

## 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)

### چکیده

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

واژه‌های کلیدی: ساختار الکترونی، تیتانات باریم، FP-LAPW، نظریه تابعی چگالی، پارالکترونیک

### ۱. مقدمه

فرو الکترونیکها و مواد وابسته به آن با فرمول شیمیایی  $ABO_3$  از موضوعاتی هستند که به صورت گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. ساختار ایده‌آل آن به صورت 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 نوعاً فلز واسطه است (شکل ۱) [۱، ۲و۳]. کاتیون A، باریم ( $Ba^{+2}$ ) با عدد کوردیناسیون ۱۲ است. این یونها یک زیر ساختار مکعبی تشکیل می‌دهند و در گوشه‌های شبکه مکعبی قرار گرفته‌اند. کاتیون B، تیتانات ( $Ti^{+4}$ ) با عدد کوردیناسیون ۸ در مرکز مکعب است و آنیونهای  $O^{2-}$  در مرکز وجوه مکعب قرار می‌گیرد [۱و۲].

پیوند بین Ba و  $TiO_2$  عمدتاً یونی است و  $TiO_3$  ذاتاً کووالانسی است و به صورت باریم تیتانات یا اکسید باریم

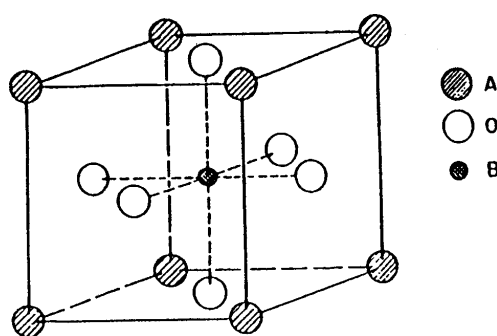
تیتانات معرفی می‌شود و از نظر شیمیایی با درصد خلوص ۹۹/۹۹٪، ۹۹/۹٪، ۹۹/۷٪ و ۹۹٪ قابل دسترسی است. تیتانات باریم ( $BaTiO_3$ ) دارای سه گذار فازی به صورت زیر است

الف) از مکعبی به تتراگونال در دمای ۳۹۳K.

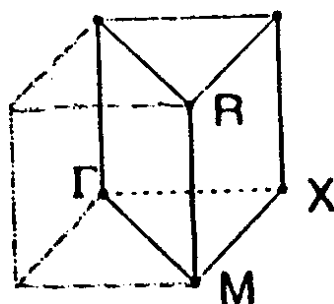
ب) از تتراگونال به اورترومبیک در دمای ۲۷۸K.

ج) از اورترومبیک به رومبوهدرال در دمای ۱۸۳K [۳و۴].

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



(الف)



(ب)

شکل ۱. (الف) سلول واحد، (ب) منطقه بریلوئن باریم تیتانات با ساختار مکعبی پروسکیت.

محاسبات فوق در محدوده نظریه 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 به عنوان پایه انتخاب می شوند.

در این روش برای جدا کردن حالتهای والانس از حالتهای مغزه مینا را انرژی قرار دادیم که برابر با ۶- ریدبرگ مرز جدایی بین الکترونها حالت مغزه از حالت والانس می باشد. حالتهای مغزه دارای رفتار کاملاً نسبیته و حالتهای والانس و شبه مغزه دارای رفتار شبه نسبیته (یعنی از جفت شدگی اسپین - مدار صرف نظر می کنیم) هستند.

دی الکتریک 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، ۵، ۶ 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. اثر 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 از کشف سرامیک اکسید سرب، زیرکونات و تیتانیم (PZT) این ماده در حوزه مواد پیزوالکتریک حاکم بود. تیتانات باریم در حالت سرامیکی عایق است اما با قطبی کردن آن دارای خاصیت پیزوالکتریک می شود [۵، ۸]. مطالعات فراوانی در این زمینه انجام گرفته است که غالباً به صورت تجربی بوده است [۹].

در این مطالعه ساختار الکترونی، چگالی حالتهای کلی و جزئی الکترونی بلور  $\text{BaTiO}_3$  با ساختار پروسکیت مکعبی در فاز پارالکتریک 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  $\text{BaTiO}_3$  در فازهای پارا و فروالکتریک به طور تجربی با استفاده از روشهای مختلفی مطالعه شده است [۱۳، ۱۴، ۱۵ و ۱۶]. فاز پارالکتریک مکعبی است و متعلق به گروه فضایی  $m(3)Pm$  است (شکل ۱). سلول واحد به شکل مکعبی شامل یک ملکول با قرار گرفتن اتم Ba در مکان  $a(0,0,0)$ ، اتم Ti در مرکز  $a(0,0,0)$  و سه اتم اکسیژن در سه مرکز وجوه با مختصات  $a(0,0,0)$  و  $a(0,0,0)$  و  $a(0,0,0)$  است. ثابت شبکه  $V/5Va.u$  است.  $a(0,0,0)$  است [۴، ۹].

محاسبات ساختار الکترونی با استفاده از پتانسیل کامل روش امواج تخت تقویت شده (FP-LAPW) انجام شده است.

روش دیگر لزومی ندارد که  $E_l$  ویژه مقادیر انرژی کوهن - شم باشد، بلکه مقدار ثابتی است که اگر مناسب انتخاب شود به نتایج دقیقی منجر خواهد شد و حجم محاسبات کم می شود. بهرحال انتخاب مناسب  $E_l$  در این روش بسیار مهم است.

تابع موج به صورت زیر نوشته می شود

$$\Psi_k = \sum_{K_n} C_{k_n} \Phi_{k_n} \quad (3)$$

آخرین مرحله محاسبه انرژی الکترون و وردش آن جهت پیدا کردن ضرایب  $C_{k_n}$  می باشد. این انرژی عبارت است از

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (4)$$

که در اینجا پتانسیل کامل را قرار می دهیم و سپس اصل وردشی اعمال می شود و لذا عناصر ماتریس هامیلتونی

به صورت زیر خواهد بود

$$H_{nm} = \langle \psi_n^* | H_{MT} | \psi_m \rangle_{II} + \langle \psi_n^* | H_{ns} | \psi_m \rangle_{II} + \langle \psi_n^* | H | \psi_m \rangle_I \quad (5)$$

در معادله (5) جملات طرف دوم از سمت چپ به راست به ترتیب سهم کروی، غیرکروی و بین جایگاهی را مشخص می کنند. اگر در بسط پتانسیل معادله (1) فقط جملات  $l=m=0$  و  $k_n=0$  را نگه داریم و از دیگر جملات صرف نظر کنیم، همان روش معمولی (LAPW) با پتانسیل مافین - تین خواهد بود [3].

محاسبات این مقاله با استفاده از نرم افزار WIEN2k [17 و 18] انجام شده است و پارامترها  $R_{k_{max}}=7$ ،  $G_{max}=14$ ،  $R_{MT}(Ti)=1/9$  a.u و  $R_{MT}(O)=1/8$  a.u،  $R_{MT}(Ba)=2/2$  a.u انتخاب شده اند.

### ۳. نتایج

**الف) ساختار الکترونی.** ساختار نواری  $BaTiO_3$  در فاز پارا الکتریک به صورت تجربی با روشهای مختلفی مطالعه شده است [3، 4، 9]. در این روش نظری تعداد نقاط  $k$  مورد استفاده در ناحیه اول بریلوئن برابر 400 است و پارامتر همگرایی،  $R_{k_{max}}$ ، برابر 7 انتخاب شده است و همگرایی را بر مبنای انرژی قراردادیم. ساختار نوار الکترونی محاسبه شده در فاز مکعبی برای  $BaTiO_3$  در شکل 2 نشان داده شده است.

روش فوق در واقع تعمیم روش (LAPW) به حالت کلی تری است که در آن پتانسیل وارد بر الکترون را در کلی ترین حالت (بدون آنکه شکل خاصی برای آن فرض کنیم) در نظر می گیریم. با توجه به اینکه پتانسیل نیز همچون تابع موج در حوالی هسته تغییرات زیادی دارد و در فواصل دور از هستهها نسبتاً هموار است لذا آن را درون و بیرون کره مافین-تین به صورت زیر بسط می دهیم.

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{k_n=0}^{k_n=\max} V(\vec{k}_n) e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} & \text{(I)} \\ \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & \text{(II)} \end{cases} \quad (1)$$

که در آن (I) ناحیه بین جایگاهی و (II) ناحیه درون کرهها می باشند.

به این ترتیب پتانسیل در ناحیه بین جایگاهی بسط فوریه داده می شود و در درون کرههای مافین - تین برحسب هارمونیکهای بلوری (Lattice Harmonic) بسط داده شده اند. برای ساختن هارمونیکهای بلوری،  $Y_{lm}$ ، هارمونیکهای کروی و تقارن نقطه ای 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 می باشند

$$\varphi(k_n, \vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} & \text{(I)} \\ \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} [A_{lm}(\vec{k}_n) u_l(r, E_l) + B_{lm}(\vec{k}_n) u_l^0(r, E_l)] Y_{lm}(r) & \text{(II)} \end{cases} \quad (2)$$

که در آن  $u_l(r, E_l)$  جواب منظم در مبدأ معادله شرودینگر شعاعی به ازا انرژی ثابت  $E_l$  در داخل کره مافین - تین است و  $u_l^0(r, E_l) = \left. \frac{\partial u_l(r, E_l)}{\partial E} \right|_{E=E_l}$ ، در روابط (2)،  $\Omega$  حجم سلول و  $k_n$  برداری است مربوط به کل فضای وارون و محدود به ناحیه اول بریلوئن نمی شود.

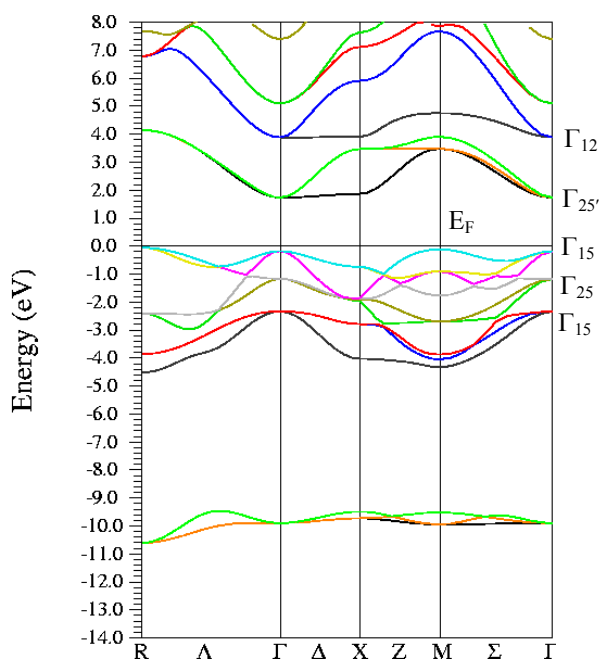
اگر بخواهیم بردار  $k$  را محدود به ناحیه اول بریلوئن انتخاب کنیم آنگاه می نویسیم  $k_n = k + g_n$  که در آن  $g_n$  بردار شبکه وارون و  $k$  برداری در ناحیه اول بریلوئن است. در این

استفاده از روش (TB-LMTO) گاف نواری  $1/2$  eV در نقطه  $\Gamma$  را به دست آورده‌اند. نوارهای والانس محاسبه شده زیر انرژی فرمی سازگاری خوبی با دیگر مطالعات مبتنی بر اصول اولیه دارد [۴، ۲۰]. ساختار الکترونی شکل ۲ با استفاده از ثابت شبکه،  $V/5Va.u$ ، محاسبه شده است. در نمودار چگالی حالتها، مقیاس انرژی صفر نشان دهنده مکان تراز فرمی است. مشارکت  $3d$  تیتان در ماکزیمم نوار والانس صفر است، اما نسبت به انرژی چگالی حالتها الکترونی و توزیع بار پیوندی سریعاً افزایش پیدا می‌کند. بر عکس مشارکت  $2p$  اکسیژن از صفر در مینیمم نوار رسانش نسبت به افزایش انرژی (مشارکت آن در نوار والانس است) افزایش پیدا می‌کند، که این انعکاسی از کووالانسی بین  $3d$  تیتان و  $2p$  اکسیژن است.

ب- چگالی حالتها الکترونی و توزیع بار. توزیع الکترون در طیف انرژی به وسیله چگالی حالتها (DOS) توصیف می‌شود و می‌تواند در آزمایشهای جذب نور (photo emission) اندازه‌گیری شود. طیف (DOS) چگالی حالتها کل از  $BaTiO_3$  در شکل ۳، نشان داده شده است. لبه های نوار رسانش و والانس در نزدیک انرژی فرمی نسبتاً تیز هستند.

چگالی حالتها جزئی (PDOS) از اتمهای Ba، Ti و O در شکل ۴ نشان داده شده است که در آن قله‌های انرژی پایین در حدود  $1eV$  تا  $-1.5eV$  است که سهم عمده مربوط به حالت  $2S$  اکسیژن با بخش کوچکی از اربیتالهای P اکسیژن و P تیتان است. یک چگالی حدود  $1.0 eV$  - عمدتاً نمایش سهم حالتها  $5P$  باریم است که بطور ضعیفی با حالتها S و P اکسیژن هیبرید شده‌اند. حالتها والانس از  $4/7 eV$  - تا بالاتر از انرژی فرمی تحت تاثیر حالتها  $2p$  اکسیژن قرار می‌گیرند و تقریباً با حالتها  $3d$ ، Ti هیبرید می‌شوند. سهم عمده اطراف لبه نوار رسانش از حالتها  $3d$ ، Ti با یک سهم کوچکی از اربیتالهای اکسیژن است.

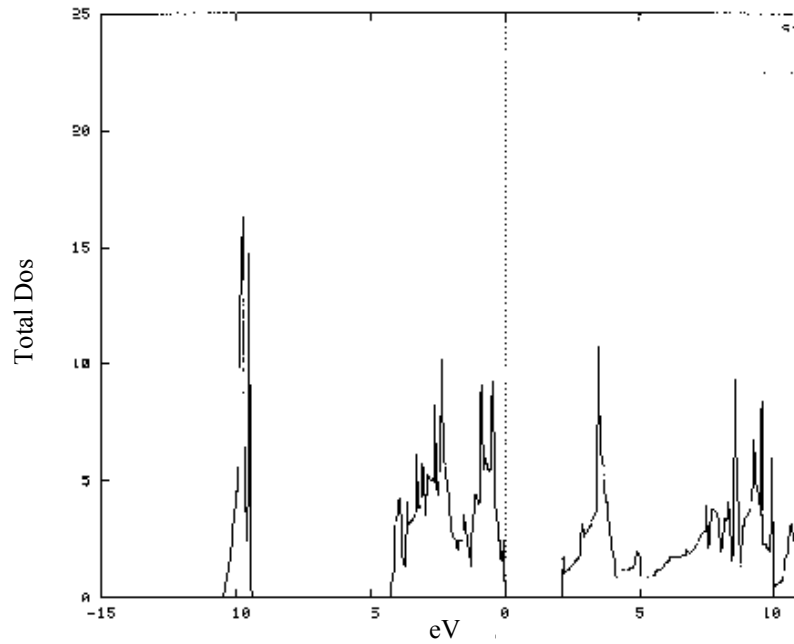
هیبریداسیون مهمی بین حالتها  $3d$  تیتانیم و  $2p$  اکسیژن وجود دارد. این بدان معنا است که پیوندها در این سیستم نمی‌تواند کاملاً یونی باشد و شامل سهم کووالانسی بزرگی است. که این موضوع در شکلها حاصل به خوبی واضح است. چگالی الکترونی در دو صفحه مختلف در شکلهای ۵ و ۶ نشان داده شده است. شکل ۵ چگالی ابر الکترونی را برای فاز مکعبی در صفحه (۱۰۰) نشان می‌دهد. شکل ۶ چگالی بار الکترونی را



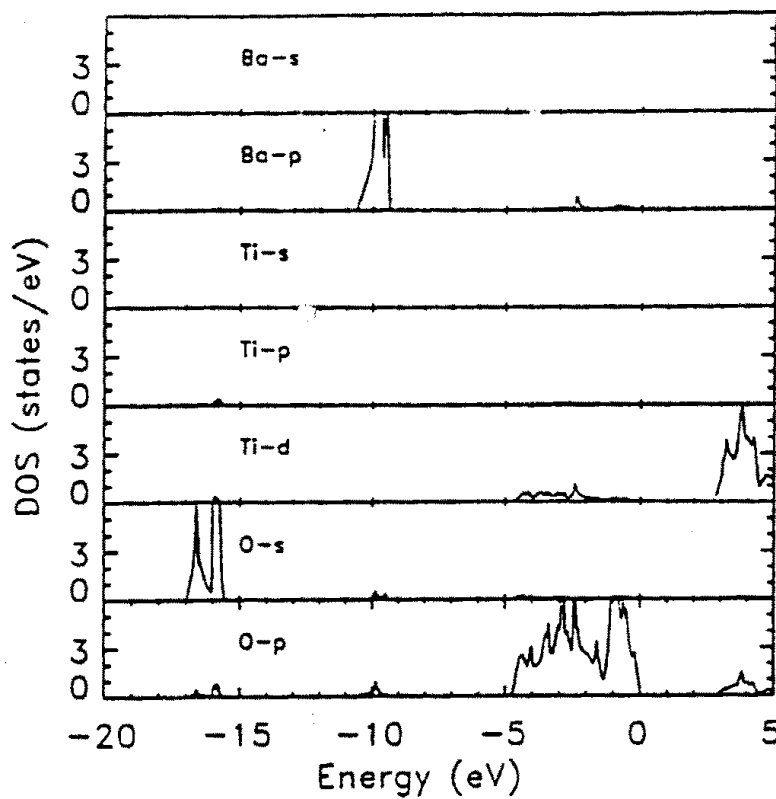
شکل ۲. ساختار نوار انرژی محاسبه شده برای  $BaTiO_3$  مکعبی، انرژی صفر به عنوان قله نوار والانس انتخاب شده است.

مقیاس انرژی بر حسب الکترون-ولت است و مبداء انرژی به طور دلخواه به عنوان ماکزیمم نوار والانس انتخاب شده است. در شکل ۲ پاشندگی بزرگی از نوارها را مشاهده می‌کنیم. نه عدد نوار والانس از اربیتالهای  $2p$  اکسیژن به دست می‌آید که اینها با یک گاف مستقیم  $1/8 eV$  (در نقطه  $\Gamma$ ) از نوار رسانش  $d$  فلز واسطه (Ti) جدا می‌شوند. این گاف کوچکتر از گاف نوار تجربی  $3 eV$  برای  $BaTiO_3$  است [۱۹]. علت این تفاوت ممکن است به خاطر تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) باشد. نه عدد نوار والانس در نقطه  $\Gamma$  دارای ترازهای با تبهگنی سه تایی است ( $\Gamma_{15}$ ،  $\Gamma_{25}$  و  $\Gamma_{12}$ ) که با انرژیهای  $1/2 eV$  ( $\Gamma_{15}-\Gamma_{25}$ ) و  $1/0.9 eV$  ( $\Gamma_{25}-\Gamma_{15}$ ) جدا می‌شوند. این شکافتگیها به وسیله میدان بلوری و بر همکنش الکترواستاتیکی بین اربیتالهای  $2p$  اکسیژن ایجاد می‌شود. در نوار رسانش ترازهای تبهگنی سه گانه ( $\Gamma_{25}$ ) و دوگانه ( $\Gamma_{12}$ ) نشان داده شده است. با حالتها  $t_{2g}$  و  $e_g$  از اربیتالهای  $3d$  و Ti که با انرژی  $2/2 eV$  از همدیگر جدا شده‌اند. یک مقایسه صوری بین این نتایج و مرجع [۲۰] برای  $BaTiO_3$  نشان می‌دهد که گاف نواری به دست آمده با استفاده از روش شبه پتانسیل برابر گاف به دست آمده با روش (FP-LAPW) در نقطه  $\Gamma$  است.

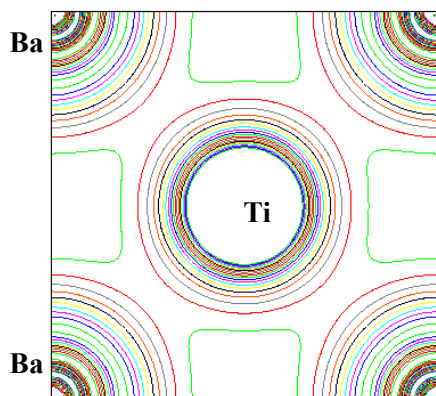
همچنین مقایسه بین این نتایج و مرجع [۱۹] نشان می‌دهد که هیچ اختلاف قابل تشخیصی وجود ندارد جز اینکه آنها با



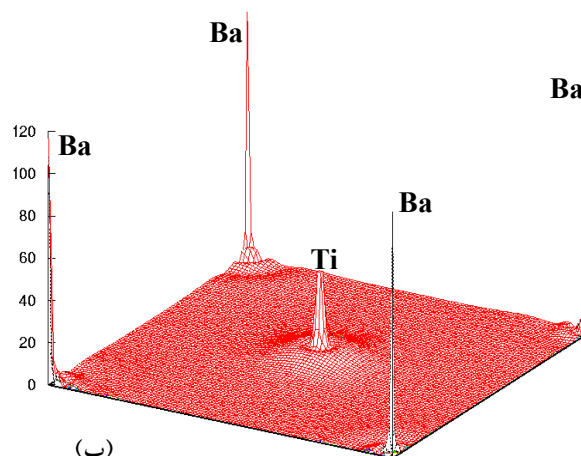
شکل ۳. چگالی حالت‌های کل (DOS) برای  $\text{BaTiO}_3$  مکعبی پاراکتریک.



شکل ۴. چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) نمایش مشارکت اتم‌های Ba، Ti، O و Ba، Ti، O، یک اتم Ti و سه اتم O از یک سلول واحد مکعبی تیتانات باریم در محاسبات گنجانده شده است.

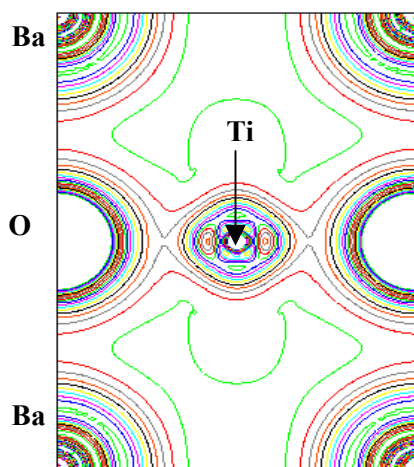


(الف)

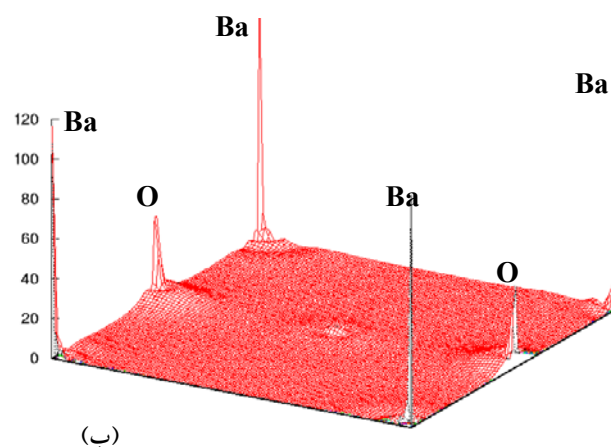


(ب)

شکل ۵. چگالی ابر الکترونی برای  $\text{BaTiO}_3$ ، (الف) در صفحه  $(100)$ ، (ب) در سه بعد.



(الف)



(ب)

شکل ۶. چگالی ابر الکترونی برای  $\text{BaTiO}_3$ ، (الف) در صفحه  $(110)$ ، (ب) در سه بعد.

شده (FP-LAPW) مورد مطالعه قرار گرفته است. محاسبات نشان می‌دهد که گاف اساسی  $\text{BaTiO}_3$  مستقیماً در نقطه  $\Gamma$  است. محاسبات فوق مقدار گاف اساسی را  $1/\text{eV}$  نشان می‌دهد که کوچکتر از مقدار  $3-2/8 \text{ eV}$  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 صفحه  $(110)$  نشان می‌دهد. توزیع بار اطراف اتم باریم پیش بینی می‌کند که پیوند بین Ba و  $\text{TiO}_3$  عمدتاً یونی است. علاوه بر این کوچکتر بودن فاصله اتمی بین اتم تیتانیم و اکسیژن در مقایسه با باریم و اکسیژن بیانگر این است که پیوند بین تیتانیم و اکسیژن ماهیت کووالانسی دارد.

#### ۴. نتیجه گیری

جزئیات ساختار الکترونی و چگالی حالت‌های تیتانات باریم در فاز مکعبی با استفاده از روش پتانسیل کامل امواج تحت تقویت

#### مراجع

2. D Bagayoko, G L Zhao, J D Fan and J T Wang, *Proc. Louisiana Acad. Sci.*, **60** (1997) 43-46.

1. 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-Calandini 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).
9. S Saha, T P Sinha and A Mookerjee, *Phys. Rev.* **B62** (2000) 8828-8834.
10. J P Perdew, J A Chevary et al, *Phys. Rev.* **B46** (1992) 6671-6687.
11. J P Perdew, *Physical B* **172** (1991) 1-6.