

محاسبه نظری چگالی حالت‌های جزئی، چگالی حالت‌های کلی و خواص اپتیکی $BaTiO_3$ تتراگونال

حمداله صالحی*، سیدمحمد حسینی و ناصر شاه‌طهماسبی

*گروه فیزیک - دانشگاه شهید چمران اهواز

گروه فیزیک - دانشگاه فردوسی مشهد

پست الکترونیکی : salehihamid@yahoo.com

چکیده

چگالی حالت‌های کلی، چگالی حالت‌های جزئی و خواص اپتیکی تیتانات باریم در فاز تتراگونال به طور نظری با استفاده از نرم افزار *WIEN2k* مورد مطالعه قرار گرفته است. محاسبات با استفاده از روش پتانسیل کامل امواج تخت تقویت شده خطی (*FP-LAPW*) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (*DFT*) هوهنبرگ، کوهن و شم با تقریب شیب تعمیم یافته (*GGA*) انجام گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که یک هیبریداسیون ضعیفی بین حالت‌های *p* اتم باریم (*Ba*) با حالت‌های *2p* اتم اکسیژن (*O*) در نوار والانس وجود دارد. در اینجا مشارکت عمده اطراف لبه نوار رسانش از حالت‌های *Ti 3d* با ترکیب کمی از حالت‌های *O 2p* است.

واژه‌های کلیدی: چگالی حالت، تیتانات باریم تتراگونال، *FP-LAPW*، تقریب شیب

تعمیم یافته، فرو الکترونیک و خواص اپتیکی.

مقدمه

تیتانات باریم یکی از مهم‌ترین اکسیدهای فروالکترونیک در کاربردهای الکترونی است و از آن به صورت گسترده‌ای در مبدل‌های الکترومکانیکی، سنسورها و در قطعات Photo-Galvanic استفاده می‌شود. از آن همچنین به عنوان یک ماده سرامیکی هم در خازن‌های تراشه‌ای (Chip Capacitors) و سنسورها استفاده می‌شود [۱]. در حال حاضر از خواص اپتیکی تک بلور آن در کاربردهای اپتیک غیر خطی استفاده فراوان می‌شود [۲]. تیتانات باریم دارای سه گذار فازی به صورت زیر است. (الف) - از مکعبی به تتراگونال در دمای 393K ، (ب) - از تتراگونال به اورترومبیک در دمای 278K ، (ج) - از اورترومبیک به رومبوهدرال در دمای 183K [۳].

تعیین ساختار تیتانات باریم و چگالی حالت‌های کل یکی از موضوعاتی است که هم به صورت تجربی و تئوری مطالعه شده است [۴، ۵، ۶]. این ماده به دلیل داشتن ثابت دی الکترونیک زیاد اهمیت فراوانی دارد. مشکل اصلی استفاده از آن به عنوان ماده دی الکترونیک، تغییرات ناگهانی ثابت دی الکترونیک ماده با دماست [۱، ۲ 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 به علت تغییر در تابع دی الکترونیک تکینگی ایجاد می‌شود. این اثر PTC به علت وجود دانه‌هاست و فقط در نوع سرامیکی آن مشاهده می‌شود و از نظر نوری کدر است، درحالی که تک بلور آن شفاف است. خواص پیزوالکترونیک بسیار قوی دارد و تا قبل از کشف سرامیک اکسید سرب، زیرکونات و تیتانیم (PZT) این ماده در حوزه مواد پیزوالکترونیک حاکم بود. تیتانات باریم در حالت سرامیکی عایق است اما با قطبی کردن آن دارای خاصیت پیزوالکترونیک می‌شود [۲ و ۷]. مطالعات فراوانی روی آن انجام گرفته که درصد بسیار کمی از این مطالعات به صورت نظری است و غالباً تجربی است [۴ و ۸]. دلیل فراوانی تحقیقات روی این بلور خواص استثنایی آن است. این ماده در حالت سرامیکی نیز دارای خواص پیزوالکترونیکی است و پایداری شیمیایی و مکانیکی خوبی را در محدوده گسترده‌ای از دما از خود نشان می‌دهد. به واسطه این خواص تولید سرامیک به صورت کپه‌ای و فیلم نازک با استفاده از روش

روشنستی به آسانی امکان پذیر می باشد. در این مقاله چگالی حالت های کل و چگالی حالت های جزئی BaTiO_3 با ساختار پرووسکیت تتراگونال در فاز فروالکترونیک با استفاده از نرم افزار WIEN2k محاسبه می شود. تعیین ساختار و چگالی ابر الکترونی آن در مقاله دیگری مورد بحث واقع شده است [۹].

روش محاسبات

در این روش از معادلات کوهن-شم [۱۰] که بر اساس نظریه هوهنبرگ-کوهن [۱۱] که می گوید انرژی کل سیستم با اندرکنش الکترون ها، تابعی از چگالی الکترون ها است استفاده شده است. معادله کوهن-شم برای تعیین چگالی حالت پایه به صورت زیر است [۱۲] و [۱۳]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}[n] \right] \phi_i^k(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i^k(\mathbf{r}) \quad (1)$$

که در آن پتانسیل مؤثر به صورت تابعی از چگالی الکترونی :

$$v_{\text{eff}}[n(\mathbf{r})] = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{XC}}[n(\mathbf{r})] = v(\mathbf{r}) + v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

آخرین جمله در معادله (۲) پتانسیل همبستگی-تبادلی است که با رابطه زیر تعریف می شود:

$$v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = -\frac{\delta E_{\text{XC}}(n)}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3)$$

و چگالی الکترون ها عبارت است از:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4)$$

برای حل معادله (۱)، ∇^2 را برای الکترون های والانس و شبه مغزه به صورت نیمه نسبیتی (از جفت شدگی اسپین-مدار صرف نظر می کنیم) و برای الکترون های مغزه کاملاً نسبیتی، v^{R} پتانسیل تمام الکترون ها را متقارن، v_{XC} پتانسیل تبادلی-همبستگی را با

تقریب شیب تعمیم‌یافته (با توجه به این که توزیع الکترونی در ملکول یکنواخت نیست، پتانسیل علاوه بر وابستگی به n به گرادیان چگالی نیز وابسته در نظر گرفته می‌شود) و اسپین غیر پلاریزه و بالاخره تابع موج Φ_i^k را به صورت امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل در نظر گرفته است. در این حالت فضا به دو ناحیه تقسیم شده است (الف) - ناحیه کروی (مافین تین) اطراف هسته که از جواب‌های شعاعی معادله شرودینگر و مشتق‌های انرژی آنها برای ساختن توابع موج پایه استفاده شده است.

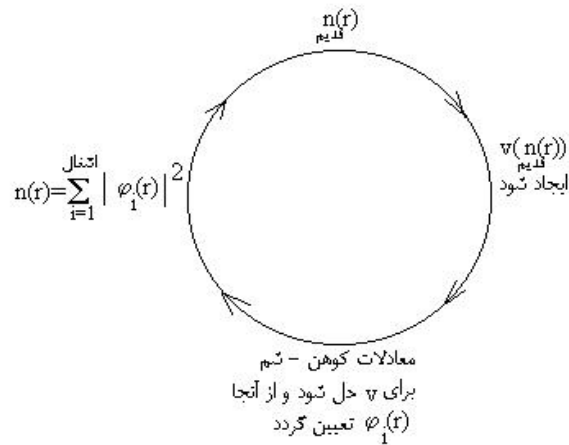
(ب) - ناحیه بین جایگاهی که امواج تخت به عنوان پایه انتخاب می‌شوند. برای جدا کردن حالت‌های والانس از مغزه مینا را انرژی قرار دادیم که برابر با ϵ_6 - ریدبرگ مرز جدایی بین الکترون‌های حالت مغزه از حالت والانس می‌باشد. پاسخ خطی سیستم در یک میدان الکترومغناطیسی خارجی با یک بردار موج کوچک با تابع دی الکترونیک کمپلکس، $\epsilon(\omega)$ اندازه‌گیری می‌شود. طیف اپتیکی از تابع دی الکترونیک ($\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$) به دست آمده از توابع موج الکترونی محاسبه می‌شود. سهم موهومی تابع دی الکترونیک مستقیماً ناشی از گذارهای بین نواری است که مطابق فرمول کوبو-گرین وود (Kubo-Greenwood) به صورت زیر است [۳]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{3m^2 \hbar \omega^2 \Omega} \sum_k \sum_{nl} |\langle \Psi_{kn}(r) | \mathbf{P} | \Psi_{kl}(r) \rangle|^2 f_{kl} [1 - f_{kn}] \delta(\epsilon_{kn} - \epsilon_{kl} - \hbar\omega) \quad (5)$$

که در آن $\hbar\omega$ انرژی فوتون، Ω حجم سلول واحد، \mathbf{P} عملگر اندازه حرکت $\mathbf{P} = -i\hbar\vec{\nabla}$ و f_{kl} تابع فرمی است. دیگر نمادها هم معنای معمولی خود را دارند. قسمت حقیقی تابع دی الکترونیک هم از رابطه کرونیك-کرامرز به دست می‌آید و تمام ثابت‌های اپتیکی می‌تواند از اینها به دست آید.

روش حل معادلات فوق به روش خود-سازگار است (شکل ۱)، ابتدا با یک چگالی $n(\mathbf{r})$ فرضی شروع شده و با استفاده از معادله (۴)، چگالی $n(\mathbf{r})$ جدید محاسبه و محاسبات را تا رسیدن به حالت خودسازگاری (به عنوان مثال، تا چگالی الکترونی به دست آمده در مرحله قبلی با مرحله بعدی برابر شود) ادامه می‌دهیم. محاسبات این مقاله با استفاده

از نرم افزار WIEN2k [۱۴] انجام شده است و پارامترها $R_{k_{max}}=7$ ، $G_{max}=14$ ، $R_{MT}(Ti)=1/95$ a.u و $R_{MT}(O)=1/5$ a.u، $R_{MT}(Ba)=2$ a.u انتخاب شده‌اند.

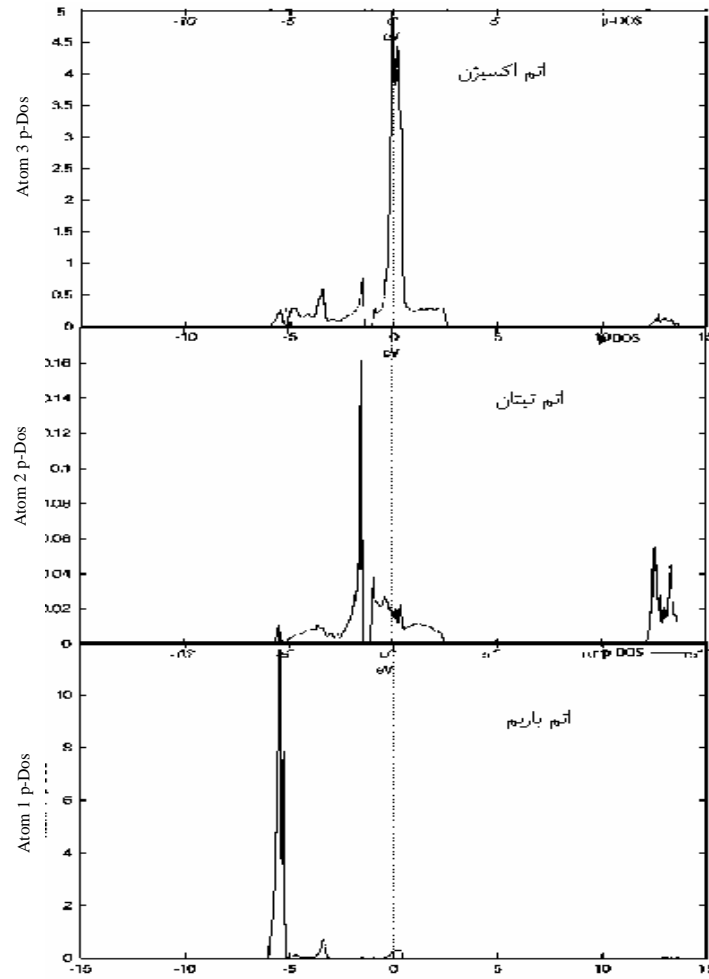


شکل ۱- روش خودسازگاری برای محاسبه $n(r)$

نتایج

الف- چگالی حالت‌های جزئی

چگالی حالت‌های جزئی (PDOS) از اتم‌های Ba ، Ti و O برای اربیتال‌های p ، d و s محاسبه شده است. نمودارهای حاصل از این چگالی‌ها زیاد است، از این رو در اینجا فقط اثر اربیتال‌های p را مورد بحث قرار می‌دهیم. نتایج محاسبه در شکل ۲ رسم شده است. نتایج نشان می‌دهد که اربیتال‌های p اتم باریوم مشارکت بیشتری در پایین نوار والانس دارند و پیک بزرگی را در $6/5eV$ - دارد که عمدتاً نمایش سهم حالت‌های $5p$ اتم باریوم است. مشارکت اربیتال‌های p اتم تیتان در نوار رسانش و والانس است که مشارکت عمده آن در بالای نوار والانس است و پیک بزرگی در حدود $2eV$ - دارد. ولی میزان مشارکت اربیتال‌های $2p$ اتم اکسیژن بیشتر در بالای نوار ظرفیت و پایین نوار رسانش است و یک پیک بزرگی در حدود $0/6eV$ دارد.



شکل ۲- چگالی حالت‌های جزئی برای اربیتال‌های p- شامل اتم‌های باریم، تیتان و اکسیژن

ب- چگالی حالت‌های کل

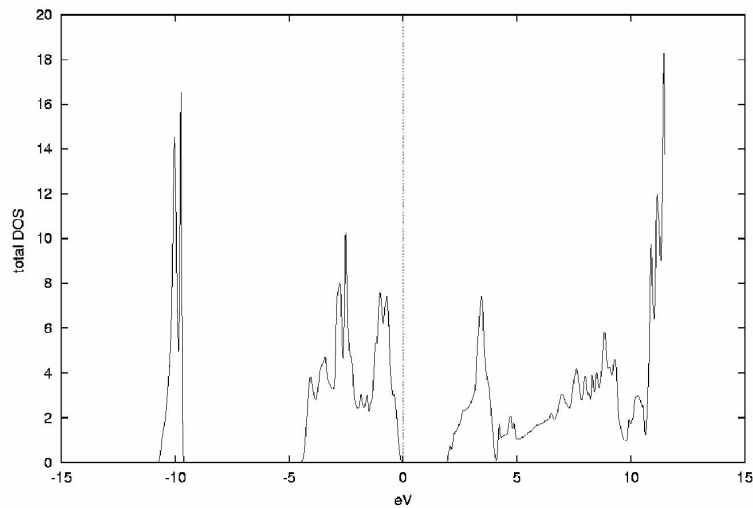
توزیع الکترون در طیف انرژی به وسیله چگالی حالت‌ها (DOS) توصیف می‌شود و می‌تواند در آزمایش‌های نشر نوری (photo emission) اندازه‌گیری شود [۴]. طیف چگالی

حالت‌های کل $BaTiO_3$ تراگونال در شکل ۳ نشان داده شده است. لبه‌های نوار رسانش و والانس در نزدیک انرژی فرمی نسبتاً تیز هستند. این مطلب با نتایج تجربی و نظری یافت شده (مراجع ۳ و ۸) سازگاری دارد که لبه جذب در اندازه‌گیری‌های نوری برای $BaTiO_3$ نسبتاً تیز هستند. در نمودار چگالی حالت‌ها مقیاس صفر نشان دهنده مکان تراز فرمی است. مشارکت 3d تیتان در ماکزیم نوار والانس صفر است اما نسبت به انرژی چگالی حالت‌های الکترونی و توزیع بار پیوندی سریعاً افزایش پیدا می‌کند. برعکس مشارکت 2p اکسیژن از صفر در مینیم 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. اینجا یک هیبریداسیون ضعیفی بین حالت Ba P با حالت O 2P در نوار والانس وجود دارد. در اینجا مشارکت عمده اطراف لبه نوار رسانش از حالت‌های Ti 3d با ترکیب کمی از حالت‌های O 2P است.

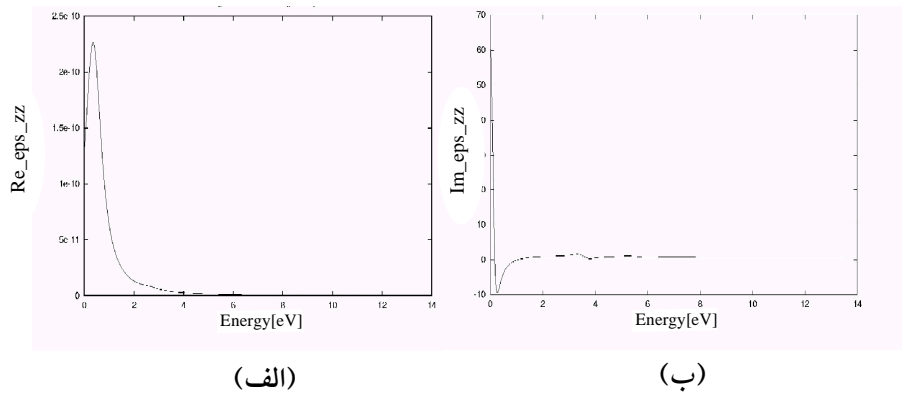
پ- خواص اپتیکی

توابع اپتیکی بین نواری با استفاده از رابطه (۵) در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. قسمت حقیقی ثابت دی الکتریک، ϵ_{re} ، پیک بزرگی را در 0.4eV دارد. لذا ترازهای انرژی بین 0.3 و 0.5eV رسانندگی اپتیکی بسیار ضعیفی دارند. پیک 0.4eV بدان معناست که در این محدوده رسانندگی اپتیکی بسیار ضعیف است. یعنی رسانندگی اپتیکی با ثابت دی الکتریک نسبت عکس دارد که شکل‌های ۴ و ۵ بیانگر این موضوع هستند. در این محدوده که ثابت دی الکتریک دارای پیک است، یعنی انرژی ترازها مانع عبور امواج الکترومغناطیسی و در عوض جذب آن می‌شوند و به فوتون تبدیل می‌گردد. یعنی اگر انرژی فوتون تابشی از گاف انرژی ماده کمتر باشد ماده شفاف عمل می‌کند و فوتون‌هایی که دارای انرژی برابر گاف ماده باشند جذب می‌شوند و ماده به صورت کدر عمل می‌کند. در ساختار نواری مشاهده می‌شود که در این بازه انرژی، فوتون‌ها گیر افتاده‌اند و انرژی لایه‌ای بیشتری از خود نشان می‌دهند. از حدود 8eV به بعد تمام امواج را از خود عبور می‌دهد و رسانندگی اپتیکی زیاد است. قسمت موهومی، ϵ_{im} ، پیک بزرگی را در حدود 0.6eV نشان

می‌دهد. در این محدوده رسانندگی اپتیکی ناچیز است و به صورت کیفی با نتایج مرجع [۳] سازگاری دارد.



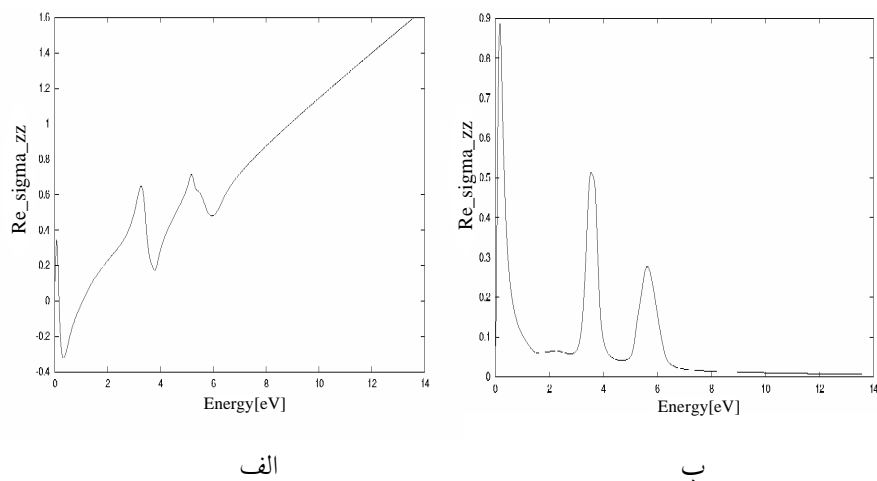
شکل ۳- چگالی حالت‌های کل (DOS) برای BaTiO_3 تراگونال فروالکتریک



(الف)

(ب)

شکل ۴- طیف اپتیکی از تابع دی الکترونیک، ϵ ، به عنوان تابعی از انرژی برای BaTiO_3 تراگونال در فاز فروالکتریک (الف) قسمت حقیقی، $\text{Re } \epsilon$ ، از تابع دی الکترونیک و (ب) قسمت موهومی، $\text{Im } \epsilon$ ، تابع دی الکترونیک



شکل ۵- رسانندگی اپتیکی بر حسب انرژی برای $BaTiO_3$ تترائگونال در فاز فروالکتریک

الف) قسمت حقیقی رسانندگی، $Re\sigma$ ، ب) قسمت موهومی رسانندگی $Im\sigma$

مراجع

- [1] Jaffe, B., Cook, R.W. and Jaffe, H., "Piezoelectric Ceramic" New York Academic Press, (1971).
- [2] Moulson, J.A. and Herbert, M.J., "Electroceramics" Chapman and Hall, (1990).
- [3] Bagyoko, D., Zhao, L.G., Fan, D.J. and Wang, T.J., J. Phys. Condens. Matter, 10 (1998) 5645-5655.
- [4] Michel-Calendini, M.F. and Mesnard, G., J. Phys. C: Solid State Physics" (1973) 1709.

- [5] Cohen, R. and Krakauer, H., "Ferroelectrics" 136 (1992) 65.
- [6] Cohen, R. and Krakauer, H., "Ferroelectrics" 150 (1993) 1.
- [7] Kingery, D.W., Bowen, K.H. and Uhlman, R.D., "An Introduction to ceramics" (1975) John Willy and Sons Inc.
- [8] Bagyoko, D., Zhao, L.G., Fan, D.J. and Wang, T.J., Proc. Louisiana, Acad. Sci, 60(1997) 43-46.
- [۹] صالحی حمداله، حسینی، سیدمحمد و شاه‌طهماسبی، ناصر، «تعیین ساختار نواری بلور تیتانات باریم در فاز تتراگونال»، ارائه شده در دهمین همایش انجمن بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، دانشگاه سیستان و بلوچستان، ۱۲-۱۱ دی ماه ۱۳۸۱.
- [10] Kohn, W. and Sham, L.J., Phys. Rev. 140 (1965) 1133.
- [11] Hohenberg, P. and Kohn, W., Phys. Rev. B 6 (1964) 864.
- [12] Perdew, P.J., Physical, B 172 (1991) 1-6.
- [13] Perdew, P.J. and Chevary, A.J., Phys. Rev. B 46 (1992) 6671-6687.
- [14] Blaha, P. and Schwarz, K., "WIEN2k" Vienna University of Technology Austria, (2002).