مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱۹، شمارهٔ ۱، بهار ۱۳۹۸

ثابت‌های کشسانی و تغییرات آنها با فشار در ترکیب مکعبی $PbTiO_3$ با استفاده از بستهٔ محاسباتی IRelast در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی

ریحانه ابراهیمی جابری[1]، جواد نعمت اللهی[1]، هادی قراگوزلو[1]، سعید جلالی اسدآبادی[1] و مرتضی جمال[2]

۱. گروه فیزیک، دانشگاه اصفهان، اصفهان

۲. دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اسلامشهر، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، اسلامشهر

پست الکترونیکی: sjalali@sci.ui.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۱۱/۱۳ ؛ دریافت نسخهٔ نهایی: ۱۳۹۷/۰۴/۰۶)

چکیده

در این مقاله خواص ساختاری و الکترونی بلور مکعبی ترکیب $PbTiO_3$ با استفاده از نظریهٔ تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. محاسبات مربوط به ساختار نواری و چگالی حالت‌ها با استفاده از تابعی TB-mBJ و با در نظر گرفتن برهم‌کنش نسبیتی اسپین- مدار انجام شده‌اند. نتایج به دست آمده از تابعی TB-mBJ و برهم‌کنش نسبیتی اسپین- مدار نشان می‌دهند که گاف نواری محاسبه شده برابر ۲٫۱۸ eV است. با به کارگیری تقریب‌های PBE-GGA، PBEsol-GGA، LDA، BPW۹۱، Engel-Vosko و WC-GGA و با استفاده از بستهٔ محاسباتی جدید IRelast با قابلیت محاسبهٔ ثابت‌های کشسانی ساختارهای بلوری که به تازگی به کد WIEN۲k اضافه شده است، به محاسبه مقادیر ثابت‌های کشسانی این بلور پرداخته و با کمک آنها، سایر پارامترهای مرتبط همچون ثابت برشی، مدول حجمی، مدول یانگ و نسبت پواسون را محاسبه کرده‌ایم. همچنین، ضریب شکل‌پذیری را نیز برای این ترکیب محاسبه کرده‌ایم. ضریب شکل‌پذیری محاسبه شده نشان می‌دهد که بلور مورد نظر شکننده نیست و شکل‌پذیر است. بررسی اثر فشار روی ثابت‌های کشسانی نشان می‌دهد که هر سه ثابت کشسانی C_{11}، C_{12} و C_{44} با افزایش فشار در بازهٔ در نظر گرفته شده افزایش می‌یابند. همچنین، سرعت‌های صوت طولی و عرضی با استفاده از ثابت‌های کشسانی برای این بلور محاسبه شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که سرعت‌های صوت نیز همانند ثابت‌های کشسانی با افزایش فشار افزایش می‌یابند.

واژه‌های کلیدی: نظریهٔ تابعی چگالی، ساختار نواری، چگالی حالت‌ها، ثابت‌های کشسانی، سرعت‌های صوت

۱. مقدمه

فرمول شیمیایی مواد پروسکایت[1] به صورت ABX_3 است که در آن A نمایندهٔ کاتیون‌های فلزات خاکی کمیاب، فلزات قلیایی (کلسیم، استرانسیم و ...) و فلزات قلیایی خاکی، B نماینده کاتیون‌های فلزات عناصر واسطه (آهن، تیتانیوم و ...) و X

۱. Perovskite

نمایندهٔ آنیون‌های غیرفلزی مانند اکسیژن، کربن و نیتروژن (در اکثر موارد اکسیژن) هستند [۱].

یک دستهٔ مهم از پروسکایت‌ها، پروسکایت‌های اکسیدی هستند. در این مواد، اکسیژن به عنوان آنیون در بلور قرار می‌گیرد. این ترکیبات به دلیل دارا بودن خواص الکتریکی و فری الکتریکی متفاوت، کاربردهای گسترده‌ای در ساخت وسایل الکترونیکی پیدا کرده‌اند [۲].

ترکیب $PbTiO_3$ یکی از ترکیبات مورد توجه پژوهشگران است که تحت فشار محدود می‌تواند در فاز فروالکتریک متبلور شود [۳]. در این ترکیب دمای لازم برای گذار فاز فروالکتریک- پاراالکتریک ۷۶۳ K است. در دماهای بالاتر از این دما، بلور دارای ساختار مکعبی و فاز پاراالکتریک می‌شود [۴]. به منظور بررسی خواص الکترونی بلور مکعبی ترکیب $PbTiO_3$، مطالعات فراوانی در تجربه و همچنین، با کمک محاسبات ابتدا به ساکن انجام شده‌اند [۵-۷]. در کار حاضر، به بررسی خواص الکترونی بلور مکعبی $PbTiO_3$ با استفاده از کد محاسباتی WIEN۲k [۸] پرداخته‌ایم.

کشسانی یا الاستیسه[۱] خاصیت تغییر شکل بازگشت‌پذیر ماده است. رفتار یک ماده در برابر نیروهای خارجی وارد بر آن به خواص مکانیکی آن ماده بستگی دارد. هنگامی که جسمی تحت تأثیر نیروی خارجی (تنش[۲]) قرار می‌گیرد، تغییر شکل (کرنش[۳]) در آن ایجاد می‌شود. در یک محیط دارای خاصیت کشسان، هر جزء از محیط پس از جابه‌جایی از وضعیت تعادلش، بر اثر نیروهای بازگرداننده به وضعیت اولیهٔ خود باز می‌شود [۹]. یکی از کمیت‌های مهم در محاسبات کشسان، ثابت کشسانی است. ثابت‌های کشسانی نقش مهمی را در تعیین خواص مکانیکی مواد دارند [۱۰] و در حقیقت توابع پاسخی برای نیروهای خارجی هستند [۹]. با استفاده از این ضرایب، می‌توان ویژگی‌های مختلفی از ماده همچون سختی، مدول یانگ، مدول حجمی، نسبت پواسون، سرعت صوت در جهت‌های مختلف، آنتروپی و بسیاری دیگر از کمیت‌های ترمودینامیکی را مورد مطالعه قرار داد [۱۱].

۱. Elasticity
۲. Stress
۳. Strain

در این مقاله به منظور بررسی خواص ساختاری بلور مکعبی $PbTiO_3$، ثابت‌های کشسانی این بلور را محاسبه کرده و در انتهای کار نیز اثر فشارهای مختلف روی ثابت‌های کشسانی و سرعت‌های صوت محاسبه شده با استفاده از این ثابت‌ها، مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

۲. محاسبهٔ ثابت‌های کشسانی بلور مکعبی با به کارگیری کد محاسباتی IRelast

ثابت‌های کشسانی را می‌توان با استفاده از دو روش (الف) رهیافت انرژی[۴] و (ب) نظریهٔ تنش[۵] محاسبه نمود. در روش اول که توسط استدلر[۶] و دیگران پیشنهاد شده است [۱۲]، از انرژی کل حالت پایه و در روش دوم که توسط نیلسون[۷] و مارتین[۸] پیشنهاد شده است [۱۳]، از رابطهٔ میان تانسور تنش (σ_{ij}) و تانسور کرنش (ε_{ij}) برای محاسبهٔ ثابت‌های کشسانی استفاده می‌شود. در کار حاضر برای محاسبه ثابت‌های کشسانی بلور مکعبی ترکیب $PbTiO_3$ از کد محاسباتی IRelast [۱۴] استفاده کرده‌ایم. این بستهٔ محاسباتی تعمیم یافته کد cubic-elastic است [۱۵] و اخیراً به کد WIEN۲k اضافه شده است که در آن IR مخفف کشور ایران است. با استفاده از این بستهٔ محاسباتی می‌توان ثابت‌های کشسانی تقارن‌های مختلف را در چارچوب محاسبات اصول اولیه و با روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل (FP-(L)APW+lo) [۱۶] محاسبه نمود. نکتهٔ مهم در محاسبات مربوط به ثابت‌های کشسانی به منظور ایجاد نتایج منطبق بر تجربه، ایجاد کرنش مناسب در سامانهٔ مورد بررسی می‌باشد. مقایسهٔ ثابت‌های کشسانی محاسبه شده با استفاده از بستهٔ محاسباتی IRelast برای ترکیب‌ها و تقارن‌های متفاوت با نتایج تجربی گواه استفاده از کرنش‌های مناسب در این بستهٔ محاسباتی است [۱۴]. در ادامهٔ این بخش به معرفی روش محاسبهٔ ثابت‌های کشسانی در

۴. Energy approach
۵. Stress theorem
۵. Stedler
۶. Nielsen
۷. Martin

کد محاسباتی IRelast می‌پردازیم. جزییات بیشتر در مورد این بستهٔ محاسباتی در مرجع [۱۴] آورده شده‌اند.

انرژی سامانهٔ تحت تنش‌های کوچک با استفاده از بسط تیلور و در چارچوب قانون هوک به شکل زیر نوشته می‌شود [۱۵]:

$$E(V,\varepsilon_k)=E_0+V_0\left(\sum_{i=1}^{6}\sigma_i\varepsilon_i+\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{6}C_{ij}\varepsilon_i\varepsilon_j\right), \quad (۱)$$

در رابطهٔ بالا ε_k، $E(E_0)$ و $V(V_0)$ به ترتیب معرف $\varepsilon_1,\varepsilon_2,\ldots,\varepsilon_6$، انرژی کل و حجم سامانهٔ تحت تنش (سامانهٔ مرجع) هستند. اگر در اثر اعمال تنش بر سامانه، حجم آن تغییر نکند (تنش حجم ثابت) آنگاه مشتق جملهٔ خطی رابطهٔ (۱)، با فرض این که سامانه مرجع در حال تعادل باشد، حذف می‌شود و ثابت‌های کشسانی (یا ترکیب خطی این ثابت‌ها) با استفاده از مشتق دوم این رابطه در کرنش صفر به صورت زیر محاسبه می‌شوند [۱۵]:

$$C_{ij}=\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial\varepsilon_i\partial\varepsilon_j}\right), \quad (۲)$$

محاسبه ثابت‌های کشسانی با استفاده از روش بالا که تقریب انرژی نامیده می‌شود در بستهٔ محاسباتی IRelast مورد استفاده قرار گرفته است [۱۴].

اگر بردارهای شبکهٔ براوهٔ ساختار مرجع را به شکل ماتریس R نمایش دهیم، آنگاه بردارهای شبکهٔ سامانه اعوجاج یافته (R') را می‌توان به روش زیر محاسبه نمود [۱۵]:

$$R'=R\times D, \quad (۳)$$

D در رابطهٔ (۳) معرف ماتریس تغییر شکل است و عبارت است از [۱۵]:

$$D=I+\varepsilon=\begin{pmatrix}1+\varepsilon_{xx} & \frac{\varepsilon_{xy}}{2} & \frac{\varepsilon_{xz}}{2}\\ \frac{\varepsilon_{yx}}{2} & 1+\varepsilon_{yy} & \frac{\varepsilon_{yz}}{2}\\ \frac{\varepsilon_{zx}}{2} & \frac{\varepsilon_{zy}}{2} & 1+\varepsilon_{zz}\end{pmatrix}, \quad (۴)$$

که در آن I و ε به ترتیب معرف ماتریس یکه و تانسور متقارن کرنش هستند. مرسوم است که به منظور راحتی در نوشتن از نمایش وویت[1] در معادلات استفاده شود. در این نمادگذاری $xx\to1, yy\to2, zz\to3, zy(yz)\to4, xz(zx)\to5, xy\ (yx)\to6$ تبدیل می‌شوند. بنابراین، ماتریس تغییر شکل به صورت زیر بازنویسی می‌شود [۱۵]:

$$D=\begin{pmatrix}1+\varepsilon_1 & \frac{\varepsilon_6}{2} & \frac{\varepsilon_5}{2}\\ \frac{\varepsilon_6}{2} & 1+\varepsilon_2 & \frac{\varepsilon_4}{2}\\ \frac{\varepsilon_5}{2} & \frac{\varepsilon_4}{2} & 1+\varepsilon_3\end{pmatrix}, \quad (۵)$$

در یک بلور مکعبی فقط سه مؤلفهٔ مستقل در ماتریس ضرایب کشسانی برای توصیف رفتار مکانیکی بلور مکعبی در حوزهٔ کشسان کاربرد دارند [۱۷]. در چنین بلوری ماتریس مربوط به ثابت‌های کشسانی به شکل کلی زیر نوشته می‌شود:

$$[C]=\begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0\\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0\\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44}\end{bmatrix}. \quad (۶)$$

در بستهٔ محاسباتی IRelast برای محاسبهٔ ثابت‌های کشسانی C_{11}، C_{12} و C_{44} به ترتیب از ماتریس‌های تغییر شکل زیر استفاده شده است، که در آنها ماتریس‌های D_1 و D_3 ماتریس‌های حجم ثابت هستند [۱۴]:

$$D_1=\begin{pmatrix}1+\varepsilon & 0 & 0\\ 0 & 1-\varepsilon & 0\\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\varepsilon^2}\end{pmatrix}, \quad (۷)$$

$$D_2=\begin{pmatrix}1+\varepsilon & 0 & 0\\ 0 & 1+\varepsilon & 0\\ 0 & 0 & 1+\varepsilon\end{pmatrix}, \quad (۸)$$

$$D_3=\begin{pmatrix}1 & \varepsilon & 0\\ \varepsilon & 1 & 0\\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\varepsilon^2}\end{pmatrix}. \quad (۹)$$

با در نظر گرفتن رابطهٔ (۱)، انرژی کل سامانه تحت چنین تنش‌هایی عبارت است از [۱۵]:

$$E(V,\varepsilon)=E_0+V_0\{(C_{11}-C_{12})\varepsilon^2+O(\varepsilon^4)\}, \quad (۱۰)$$

$$E(V,\varepsilon)=E_0+V_0\varepsilon(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3)+V_0\{\frac{3}{2}(C_{11}+2C_{12})\varepsilon^2+O(\varepsilon^3)\}, \quad (۱۱)$$

۱. Voigt

$$E(V,\varepsilon)=E_0+V_0\left\{\left(2C_{44}\right)\varepsilon^2+O\left(\varepsilon^4\right)\right\}, \quad (۱۲)$$

بنابراین، با استفاده از مشتق دوم انرژی کل در کرنش صفر، ثابت‌های کشسانی سامانه مکعبی در حال تعادل را می‌توان به شکل زیر محاسبه نمود [۱۵]:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial\varepsilon^2}=2V_0(C_{11}-C_{12}), \quad (۱۳)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial\varepsilon^2}=3V_0(C_{11}+2C_{12}), \quad (۱۴)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial\varepsilon^2}=4V_0C_{44}. \quad (۱۵)$$

لازم به ذکر است که در کد IRelast با استفاده از مشتق دوم انرژی کل به دست آمده از روش FP-(L)APW+lo بر حسب کرنش، ضرایب کشسانی محاسبه شده‌اند [۱۴].

از ثابت‌های کشسانی می توان برای تعیین و بحث پیرامون پایداری مواد استفاده کرد. طبق پایداری ساختار بورن، ثابت‌های کشسانی از روابط زیر پیروی می‌کنند [۱۸– ۲۰]:

$$C_{11}+2C_{12}>0, \quad (۱۶)$$

$$C_{11}-C_{12}>0, \quad (۱۷)$$

$$C_{44}>0. \quad (۱۸)$$

با مقایسه روابط (۱۶) و (۱۷) همواره خواهیم داشت:

$$C_{11}>0. \quad (۱۹)$$

با استفاده از ثابت‌های کشسانی می‌توانیم پارامترهایی که توصیف کنندهٔ خواص یک جامد هستند را به دست آوریم. دو پارامتر مهم قابل محاسبه با استفاده از ثابت‌های کشسانی، مدول حجمی[۱] (B_H) و مدول برشی (G_H) هستند که با روابط زیر نشان داده می‌شوند [۲۱]:

$$B_H=\frac{\left(B_V+B_R\right)}{2}, \quad (۲۰)$$

$$G_H=\frac{(G_V+G_R)}{2}, \quad (۲۱)$$

و همواره داریم:

$$B_V=B_R=\frac{\left(C_{11}+2C_{12}\right)}{3}. \quad (۲۲)$$

در روابط قبل زیرنویس‌های V (Voigt)، R (Reuss) و H (Hill) مربوط به تقریب Voigt-Reuss-Hill هستند. مدول حجمی و برشی مربوط به این کمیت‌ها بر اساس ثابت‌های کشسانی بلور مکعبی به صورت روابط زیر نوشته می‌شوند [۲۱]:

$$B_V=B_R=\frac{\left(C_{11}+2C_{12}\right)}{3}, \quad (۲۳)$$

$$G_V=\frac{(C_{11}-C_{12}+3C_{44})}{5}, \quad (۲۴)$$

$$G_R=\frac{5\left(C_{11}-C_{12}\right)C_{44}}{4C_{44}+3\left(C_{11}-C_{12}\right)}. \quad (۲۵)$$

روابط بالا نشان می‌دهند که مدول حجمی به ثابت‌های کشسانی C_{11} و C_{12} وابسته است. در حقیقت این مدول اطلاعاتی در مورد قدرت پیوند بین ذرات در ماده و مقاومت آنها در برابر تغییر شکل را به ما می‌دهد. مدول برشی نیز مقاومت ماده در برابر تغییر شکل پلاستیکی را مشخص می‌کند.

مدول یانگ[۲] (E) و نسبت پواسون[۳] (ν) که کمیت‌های وابسته به مدول حجمی و مدول برشی هستند به صورت زیر بیان می‌شوند [۲۱]:

$$E=\frac{9B_HG_H}{3B_H+G_H}, \quad (۲۶)$$

$$\nu=\frac{3B_H-E}{6B_H}. \quad (۲۷)$$

مدول یانگ در حقیقت نسبت بین تنش و کرنش را نشان می‌دهد. اگر در یک بلور مقدار نسبت پواسون در محدودهٔ ۰٫۱ تا ۰٫۲۵ (۰٫۲۵ تا ۰٫۵) باشد، آنگاه پیوند بین اتم‌های سازندهٔ آن بلور، کوالانسی (یونی) ارزیابی می‌شود [۲۱].

شکل‌پذیری[۴] ماده یک کمیت مهم فیزیکی در ساخت مواد است. معمولاً موادی که ترد و شکننده هستند، شکل‌پذیر نیستند. اگر نسبت B_H/G_H حدود ۱٫۷۵ و یا بیشتر از آن باشد، آنگاه مادهٔ مورد نظر شکل‌پذیر است. همچنین، اگر مقدار $C_P= C_{11}-C_{12}$ منفی باشد، مادهٔ مورد نظر ترد و شکننده خواهد بود [۲۲].

۲. روش انجام محاسبات

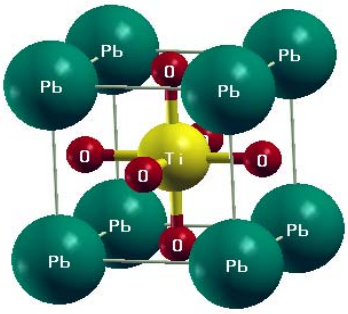
از آنجایی که ترکیب $PbTiO_3$ در تجربه نوعی نیم‌رسانا گزارش شده است، در محاسبهٔ بخش تبادلی– همبستگی انرژی کل، در

۱. Bulk modulus

۲. Young's modulus

۳. Poisson's ratio

۴. Ductility



شکل ۱. (رنگی در نسخهٔ الکترونیکی) بلور مکعبی ترکیب $PbTiO_3$.

محاسبات مربوط به ساختار نواری و چگالی حالت‌ها از تابعی TB-mBJ [۲۳] که برای محاسبات گاف انرژی عایق‌ها و نیم‌رساناها مناسب‌تر است، استفاده کرده‌ایم. یاختهٔ واحد بلور مکعبی ترکیب $PbTiO_3$ در شکل ۱ نشان داده شده است. همچنین، در محاسبات مربوط به ساختار نواری و چگالی حالت‌ها برهم‌کنش نسبیتی اسپین- مدار را نیز لحاظ نموده‌ایم. در این کار از ثابت شبکهٔ بهینهٔ سامانهٔ مکعبی بلور $PbTiO_3$ که مقدار عددی آن برابر با a=۳٫۹۶۹ آنگستروم است، استفاده نموده‌ایم. همچنین، توابع موج را در نواحی بین جایگاهی بر حسب امواج تخت تا بردار موج تخت k_{max}=۷/R_{MT} بسط داده‌ایم که در آن k_{max} شعاع کرهٔ مافین تین و k_{max} معرف بزرگ‌ترین بردار موج در بسط تابع موج است. شعاع کرهٔ مافین تین اتم‌های موجود در ترکیب $PbTiO_3$ را به ترتیب برابر R_{MT}(Pb)=۲٫۵، R_{MT}(Ti)=۱٫۹۵ و R_{MT}(O)=۱٫۷۶ بوهر و تعداد نقاط k در فضای وارون را برابر ۱۰۰۰ انتخاب کرده‌ایم.

از آنجایی که خواص کشسانی یک جامد از اهمیت زیادی برخوردارند [۲۴–۲۷] و با پتانسیل بین اتمی، خواص مکانیکی مواد و طیف فونونی آنها در ارتباط هستند، با به کارگیری تقریب‌های متفاوت PBE-GGA [۲۸]، PBEsol-GGA [۲۹]، LDA [۳۰]، BPW۹۱ [۲۳ و ۳۱]، Engel-Vosko [۳۳]، WC-GGA [۳۴] و با استفاده از بستهٔ محاسباتی IRelast به محاسبهٔ مقادیر ثابت‌های کشسانی این بلور پرداخته و با کمک آنها، سایر کمیت‌های مرتبط همچون ثابت برشی، مدول حجمی، مدول یانگ، نسبت پواسون و ضریب شکل‌پذیری را محاسبه کرده‌ایم.

در انتها نیز با به‌کارگیری ثابت‌های کشسانی به دست آمده، اثر فشارهای مختلف روی ثابت‌های کشسانی و سرعت‌های صوت مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

روابط بین سرعت صوت در همهٔ راستاهای ممکن و ثابت‌های کشسانی در بلور مکعبی به صورت زیر هستند [۳۵]:

$$v_L([100]) = \left(\frac{C_{11}}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (۲۸)$$

$$v_T([100]) = \left(\frac{C_{44}}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (۲۹)$$

$$v_L([110]) = \left(\frac{C_{11}+C_{12}+2C_{44}}{2\rho}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (۳۰)$$

$$v_T([110]) = \left(\frac{C_{11}-C_{12}}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (۳۱)$$

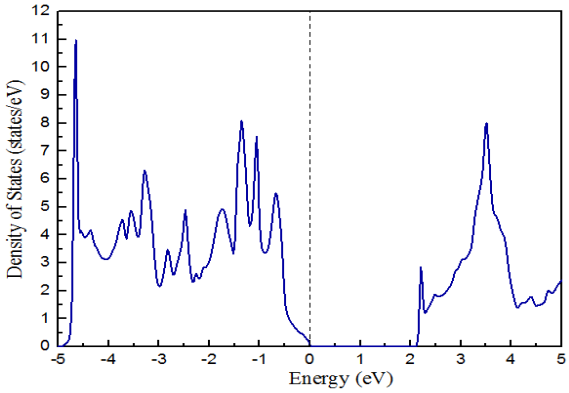
$$v_L([111]) = \left(\frac{C_{11}+2C_{12}+4C_{44}}{3\rho}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (۳۲)$$

$$v_T([111]) = \left(\frac{C_{11}-C_{12}+C_{44}}{3\rho}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (۳۳)$$

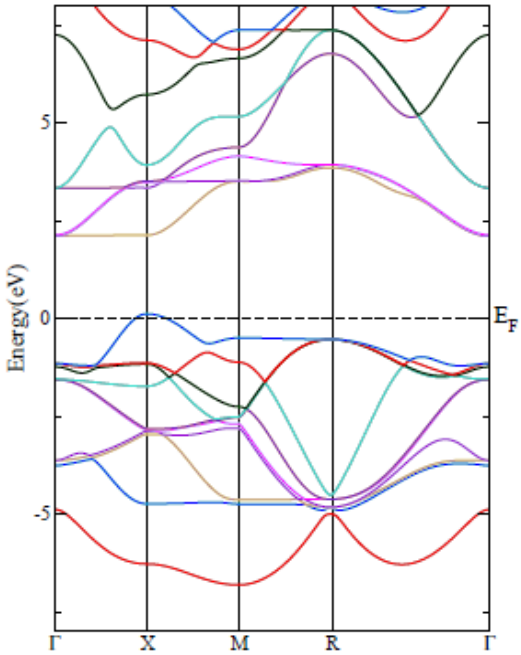
در روابط فوق ρ چگالی جرمی بر حسب kg/m^3 و شاخص‌های L و T به ترتیب نمادهای مدهای طولی و عرضی هستند.

۳. نتایج و بحث

در بررسی خواص الکترونی بلور $PbTiO_3$، نمودار چگالی حالت‌های آن را (شکل ۲) مورد بررسی قرار داده‌ایم. نتایج نشان می‌دهند که بلور مکعبی ترکیب $PbTiO_3$ یک نیم‌رساناست. همچنین، ساختار نواری این بلور با استفاده از روش TB-mBJ و با در نظر گرفتن برهم‌کنش نسبیتی اسپین- مدار محاسبه و در شکل ۳ نشان داده شده است. گاف نواری متناظر با آن ۲٫۱۸ الکترون ولت محاسبه شده است. نتیجهٔ تجربی گزارش شده برای این کمیت در بازهٔ [۴ eV– ۳٫۵] است [۳۶]. اختلاف نتیجهٔ کار حاضر با نتایج تجربی را می‌توان مرتبط با مناسب نبودن تقریب‌های به کار گرفته شده در کار حاضر برای الکترون‌های جایگزیده اوربیتال d اتم تیتانیوم دانست. انتظار می‌رود با استفاده از روش‌های مناسب جهت



شکل ۲. (رنگی در نسخهٔ الکترونیکی) نمودار چگالی حالت‌های الکترونی بر حسب انرژی بلور مکعبی ترکیب $PbTiO_3$ با به‌کارگیری تابعی TB-mBJ و با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین- مدار.



شکل ۳. (رنگی در نسخهٔ الکترونیکی) ساختار نواری بلور $PbTiO_3$ با به کار گیری تابعی TB-mBJ و با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین- مدار.

بررسی سامانه‌های همبستهٔ قوی همچون LDA+U [۳۷] و ... این اختلاف کاهش یابد.

در ادامهٔ کار به محاسبهٔ ثابت‌های کشسانی بلور $PbTiO_3$ با به‌کارگیری تقریب‌های PBE-GGA، PBEsol-GGA، LDA، BPW۹۱، Engel-Vosko و WC-GGA با کمک کد محاسباتی IRelast پرداخته‌ایم. مقادیر محاسبه شدهٔ ثابت‌های کشسانی در کار حاضر و مقادیر محاسبه شده آنها توسط دیگران در جدول ۱ ذکر شده‌اند. همان طور که طبق این جدول مشاهده می‌شود، نتایج به دست آمده در کار حاضر نسبت به نتایج دیگران در اکثر موارد توافق بیشتری با مقادیر تجربی داشته‌اند. در ادامه به صورت خلاصه به بیان علت این امر خواهیم پرداخت.

با توجه به جدول ۱ مقادیر عددی ثابت‌های کشسانی C_{11} و C_{12} محاسبه شده در کار حاضر در هر دو تقریب LDA و PBE-GGA نسبت به مقادیر محاسبه شده این ضرایب در

جدول ۱. ثابت‌های کشسانی بلور $PbTiO_3$.

تابعی XC	روش (Code)	C_{44} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{11} (GPa)
PBE-GGA	APW+lo (WIEN۲k)	۹۶٫۱۶۶	۱۳۶٫۸۴۴	۲۶۸٫۳۳۲
WC-GGA	APW+lo (WIEN۲k)	۹۵٫۳۶۴	۱۳۰٫۵۰۱	۲۶۴٫۷۸۴
Engel-Vosko	APW+lo (WIEN۲k)	۹۶٫۱۶۶	۱۳۶٫۷۴۵	۲۶۳٫۳۳۲
PBEsol-GGA	APW+lo (WIEN۲k)	۹۵٫۰۴۵	۱۲۹٫۹۵۶	۲۶۱٫۴۵۱
LDA	APW+lo (WIEN۲k)	۹۴٫۶۰۶	۱۲۵٫۷۵۰	۲۵۷٫۴۹۳
BPW۹۱	APW+lo (WIEN۲k)	۹۶٫۴۷۰	۱۳۵٫۹۶۷	۲۷۱٫۰۵۵
LDA	USPP	۱۰۲٫۷	۱۴۸٫۸	۳۴۱٫۴
		[۳۸]	[۳۸]	[۳۸]
LDA	NCPP (CASTP ۲/۱)	۱۸۷٫۴	۱۴۱٫۲	۳۲۰٫۲
		[۳۹]	[۳۹]	[۳۹]
LDA	NCPP (ABINIT)	۸۳٫۹	۱۱۳٫۳	۳۲۱٫۷
		[۴۰]	[۴۰]	[۴۰]
LDA	APW+lo (WIEN۲k)	۱۰۴٫۴	۱۳۳٫۷	۳۵۲٫۸
		[۴۱]	[۴۱]	[۴۱]
PBE-GGA	APW+lo (WIEN۲k)	۹۷٫۱	۱۱۷٫۳	۲۸۲٫۰
		[۴۱]	[۴۱]	[۴۱]
PBEsol-GGA	APW+lo (WIEN۲k)	۱۰۰٫۹	۱۲۵٫۵	۳۲۱٫۱
		[۴۱]	[۴۱]	[۴۱]
LDA	VASP	۱۰۳	۱۴۵	۳۸۰
		[۳۵]	[۳۵]	[۳۵]
PBE-GGA	VASP	۹۶	۱۳۰	۳۱۶
		[۳۵]	[۳۵]	[۳۵]
	تجربی	۱۰۰٫۰	۱۰۱٫۰	۲۲۹٫۰
		[۴۲]	[۴۲]	[۴۲]

مرجع [۳۵] همخوانی بهتری با نتایج تجربی داشته‌اند. مقادیر ثابت‌های کشسانی گزارش شده در این مرجع با به‌کارگیری کد محاسباتی VASP که از شبه‌پتانسیل در محاسبات خود استفاده می‌کند، به دست آمده‌اند. این در حالی است که کار حاضر با استفاده از کد محاسباتی WIEN۲k که از پتانسیل کامل در انجام محاسبات استفاده می‌کند، انجام شده است. همان طور که می‌دانیم استفاده از شبه‌پتانسیل به جای پتانسیل کامل تقریبی است که برای سادگی مسأله به کار می‌بریم. بنابراین، انتظار می‌رود که با استفاده از پتانسیل کامل نتایج دقیق‌تری را نسبت به زمانی که از شبه‌پتانسیل استفاده می‌کنیم به دست آوریم. تفاوت دیگر در محاسبهٔ ثابت‌های کشسانی در مقالهٔ حاضر و مرجع [۳۵] روش استخراج این ضرایب است. در مرجع [۳۵] از رهیافت رابطهٔ میان تنش و کرنش در محاسبهٔ ثابت‌های کشسانی استفاده شده است. در این رهیافت ثابت‌های کشسانی ضرایبی هستند که بین تنش اعمال شده بر جسم و کرنش ایجاد شده در آن ارتباط برقرار می‌کنند. این در حالی است که ما در

محاسبات خود بستهٔ محاسباتی IRelast که از رهیافت انرژی در محاسبهٔ ضرایب کشسانی استفاده می‌کند را به کار برده‌ایم. بدین ترتیب علت وجود تفاوت در ثابت‌های کشسانی در کار ما نسبت به کار انجام شده در مرجع [۳۵] را می‌توان ناشی از این عوامل دانست.

همچنین، با توجه به جدول ۱ اختلاف بین نتایج کار ما و نتایج ارایه شده در مرجع [۴۱] (علیرغم به‌کارگیری کد محاسباتی WIEN۲k برای به دست آوردن ثابت‌های کشسانی در تقریب‌های LDA، PBE-GGA و PBEsol-GGA در این مرجع) مشهود است. این اختلاف را نیز می‌توان ناشی از تفاوت روش محاسبهٔ ضرایب کشسانی در کار خود و مرجع [۴۱] دانست. در کار حاضر همان گونه که قبلاً نیز اشاره کرده‌ایم از بسته محاسباتی IRelast در محاسبهٔ ضرایب کشسانی استفاده نموده‌ایم. در حالی که در مرجع [۴۱] از بستهٔ محاسباتی ELAST برای محاسبه این ضرایب استفاده شده است. بنابراین، این گونه استنتاج می‌شود که در ترکیب $PbTiO_3$، استفاده از بستهٔ محاسباتی IRelast برای محاسبهٔ ضرایب کشسانی به خصوص ضرایب C_{11} و C_{12} سبب بهبود نتایج محاسبه شده در کار حاضر نسبت به محاسبات انجام شده در مرجع [۴۱] شده است.

به شکل مشابه اختلاف مشاهده شده بین نتایج کار ما و نتایج گزارش شده در مراجع [۳۸ و ۴۰] را نیز می‌توان به روش‌های محاسبه این ضرایب مرتبط کرد. همان طور که در جدول ۱ ذکر شده است مقادیر محاسبه شدهٔ ثابت‌های کشسانی در مرجع [۳۸] با به‌کارگیری شبه‌پتانسیل فوق نرم[1] به دست آمده‌اند. همچنین، در مراجع [۳۹ و ۴۰] به ترتیب از کدهای محاسباتی CASTP و ABINIT استفاده شده است که از شبه‌پتانسیل بار پایسته[2] در محاسبات خود استفاده می‌کنند. اما همان طور که در موارد قبل نیز ذکر شد، در کار حاضر از کد محاسباتی WIEN۲k که از پتانسیل کامل در محاسبات خود بهره می‌برد، استفاده نموده‌ایم. بنابراین، بدین صورت اختلاف‌های مشاهده شده به خصوص در مورد ضرایب کشسانی C_{11} و C_{12} در کار ما و کارهای انجام شده در مراجع [۳۸ و ۴۰] نیز قابل توجیه هستند.

طبق مباحث فوق به صورت کلی می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از کد محاسباتی WIEN۲k و بستهٔ محاسباتی IRelast سبب بهبود در نتایج به دست آمده برای ثابت‌های کشسانی به خصوص ضرایب کشسانی C_{11} و C_{12} شده است.

با مشاهده جدول ۱ می‌توان دریافت که ثابت‌های کشسانی محاسبه شده در کار حاضر در دو تقریب LDA و PBEsol-GGA در مقایسه با سایر تقریب‌های به کار گرفته شده، تطابق بهتری با نتایج تجربی گزارش شده داشته‌اند. همچنین، همهٔ مقادیر ثابت‌های کشسانی محاسبه شده در تقریب‌های مختلف در این مقاله همواره در روابط $C_{11}+2C_{12}>0$، $C_{11}-C_{12}>0$ و $C_{44}>0$ صدق می‌کنند. بنابراین، از آنجایی که این ضرایب هر سه شرط پایداری ساختار بورن را دارا است، نتیجه می‌شود که بلور مکعبی ترکیب $PbTiO_3$ از نظر مکانیکی، پایدار است.

مقادیر محاسبه شدهٔ مدول حجمی، مدول برشی، مدول یانگ و نسبت پواسون بلور مکعبی ترکیب $PbTiO_3$ در جدول ۲ ذکر شده‌اند. از آنجایی که نتایج محاسبه شده برای ثابت‌های کشسانی در کار ما با نتایج تجربی تطابق بهتری داشته‌اند و همچنین، با توجه به رابطهٔ مستقیم ضرایب کشسانی با مدول حجمی، مدول برشی، مدول یانگ و نسبت پواسون روابط (۲۰) تا (۲۷) انتظار می‌رود که نتایج به دست آمده برای این کمیت‌ها نیز در اکثر تقریب‌های به کار گرفته شده در توافق بهتری با نتایج تجربی باشند. به طور مثال اختلاف بین مدول حجمی گزارش شده در کار ما نسبت به مقادیر گزارش شدهٔ آن در مرجع [۴۱] را می‌توان مرتبط با به‌کارگیری بستهٔ محاسباتی IRelast در کار حاضر دانست. همچنین، اختلاف بین مدول حجمی گزارش شده در این کار و مرجع [۴۳] را (همان گونه که قبلاً نیز اشاره کردیم) می‌توانیم مرتبط با اختلاف روش محاسبه ثابت‌های کشسانی و نیز به کارگیری پتانسیل کامل در بستهٔ محاسباتی WIEN۲k نسبت به شبه‌پتانسیل به کار گرفته شده در کد CASTP در مرجع [۴۳] دانست.

در جدول ۲ مقادیر نسبت پواسون محاسبه شده در

۱. Ultrasoft pseudopotential

۲. Norm-conserving pseudopotential

جدول ۲. مدول حجمی (B_H)، مدول برشی (G_H)، مدول یانگ (E)، نسبت پواسون (ν)، شکل‌پذیری (B_H/G_H) و C_P محاسبه شده برای ترکیب $PbTiO_3$ با استفاده از تقریب‌های مختلف.

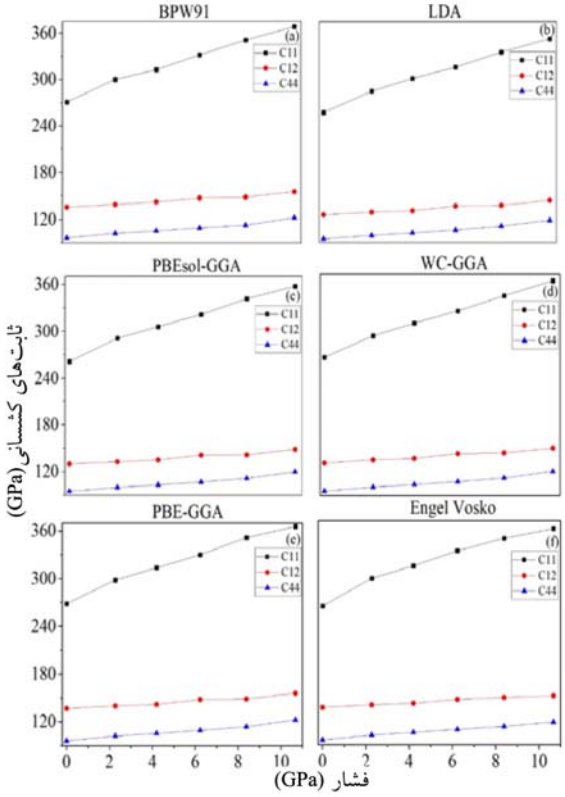
تابعی XC	B_H (GPa)	G_H (GPa)	E(GPa)	ν	B_H/G_H	$C_P = C_{11}-C_{12}$ (GPa)
PBE-GGA	۱۸۰٫۶۷۳	۸۲٫۵۷۲	۲۱۴٫۹۶۷	۰٫۳۰۲	۲٫۱۸۸	۱۳۱٫۴۸۸
WC-GGA	۱۷۵٫۲۶۲	۸۲٫۸۵۶	۲۱۴٫۷۳۱	۰٫۲۹۶	۲٫۱۱۵	۱۳۴٫۲۸۳
Engel-Vosko	۱۷۹٫۰۰۷	۸۱٫۲۹۸	۲۱۱٫۸۲۶	۰٫۳۰۳	۲٫۲۰۲	۱۲۶٫۴۸۸
PBEsol-GGA	۱۷۳٫۷۸۸	۸۱٫۹۹۶	۲۱۲٫۵۵۹	۰٫۲۹۶	۲٫۱۱۹	۱۳۱٫۴۹۵
LDA	۱۶۹٫۶۶۴	۸۱٫۸۳۲	۲۱۱٫۴۹۳	۰٫۲۹۲	۲٫۰۷۳	۱۳۱٫۷۴۳
BPW91	۱۸۰٫۹۹۶	۸۳٫۶۳۰	۲۱۷٫۴۰۷	۰٫۳۰۰	۲٫۱۶۴	۱۳۵٫۰۸۸
LDA [۴۱]	۲۰۶٫۷	-	-	-	-	-
PBEsol-GGA	۱۸۴٫۳	-	-	-	-	-
تجربی [۴۲]	۱۴۴٫۰	-	-	-	-	-

تقریب‌های مختلف در محدودهٔ ۰٫۲۵ تا ۰٫۵ به دست آمده‌اند. بنابراین، نتیجه می‌گیریم که پیوند بین اتم‌های سازندهٔ بلور مکعبی ترکیب $PbTiO_3$ از نوع پیوندهای یونی است.

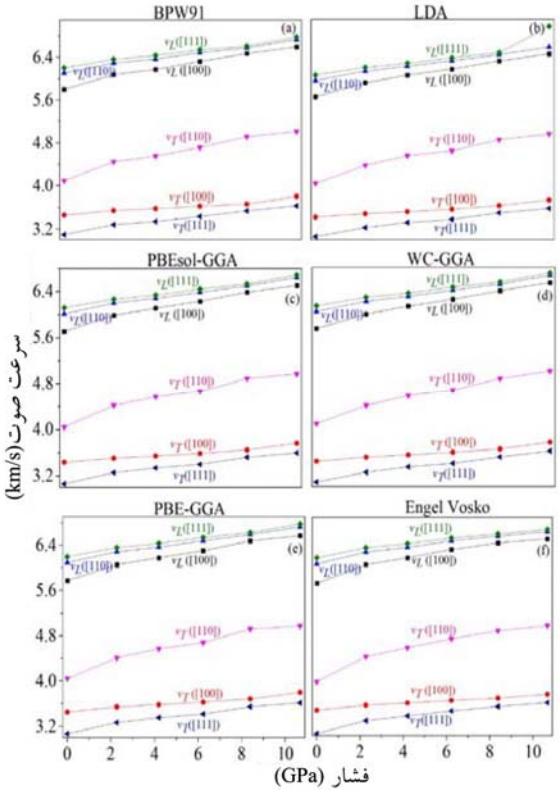
در ادامه کار به محاسبهٔ B_H/G_H و C_P در تقریب‌های مختلف پرداخته‌ایم. مقادیر عددی متناظر با آنها در جدول ۲ ذکر شده‌اند. طبق این جدول مشاهده می‌شود که نسبت B_H/G_H در همه تقریب‌های به کار برده شده بزرگ‌تر از ۱٫۷۵ به دست آمده است. همچنین، مقدار C_P به دست آمده در همه تقریب‌ها نیز مثبت محاسبه شده است. بنابراین، نتیجه گرفته‌ایم که بلور مورد بررسی ترد و شکننده نیست بلکه شکل‌پذیر است.

در ادامه به بررسی تأثیر فشار بر ثابت‌های کشسانی در تقریب‌های مختلف پرداخته‌ایم. همان طور که از شکل ۴ قابل مشاهده است، هر سه ضریب کشسانی C_{11}، C_{12} و C_{44} با افزایش فشار افزایش می‌یابند. همچنین، مشاهده می‌شود که ضریب کشسانی C_{11} (مرتبط با ارتعاشات طولی در بلور)، نسبت به دو ضریب دیگر میزان رشد بیشتری با افزایش فشار از خود نشان داده است. در حالی که ضریب کشسانی C_{44} (مرتبط با ارتعاشات عرضی در بلور) با افزایش فشار رشد چندانی نداشته است. رفتار کلی این ضرایب نسبت بر حسب فشار در توافق با کار دیگران [۳۵] است. لازم به ذکر است که مقادیر ثابت‌های کشسانی گزارش شده در فشارهای مختلف در مرجع [۳۵] نسبت به مقادیری که در این کار گزارش کرده‌ایم تفاوت قابل ملاحظه‌ای داشته‌اند و بنابراین ما از آوردن آنها در شکل‌های خود صرف نظر نموده‌ایم. تفاوت مشاهده شده در این دو کار ناشی از روش‌های محاسبهٔ ثابت‌های کشسانی است. همان طور که گفته شد مقادیر ثابت‌های کشسانی در فشار صفر در کار حاضر نسبت به مقادیر گزارش شده در مرجع [۳۵] توافق بهتری با نتایج تجربی داشته‌اند. اما از آنجایی که در فشارهای بالاتر از صفر مقدار تجربی گزارش شده‌ای برای ثابت‌های کشسانی بلور مکعبی ترکیب $PbTiO_3$ نیافته‌ایم، با توجه به مقادیر گزارش شده این ثابت‌ها در فشار صفر و همچنین، استفاده از پتانسیل کامل در انجام محاسبات خود، انتظار داریم که مقادیر ضرایب کشسانی در فشارهای بالاتر از صفر نیز (نسبت به مقادیر گزارش شده این ضرایب در مرجع [۳۵]) به تجربه نزدیک‌تر باشند.

در انتهای کار نیز با محاسبهٔ سرعت‌های صوت با استفاده از ثابت‌های کشسانی به دست آمده، به رفتار مشابه افزایش ثابت‌های کشسانی با افزایش فشار برای سرعت‌های صوت



شکل ۴. (رنگی در نسخهٔ الکترونیکی) بررسی اثر فشار بر ثابت‌های الاستیک با به کار گیری تقریب‌های متفاوت.



شکل ۵. (رنگی در نسخهٔ الکترونیکی) بررسی اثر فشار بر سرعت‌های صوت با به کار گیری تقریب‌های متفاوت.

رسیده‌ایم (شکل ۵). این نتیجه با در نظر گرفتن روابط (۲۸) تا (۳۳) و وجود رابطهٔ مستقیم بین ثابت‌های کشسانی و سرعت در راستاهای مختلف قابل توجیه است. همان گونه که با افزایش فشار، ثابت‌های کشسانی افزایش یافته بودند انتظار می‌رفت که در اثر افزایش فشار، سرعت در راستاهای مختلف نیز افزایش یابد.

شکل ۵ نشان می‌دهد که در همه تقریب‌های به کار گرفته شده، v_L ([۱۰۰]) رشد بیشتری با افزایش فشار از خود نشان داده است. دلیل این امر آن است که این سرعت با ثابت کشسانی $C_{۱۱}$ (که رشد سریع‌تری با افزایش فشار از خود نشان می‌دهد) متناسب است. همچنین، با توجه این شکل به این نتیجه رسیده‌ایم که v_T ([۱۰۰]) تغییر کمی با افزایش فشار از خود نشان می‌دهد که دلیل آن نیز متناسب بودن این سرعت با ثابت کشسانی $C_{۴۴}$ (که با افزایش فشار تغییر چندانی ندارد) است. همچنین، با توجه به این شکل همان طور که انتظار داریم، مقادیر محاسبه شده برای مدهای طولی بزرگ‌تر از مقادیر عددی محاسبه شده برای مدهای عرضی به دست آمده‌اند. رفتار کلی مشاهده شده در شکل ۵ در توافق با کار دیگران [۳۵] است. اما از آنجایی که مقادیر ثابت‌های کشسانی به دست آمده در کار حاضر نسبت به مقادیر محاسبه شدهٔ این ضرایب در مرجع [۳۵] به نتایج تجربی نزدیک‌تر بودند و همچنین، با توجه به روابط (۲۸) تا (۳۳) (که بیانگر رابطهٔ مستقیم ثابت‌های کشسانی با سرعت در راستاهای مختلف بودند) انتظار می‌رود سرعت‌های گزارش شده در کار حاضر نیز نسبت به مقادیر مشابه گزارش شدهٔ آنها در مرجع [۳۵] در توافق بهتری با تجربه باشند.

۴. نتیجه‌گیری

در کار حاضر با به کارگیری تابعی TB-mBJ و در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین- مدار به بررسی چگالی حالت‌های بلور

مکعبی ترکیب $PbTiO_3$ پرداخته‌ایم. با کمک این نمودار و نمودار ساختار نواری به نیم‌رسانا بودن بلور $PbTiO_3$ پی برده‌ایم و گاف نواری آن را ۲٫۱۸ eV گزارش نموده‌ایم.

ثابت‌های کشسانی ساختار مکعبی بلور $PbTiO_3$ با به کارگیری تقریب‌های PBE-GGA، PBEsol-GGA، LDA، BPW۹۱، Engel-Vosko و GGA-WC و با کمک کد محاسباتی IRelast محاسبه شده که نسبت به کارهای انجام شده توسط دیگران در توافق بهتری با نتایج تجربی بوده‌اند. سپس، با کمک این ثابت‌ها مدول حجمی، مدول برشی، مدول یانگ و نسبت پواسون را به دست آورده‌ایم. مدول حجمی محاسبه شده در این کار نیز در توافق خوبی با نتایج تجربی بوده است. با محاسبهٔ شکل‌پذیری بلور مورد نظر به این نتیجه رسیده‌ایم که این بلور ترد و شکننده نیستند بلکه شکل‌پذیر است.

بررسی تأثیر فشار بر ثابت‌های کشسانی نشان داده است که هر سه ضریب کشسانی C_{11}، C_{12} و C_{44} با افزایش فشار افزایش می‌یابند. محاسبهٔ سرعت‌های صوت در راستاهای مختلف با استفاده از ثابت‌های کشسانی به دست آمده و بررسی اثر فشار بر روی آنها نشان داده است که در همهٔ تقریب‌های به کار گرفته شده، $v_L([100])$ رشد بیشتری با افزایش فشار از خود نشان داده و $v_T([100])$ تغییر کمی با افزایش فشار از خود نشان می‌دهد.

مراجع

1. S G Javed, A Khan, A Majid, A M Mirza, and J Bashir, *Computational Materials Science* **39** (2007) 627.
2. N Hamdad and B Bouhafs, *Physica* B: *Condensed Matter* **405** (2010) 4595.
3. R Nelmes and W Kuhs, *Solid State Communications* **54** (1985) 721 .
4. S de Lazaro, E Longo, J R Sambrano, and A Beltrán, *Surface Science* **552** (2004) 149.
5. G Sághi-Szabó, R E Cohen, and H Krakauer, *Physical Review Letters* **80** (1998) 4321.
6. G Sághi-Szabó, R E Cohen, and H Krakauer, *Physical Review* B **59** (1999) 12771.
7. E Leite, L Santos, N Carreno, E Longo, C Paskocimas, J A Varela, F Lanciotti Jr, C Campos, and P Pizani, *Applied Physics Letters* **78** (2001) 2148.
8. P Blaha, K Schwarz, G K Madsen, D Kvasnicka, and J Luitz, "*Wien2k, An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*", Vienna University of Technology, Institute of Materials Chemistry (2001).
9. J Callaway, "*Quantum Theory of the Solid State*", Academic Press (2013).

۱۰. ف کنجوری، ح تشکری، و ع نجاتی، *مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران* ۱۴ (۱۳۹۳) ۲۲۱.

10. H Tashakori, F Kanjouri, and A Nejati, *Iranian Journal of Physics Research* **14**, 4 (2015) 221.
11. M Sanati, R Albers, T Lookman, and A Saxena, *Physical Review* B **84** (2011) 014116.
12. R Stadler, W Wolf, R Podloucky, G Kresse, J Furthmüller, and J Hafner, *Physical Review* B **54** (1996) 1729.
13. O Nielsen, and R M Martin, *Physical Review Letters* **50** (1983) 697.
14. M Jamal, M Bilal, I Ahmad, and S Jalali-Asadabadi, *Journal of Alloys and Compounds* **735** (2018) 569 .
15. M Jamal, S J Asadabadi, I Ahmad, and H R Aliabad, *Computational Materials Science* **95** (2014) 592 .
16. X Li, "*All Electron G0W0 Code Based on FP-(L) APW+ lo and Applications*", Freie Universität Berlin (2008).

۱۷. م سقای‌ژیان، س ج هاشمی‌فر، هـ اکبرزاده، و ج زربخش، *مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران* **۱۱**، ۳ (۱۳۹۰) ۲۴۵.

17. M Saghayezhian, S Hashemifar, H Akbarzadeh, and J Zarbakhsh, *Iranian Journal of Physics Research* **11**, 3 (2011) 245.

۱۸. ح باده‌یان، ح صالحی، و م فربد، *مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران* **۱۵**، ۱ (۱۳۹۴) ۱.

18. H A Badehian, H Salehi, and M Farbod, *Iranian Journal of Physics Research* **15**, 1 (2015) 1.

۱۹. م دادستانی و هـ نجاتی‌پور، *مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران* **۱۱**، ۲ (۱۳۹۰) ۱۲۹.

19. M Dadsetani and H Nejatipour, *Iranian Journal of Physics Research* **11**, 2 (2011) 129.
20. A Aguayo, G Murrieta, and R De Coss, *Physical Review* B **65** (2002) 092106.
21. R Hill, "*The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate*," Proceedings of the Physical Society, Section A **65**, 5 (1952) 349.
22. S Pugh, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **45** (1954) 823.

23. F Tran and P Blaha, *Physical Review Letters* **102** (2009) 226401.
24. R Iqbal, M Bilal, S Jalali-Asadabadi, H Rahnamaye Aliabad, and I Ahmad, *International Journal of Modern Physics* B **32** (2018) 1850004.
25. M Shafiq, I Ahmad, and S Jalali Asadabadi, *Journal of Applied Physics* **116** (2014) 103905.
26. M Shafiq, I Ahmad, and S Jalali-Asadabadi, *The Royal Society of Chemistry Advances* **5** (2015) 39416.
27. M Shafiq, S Arif, I Ahmad, S J Asadabadi, M Maqbool, and H R Aliabad, *Journal of Alloys and Compounds* **618** (2015) 292.
28. J P Perdew, K Burke, and M Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77** (1996) 3865.
29. J P Perdew, A Ruzsinszky, G I Csonka, O A Vydrov, G E Scuseria, L A Constantin, X Zhou, and K Burke, *Physical Review Letters* **100** (2008) 136406.
30. J P Perdew, and A Zunger, *Physical Review* B **23** (1981) 5048.
31. A D Becke, *Physical Review* A **38** (1988) 3098.
32. J P Perdew and Y Wang, *Physical Review* B **56** (1997) 7018.
33. E Engel and S H Vosko, *Physical Review* B **47** (1993) 13164.
34. Z Wu and R E Cohen, *Physical Review* B **73** (2006) 235116.
35. N Pandech, K Sarasamak, and S Limpijumnong, *Ceramics International* **39** (2013) S277.
36. S Piskunov, E Heifets, R Eglitis, and G Borstel, *Computational Materials Science* **29** (2004) 165.
37. V I Anisimov, F Aryasetiawan, and A Lichtenstein, *Journal of Physics: Condensed Matter* **9** (1997) 767.
38. R King-Smith, and D Vanderbilt, *Physical Review* B **49** (1994) 5828.
39. U Waghmare, and K Rabe, *Physical Review* B **55** (1997) 6161.
40. W Huang, H Yang, G Lu, and Y Gao, *Physica* B *Condensed Matter* **411** (2013) 56.
41. A Tröster, S Ehsan, K Belbase, P Blaha, J Kreisel, and W Schranz, *Physical Review* B **95** (2017) 064111.
42. Z Li, M Grimsditch, C Foster, and S K Chan, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **57** (1996) 1433.
43. M Taib, M Yaakob, O Hassan, and M Yahya, *Integrated Ferroelectrics* **142** (2013) 119.