مانند مبدل‌های صوتی و حس‌گرها به‌کار می‌روند و سهم عمده بازار این مواد را به‌خود اختصاص داده‌اند [2]. در زمان کشف و توسعه سرامیک‌های PZT مسائل مربوط به محیط زیست در رابطه با این مواد مطرح نبود. اما با گذشت زمان و استفاده روزافزون از این سرامیک‌ها، به‌علت سمی بودن سرب موجود در آنها، خطر آلودگی محیط زیست بیش

\* نویسنده مسئول: m.afshari@cfu.ac.ir

باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.

این مقاله تحت مجوز کپی‌رایت کامنز تخصصی 4.0 بین‌المللی می‌باشد.



برحسب  $\lambda$  حول ساختار تعادلی  $\lambda=0$  بسط داد [10]:

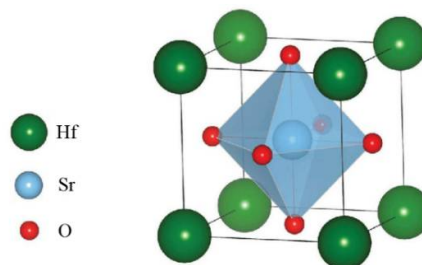
$$F(\lambda) = F(0) + \sum_i \left. \frac{\partial F}{\partial \lambda_i} \right|_0 \lambda_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right|_0 \lambda_i \lambda_j + \dots \quad 1$$

مشتقات متوالی در معادله 1 مستقیماً با کمیت های فیزیکی در ارتباط هستند. مشتقات مرتبه اول به نیروی وارد بر اتم ها ( $\mathbf{F}$ )، تانسور تنش ( $\boldsymbol{\sigma}$ ) و قطبش خودبه خودی ( $\mathbf{P}$ ) ربط دارند. محاسبه نیروها و تنش ها در تمام کدهای مبتنی بر نظریه تابعی چگالی در دسترس است، زیرا برای بهینه سازی ساختارها مورد نیازند. محاسبه قطبش نیز از طریق رهیافت فاز بری در این کدها امکان پذیر است.

مشتقات مرتبه دوم پاسخ خطی جامدات را توصیف می کنند. آن ها با کمیت هایی مانند تانسور دی الکتریک اپتیکی ( $\epsilon^\infty$ )، ثابت های الاستیک ( $\mathbf{C}$ )، بارهای مؤثر بورن ( $\mathbf{Z}^*$ )، تانسور پیزوالکتریک ( $\mathbf{e}$ ) و غیره، رابطه دارند.

بنابراین محاسبه خواص فیزیکی یک سیستم متشکل از الکترون ها و یون ها، مستلزم محاسبه مشتقات مرتبه اول و دوم، و برخی اوقات، مرتبه سوم انرژی کل سیستم نسبت به اختلال های مختلف است. از نقطه نظر عملی محاسبه مشتقات مرتبه اول و دوم با استفاده از روش تفاضل متناهی و یا بهره گیری از نظریه اختلالی تابعی چگالی امکان پذیر است. رهیافت اول از این امتیاز برخوردار است در هر کد محاسباتی تابعی چگالی معمولی موجود است. در رهیافت دوم مشتقات انرژی به صورت خودکار محاسبه شده و نیازی به محاسبات متعدد حالت پایه نیست. بنابراین برای محاسبه توابع

با توجه به اهمیت جستجوی مواد پیزوالکتریک بدون سرب و آگاهی از ساز و کار موجود در آنها، در این پژوهش با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن، ترکیب فرضی بدون سرب  $\text{SrHfO}_3$  در ساختار تتراگونال با گروه نقطه ای  $P4mm$ ، شکل 1، را بررسی می کنیم. این ترکیب در این ساختار به صورت تجربی تولید نشده اما با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن مشخص شده که یک پیزوالکتریک است [8]. قطبش و ثابت پیزوالکتریک را محاسبه کرده و سهم اتم های Sr و Hf در رفتار پیزوالکتریکی این ترکیب را به دست می آوریم و در پایان اثر تغییرات ثابت شبکه در جهت (001) بلورشناسی بر کمیت های ذکر شده را بررسی خواهیم کرد.



شکل 1. طرحواره یاخته واحد چهارگنجی ترکیب  $\text{SrHfO}_3$ .

## مبانی نظری

### مشتقات انرژی و ویژگی های بلور

ویژگی های مختلف مواد با مشتقات انرژی کل  $E$  (یا به صورت عام تر و در حضور میدان های الکتریکی)، مشتقات پتانسیل ترمودینامیکی مربوطه  $F$ ، نسبت به اختلال های مورد نظر رابطه دارند [9]. پتانسیل ترمودینامیکی  $F$  به عوامل مختلفی وابسته است: مکان اتم ها  $\mathbf{R}$ ، کرنش های همگن  $\boldsymbol{\eta}$  و میدان الکتریکی همگن  $\boldsymbol{\epsilon}$ . به منظور سادگی می توان این سه نوع اختلال را در یک تک پارامتر  $\boldsymbol{\lambda} \equiv (\mathbf{R}, \boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\epsilon})$  خلاصه کرد. تابعی انرژی  $F$  را می توان به صورت یک سری توانی

$$C_{jk} = \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_j \partial \eta_k} \right|_{\epsilon} \quad 6$$

در کار حاضر ثابت کرنش پیزوالکتریک را محاسبه و بررسی می‌کنیم.

### بار مؤثر بورن

مفهوم بار مؤثر بورن که با  $Z^*$  نمایش داده می‌شود یک کمیت دینامیکی است که در سال 1993 توسط بورن معرفی شد [12]. این کمیت در واقع یک تانسور است و نقش ویژه‌ای در مطالعه دینامیک بلورهای قطبی دارد. تانسور بار مؤثر بورن  $Z_{\kappa, m\alpha}^*$  اتم  $\kappa$  به صورت ضریب تناسب میان قطبش ماکروسکوپی ایجاد شده در جهت  $m$  و جابه‌جایی اتم  $\kappa$  در جهت  $\alpha$  تعریف می‌شود [13]، یعنی

$$Z_{\kappa, m\alpha} = \Omega_0 \frac{\partial P_m}{\partial r_{\kappa, \alpha}} \quad 7$$

که در آن  $\Omega_0$  حجم یاخته واحد،  $P_m$  بردار قطبش کل در جهت  $m$  و  $r_{\kappa, \alpha}$  مختصات یون  $\kappa$  در جهت  $\alpha$  است. بار مؤثر برحسب مشتق مرتبه دوم انرژی کل از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$Z_{m\alpha} = -\Omega_0 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_m \partial \epsilon_\alpha} \right|_{\eta} \quad 8$$

که در آن  $u_m$  جابه‌جایی یون از مکان تعادلی‌اش است.

### قطبش

قطبش خودبه‌خودی یک بلور فروالکتریک با مشتق مرتبه اول انرژی آن نسبت به میدان الکتریکی در ارتباط است. بنابراین قطبش را می‌توان مستقیماً و از توابع موج حالت پایه به دست آورد. با این حال فرمول‌بندی آن بدیهی نیست.

پاسخ، یک کد اختلالی تابعی چگالی به کد تابعی چگالی معمولی ترجیح داده می‌شود [10].

### ثابت‌های پیزوالکتریک

پاسخ پیزوالکتریک یک ماده را می‌توان با استفاده از ثابت‌های پیزوالکتریک متفاوتی توصیف کرد. این ثابت‌ها بیان‌گر مشتقات مختلف توابع ترمودینامیکی هستند. ثابت تنش پیزوالکتریک  $e$ ، به صورت زیر تعریف می‌شود [11]:

$$e_{\alpha j} = \left. \frac{\partial P_\alpha}{\partial \eta_j} \right|_{\epsilon} = - \left. \frac{\partial \sigma_\alpha}{\partial \epsilon_\alpha} \right|_{\eta} \quad 2$$

در رابطه فوق  $P$ ،  $\sigma$ ،  $\epsilon$  و  $\eta$  به ترتیب قطبش، تنش، میدان الکتریکی و کرنش هستند. این ثابت برحسب مشتقات تابع ترمودینامیکی دستگاه به صورت زیر به دست می‌آید:

$$e_{\alpha j} = - \frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon_\alpha \partial \eta_j} \quad 3$$

ثابت دیگری است که برای توصیف پیزوالکتریسته به کار می‌رود، "ثابت کرنش پیزوالکتریک" است:

$$d_{\alpha j} = \left. \frac{\partial \eta_j}{\partial \epsilon_\alpha} \right|_{\sigma} = \left. \frac{\partial P_\alpha}{\partial \sigma_j} \right|_{\epsilon} \quad 4$$

رابطه میان این دو ثابت پیزوالکتریک به صورت زیر است:

$$d_{\alpha j} = S_{jk}^{(\epsilon)} e_{\alpha k} \quad 5$$

که در آن  $S_{jk}^{(\epsilon)}$  تانسور نرمی است. تانسور نرمی، وارون تانسور الاستیک  $C$  است که برحسب مشتقات انرژی عبارت است از:

توابع موج طوری انتخاب می شوند که شرط پیمانه دوره ای را برآورده کنند، یعنی

$$\mathbf{u}_{n,k}^\beta(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{u}_{n,k+\mathbf{G}}^\beta(\mathbf{r}) \quad 13$$

که  $\mathbf{G}$  یک بردار از شبکه وارون است. انتخاب مستقل نقاط  $k$  در معادله 11 منجر به عناصر ماتریسی خوش تعریفی نمی شود اما انتگرال گیری روی منطقه بریلوئن کمیت خوش تعریفی به دست می دهد که شکل فاز بری نوار  $n$  ام را دارد و توسط زا<sup>1</sup> توضیح داده شده است [18].

با استفاده از فرمول بندی ذکر شده قطبش خودبه خودی یک فروالکترونیک را می توان به صورت تغییر قطبش، هنگامی که بلور از ساختار پارالکترونیک بسیار متقارن به فاز فروالکترونیک گذار می کند، محاسبه کرد. در حال حاضر این روش در اکثر کدهای محاسباتی مبتنی بر نظریه تابعی چگالی در دسترس و قابل استفاده است [20، 19، 16].

### روش محاسبات

برای محاسبه کمیت های مورد نظر از نظریه تابعی چگالی [21، 22] و نظریه احتمالی تابعی چگالی [23، 24] استفاده شده است. همه اتم های دستگاه با استفاده از شبه پتانسیل های نرم پایسته [25] توصیف شده و برای پتانسیل تبادلی-همبستگی، تقریب PBE- و GGA [26] به کار رفته است. انرژی قطع برای بسط توابع موج برحسب امواج تخت 60 هارتری و تعداد نقاط  $k$  در منطقه اول بریلوئن  $6 \times 6 \times 6$  است.

برای بررسی اثر تنش بر پاسخ پیزوالکترونیک کل و سهم اتم های سازنده ترکیب در آن، طول ثابت شبکه در جهت (001) را تغییر داده و بردارهای شبکه عمود بر آن و مکان های اتمی را بهینه کردیم. بهینه سازی

در نظریه پیشرفته قطبش نشان داده می شود که یافتن قطبش یا تغییرات قطبش سیستم های دوره ای نامتناهی با استفاده از چگالی بار دوره ای غیرممکن است. در عوض، تغییرات قطبش بین دو حالت بلوری با جریان قطبش در طی گذار از یک حالت به حالت دیگر در ارتباط است و می توان آن را از طریق فاز بری توابع بلوخ فرمول بندی کرد [14-17].

یک بلور عایق با  $N$  نوار اشغال شده در نظر می گیریم. حالت های بلور  $\beta_1$  و  $\beta_2$  را در نظر می گیریم که از طریق یک گذار آدیباتیک پیوسته در ارتباط هستند. این گذار با متغیر  $\beta$  توصیف می شود (فرض بر این است که طی این گذار سیستم عایق باقی می ماند). تغییرات قطبش که توسط این گذار ایجاد می شود را می توان به صورت زیر بیان کرد [10]:

$$\Delta P = \int_{\beta_1}^{\beta_2} d\beta \frac{\partial P}{\partial \beta} = P(\beta_2) - P(\beta_1) \quad 9$$

قطبش  $P(\beta)$  را می توان به دو سهم الکترونی و یونی تقسیم کرد

$$p(\beta) = P_{\text{ion}}(\beta) + P_{\text{el}}(\beta) \quad 10$$

بخش یونی را می توان به صورت زیر محاسبه کرد:

$$P_{\text{ion}}(\beta) = \frac{e}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{K}}^{\text{cell}} Z_{\mathbf{K}} \mathbf{R}_{\mathbf{K}} \quad 11$$

در رابطه 11  $Z_{\mathbf{K}}$  و  $\mathbf{R}_{\mathbf{K}}$  به ترتیب اعداد اتمی و مکان های اتم  $\mathbf{K}$  هستند،  $e$  بار الکترون و  $\Omega_0$  حجم یاخته اولیه است. قطبش الکترونی به صورت فاز بری نوارهای اشغال شده فرمول بندی می شود [17]

$$P_{\text{el}}(\beta) = -\frac{2ie}{8\pi^3} \sum_{n=1}^N \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} \langle \mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}^\beta | \nabla_{\mathbf{k}} | \mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}^\beta \rangle \quad 12$$

<sup>1</sup> Zak

ثابت  $d_{33}$  برای ترکیبات  $\text{KNbO}_3$  و  $\text{BaTiO}_3$  برحسب  $\text{pC/N}$  به ترتیب برابر است با 43 و 29/8 در حالی که در مرجع [7] این مقادیر به ترتیب 58/81 و 55/6 است. دلیل این موضوع را می‌توان به انرژی قطع به کار رفته در محاسبات این مرجع ربط داد. به طور کلی برای اینکه مقادیر عددی قابل اعتمادی از محاسبات نظریه اختلالی تابعی چگالی برای محاسبه توابع پاسخ حاصل شود، انرژی قطع در محاسبات باید مقدار بزرگی باشد [23]. مقدار به کار رفته در محاسبات مراجع [8] برابر با 520eV است که مقداری نوعی برای محاسبات حالت پایه است. از این رو توافق خوبی میان مقادیر ثابت شبکه حالت پایه مشاهده می‌شود اما میان مقادیر ثابت پیزوالکتریک، به عنوان یک تابع پاسخ، اختلاف وجود دارد. با وجود این، محاسبات به لحاظ کیفی پیش‌بینی کننده خاصیت پیزوالکتریسته در این ترکیب هستند.

جدول 1. ثابت شبکه (Å)، بار مؤثر بورن (e)، قطبش ( $\text{C/m}^2$ ) و ثابت پیزوالکتریک ( $\text{pC/N}$ ) در ترکیب  $\text{SrHfO}_3$

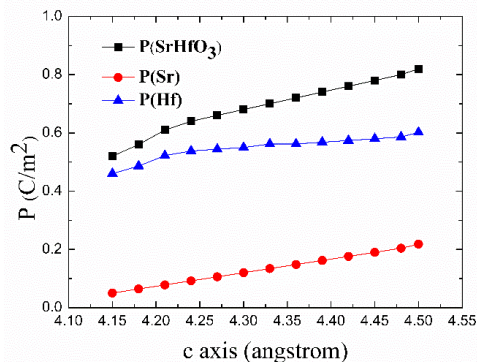
	کار حاضر	[29]	[28]	[8]
a	4,12	4,044	4,1821	4,139
c	4,15	4,109	4,2978	4,150
$Z_{33}^*(\text{Sr})$	2,55			
$Z_{33}^*(\text{Hf})$	6,57			
P	0,52			
P(Sr)	0,05			
P(Hf)	0,45			
$d_{33}$	25,38			36,95
$d_{33}(\text{Sr})$	2,87			
$d_{33}(\text{Hf})$	22,48			

مجموع مقادیر مربوط به سهم اتم‌های Sr و Hf در قطبش و ثابت پیزوالکتریک در توافق با مقدار کل محاسبه شده از روش‌های استاندارد است.

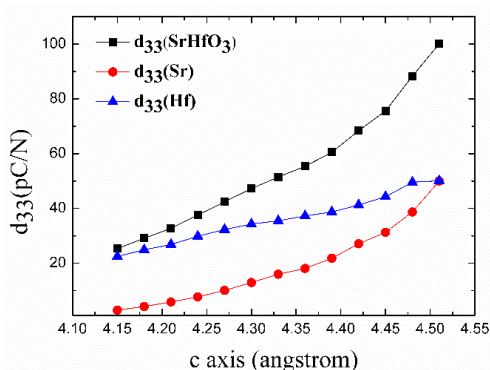
ساختاری تا زمانی صورت گرفت که نیروی وارد بر اتم‌ها و مؤلفه‌های  $\sigma_{11}$  و  $\sigma_{22}$  تانسور تنش به ترتیب کوچک‌تر از  $5\text{meV}/\text{\AA}$  و  $0/01\text{GPa}$  باشند [27]. برای به دست آوردن سهم اتم‌ها در ثابت پیزوالکتریک  $d_{33}$  ابتدا سهم هر یک از آنها در قطبش کل را با استفاده از رابطه  $P(X) = Z_{33}^*(X) \times D(X)$  حساب کردیم. در این رابطه  $X = \text{Sr}, \text{Hf}$ ،  $Z_{33}^*(X)$  بار مؤثر بورن و  $D(X)$  مقدار جابه‌جایی اتم مورد نظر از مرکز قفسه اکسیژنی است که آن را در بر گرفته است. سپس سهم اتم‌ها در پاسخ پیزوالکتریکی از رابطه  $d_{33}(X) = dP(X)/d\sigma_3$  که در آن  $\sigma_3$  تنش در راستای محور Z است، به دست می‌آید. با توجه به اینکه سهم اتم‌های مختلف در قطبش و ثابت پیزوالکتریک از بارهای مؤثر و جابه‌جایی‌های اتم‌ها از همسایه‌های اکسیژن مربوطه به دست می‌آید، بنابراین سهم اتم اکسیژن در کمیت‌های مربوطه حساب شده است [27]. تمام محاسبات با استفاده از کد محاسباتی abinit [19] انجام شده است.

## بحث و نتیجه‌گیری

مقادیر محاسبه شده برای ثابت‌های شبکه، بارهای مؤثر بورن، قطبش، ثابت پیزوالکتریک  $d_{33}$  و سهم اتم‌های Sr و Hf در قطبش و پاسخ پیزوالکتریکی این ترکیب، در جدول 1 فهرست شده است. به منظور مقایسه، مقادیر محاسباتی موجود نیز در این جدول ذکر شده‌اند [29، 28، 8]. توافق خوبی میان مقادیر ثابت‌های شبکه کار حاضر و کارهای دیگران مشاهده می‌شود اما برای ثابت پیزوالکتریک این گونه نیست. مقایسه میان مقادیر محاسباتی توابع پاسخ، شامل ثابت‌های الاستیک و پیزوالکتریک، در مرجع [8] و داده‌های موجود در مقاله‌ها نشان می‌دهد که عمدتاً اختلاف قابل ملاحظه‌ای میان آنها وجود دارد. به عنوان مثال مقدار محاسباتی



شکل 2. قطبش کل و سهم اتم های Sr و Hf در قطبش کل برحسب پارامتر شبکه c.



شکل 3. ثابت پیزوالکتریک کل و سهم اتم های Sr و Hf در ثابت پیزوالکتریک کل برحسب پارامتر شبکه c.

رفتار کلی ترکیبات  $\text{PbTiO}_3$ ،  $\text{BaTiO}_3$  و  $\text{KNbO}_3$  با افزایش ثابت شبکه c نیز به همین صورت، یعنی افزایش قطبش و ثابت پیزوالکتریک کل، گزارش شده است [7]. در ترکیب  $\text{PbTiO}_3$  سهم اتم های Pb و Ti در مقدار قطبش و ثابت پیزوالکتریک، به ازای تمام مقادیر c یکسان است و در  $\text{KNbO}_3$  سهم اتم K با تغییرات c به آرامی افزایش می یابد. اما رفتار ترکیب  $\text{BaTiO}_3$  شبیه رفتاری است که ما برای ترکیب  $\text{SrHfO}_3$  به دست آوردیم. سهم اتم Ba در قطبش و پاسخ پیزوالکتریک حالت پایه اندک است اما با افزایش ثابت شبکه به سرعت افزایش می یابد. این رفتار به افزایش ماهیت کووالانسی پیوند بین اتم Ba و اتم های اکسیژن همسایه نسبت داده می شود.

اتم Hf بیشترین سهم در قطبش سیستم را دارد. مقدار بار مؤثر بورن اتم Hf از مقدار معمولی یونی آن، تقریباً 1/6 برابر بزرگ تر است که نشان دهنده هیبریدشدگی قوی میان اربیتال 5d اتم Hf با اربیتال 2p اتم اکسیژن است [27,30]. در اثر همین هیبریدشدگی قوی است که قسمت عمده قطبش ترکیب از اتم Hf ناشی می شود. از سویی دیگر سهم اندک اتم Sr نشان می دهد که پیوند این اتم با اتم اکسیژن عمدتاً ماهیت یونی دارد [7].

نتایج مربوط به تعیین سهم اتم های Sr و Hf در ثابت پیزوالکتریک  $d_{33}$ ، مشابه با نتایج مربوط به قطبش است. سهم اتم Hf در پاسخ پیزوالکتریک این ترکیب بسیار بزرگ تر از سهم اتم Sr است. برهم کنش یونی میان اتم های O و Sr پاسخ پیزوالکتریکی اتم Sr را به شدت کاهش می دهد [7].

در شکل های 2 و 3 تغییرات قطبش کل، ثابت پیزوالکتریک و سهم اتم های مختلف در هر یک از آنها برحسب تغییرات ثابت شبکه c نشان داده شده است. در نمودار شکل 2 دیده می شود که با افزایش ثابت شبکه c قطبش کل ترکیب افزایش یافته و سهم اتم Sr در قطبش کل ترکیب نیز بیشتر می شود. در پایه این سهم 9/6% است در حالی که به ازای ثابت شبکه  $c=4/5\text{\AA}$  سهم اتم Sr در قطبش کل به حدود 24% می رسد. وضعیت در مورد پاسخ پیزوالکتریکی اتم Sr نیز به همین ترتیب و حتی چشم گیرتر است. با افزایش c مقدار  $d_{33}(\text{Sr})$  افزایش می یابد و در  $c=4/5\text{\AA}$  به 50% مقدار کل می رسد. داده های محاسباتی (تا جایی که می دانیم) برای مقایسه این نتایج وجود ندارد. به همین دلیل نتایج مربوط به ترکیباتی با ساختار مشابه را در نظر می گیریم.

[4] D. Fu, M. Itoh, S.-y. Koshihara, Crystal growth and piezoelectricity of  $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$  solid solution, *Applied Physics Letters* **93** (2008) 012904.

[5] W. Liu, X. Ren, Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics, *Physical Review Letters* **103** (2009) 257602.

[6] Y. Guo, K.-i. Kakimoto, H. Ohsato, Phase transitional behavior and piezoelectric properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNb}_3$  ceramics, *Applied physics letters* **85** (2004) 4121-4123.

[7] J. Shi, I. Grinberg, X. Wang, A.M. Rappe, Atomic sublattice decomposition of piezoelectric response in tetragonal  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , and  $\text{KNbO}_3$ , *Physical Review B* **89** (2014) 094105.

[8] M. De Jong, W. Chen, H. Geerlings, M. Asta, K.A. Persson, A database to enable discovery and design of piezoelectric materials, *Scientific data* **2** (2015) 150053.

[9] R. Nunes, X. Gonze, Berry-phase treatment of the homogeneous electric field perturbation in insulators, *Physical Review B* **63** (2001) 155107.

[10] K.M. Rabe, P. Ghosez, First-principles studies of ferroelectric oxides, *Physics of Ferroelectrics* **105** (2007) 117-174.

[11] X. Wu, D. Vanderbilt, D. Hamann, Systematic treatment of displacements, strains, and electric fields in density-functional perturbation theory, *Physical Review B* **72** (2005) 035105.

[12] M. Born, K. Huang, Dynamical theory of crystal lattices, *Clarendon press*, (1954).

[13] P. Ghosez, J.-P. Michenaud, X. Gonze, Dynamical atomic charges: The case of  $\text{ABO}_3$  compounds, *Physical Review B* **58** (1998) 6224.

[14] R. King-Smith, D. Vanderbilt, Theory of polarization of crystalline solids, *Physical Review B* **47** (1993) 1651.

[15] R. Resta, Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach, *Reviews of Modern Physics* **66** (1994) 899.

[16] R. Resta, M. Posternak, A. Baldereschi, Towards a quantum theory of polarization in

با رشد این ترکیب بر روی بستری با ثابت شبکه a کوچک‌تر از ثابت شبکه a ترکیب  $\text{SrHfO}_3$  می‌توان این تنش را در ترکیب ایجاد کرده و به پیزوالکتریسته بیشتر دست یافت.

### نتیجه گیری

در این پژوهش قطبش و ثابت پیزوالکتریک ترکیب  $\text{SrHfO}_3$  در ساختار چهارکنجی و تغییرات هر یک به صورت تابعی از پارامتر شبکه c را محاسبه کردیم. سهم اتم‌های Sr و Hf در قطبش و ثابت پیزوالکتریک و تغییرات آنها بر حسب تغییرات ثابت شبکه نیز محاسبه شد. نتایج نشان می‌دهد که این ترکیب در ساختار مورد نظر و در حالت پایه دارای قطبش خودبه‌خودی است و خاصیت پیزوالکتریسته دارد. سهم اتم Hf در قطبش و پیزوالکتریسته ترکیب، سهم غالب است که ناشی از هیبریدشدگی قوی میان اربیتال 5d اتم Hf و 2p اتم O می‌باشد. کیفیت پیزوالکتریسته این ترکیب با افزایش ثابت شبکه c بهبود می‌یابد و سهم اتم Sr در ثابت پیزوالکتریک کل، در اثر پیوند کووالانسی با اتم‌های اکسیژن همسایه، به 50% می‌رسد. این نتایج می‌تواند محرکی جهت تلاش برای تولید این ترکیب یا آلیاژی با آن و بهبود کیفیت پیزوالکتریسته آن با رشد بر روی بستری با ثابت شبکه کوچک‌تر از مقدار تعادلی در آزمایشگاه باشد.

### مرجع‌ها

[1] H. Li, Z.D. Deng, T.J. Carlson, Piezoelectric materials used in underwater acoustic transducers, *Sensor Letters* **10** (2012) 679-697.

[2] B. Jaffe, R. Roth, S. Marzullo, Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics, *Journal of Applied Physics* **25** (1954) 809-810.

[3] P. Panda, B. Sahoo, PZT to lead free piezo ceramics: a review, *Ferroelectrics* **474** (2015) 128-143.

- phases, *Physica B: Condensed Matter* **405** (2010) 3862-3868.
- [29] R. Vali, Structural phases of SrHfO<sub>3</sub>, *Solid state communications* **148** (2008) 29-31.
- [30] M. Posternak, R. Resta, A. Baldereschi, Role of covalent bonding in the polarization of perovskite oxides: the case of KNbO<sub>3</sub>, *Physical Review B* **50** (1994) 8911.
- ferroelectrics: The case of KNbO<sub>3</sub>, *Physical Review Letters* **70** (1993) 1010.
- [17] D. Vanderbilt, R. King-Smith, Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge, *Physical Review B* **48** (1993) 4442.
- [18] J. Zak, Berry's phase for energy bands in solids, *Physical Review Letters* **62** (1989) 2747.
- [19] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties, *Computer Physics Communications* **180** (2009) 2582-2615.
- [20] W. Zhong, R. King-Smith, D. Vanderbilt, Giant LO-TO splittings in perovskite ferroelectrics, *Physical Review Letters* **72** (1994) 3618.
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical Review* **136** (1964) B864.
- [22] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review* **140** (1965) A1133.
- [23] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Reviews of Modern Physics* **73** (2001) 515.
- [24] X. Gonze, Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order, *Physical Review A* **52** (1995) 1086.
- [25] D. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Norm-conserving pseudopotentials, *Physical Review Letters* **43** (1979) 1494.
- [26] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters* **77** (1996) 3865.
- [27] Y. Duan, H. Shi, L. Qin, Studies of tetragonal PbTiO<sub>3</sub> subjected to uniaxial stress along the c-axis, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20** (2008) 175210.
- [28] D. Cherrad, D. Maouche, Structural, electronic and optical properties of SrHfO<sub>3</sub> (I4/mcm, Imma, Cmcm, P4/mbm and P4mm)