

## شبیه سازی اثر افزودن تیتانیم روی چگالی حالتها و گاف انرژی PZT

سید جواد موسوی<sup>۱\*</sup>، اعظم پورحیب یکتا<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت

<sup>۲</sup> گروه ریاضی، دانشگاه آزاد اسلامی صومعه سرا

### چکیده

با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با پتانسیل تبدیلی-همبستگی در تقریب LSDA+U، اثر افزودن تیتانیم روی ترکیب PZT مورد بررسی و محاسبه قرار گرفت. نتایج حاصل از محاسبه چگالی حالت های الکترونی، مکان ترازهای 3d اتم های تیتانیم را لبه نوار رسانش PZT در ترکیبات مختلف نشان می دهد. که گویای تاثیر حضور تیتانیم در اندازه گاف انرژی است. محاسبات نشان داد که با افزایش تیتانیم در ترکیب، مقدار گاف انرژی ترکیبات حاصل کاهش جزئی پیدا می کند.

**کلمات کلیدی:** نظریه تابعی چگالی، چگالی حالت های الکترونی، گاف انرژی.

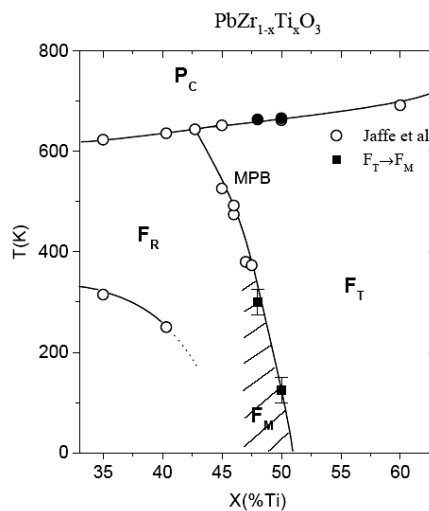
### ۱ مقدمه

موادی که دارای ساختار پروسکیت هستند مانند اکسید ها، در مرکز تحقیقاتی قرار دارند که روی مواد پیرو الکتریک و پیزوالکتریک انجام می شود. این موضوع به دلیل ساختار مکعبی نسبتاً ساده این مواد و نیز گوناگونی فازهای تقارنی آن ها می باشد. از جمله مهم ترین این مواد می توان ماده فرو الکتریکی به نام  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  که به اختصار آن را PZT می نامند را معرفی نمود. این ماده با توجه به کاربردهایش مود توجه فراوانی بوده است. این ماده مرزی در فازهای مختلفش دارد که ساختارهای رموهدرال و تتراگونال را از یکدیگر جدا می سازد که به این مرز، مرز مرفوتروپیک گویند [۱].

فازهایی که در این ناحیه قرار دارند خاصیت پیزوالکتریکی بسیار بالائی هستند. جافه (Jaffe) و همکارانش [۱] موفق شدند که دیاگرام فازهای PZT را در دماهای مختلف به دست آورند. که این دیاگرام بر حسب درصد ترکیب عناصر تیتانیم و زیر کونیوم ترسیم گردید. شکل (۱) دیاگرام فازهای مختلف PZT را بر حسب درصد ترکیب تیتانیم نشان می دهد.

<sup>°</sup>عهده دار مکاتبات

آدرس الکترونیکی: [sjmmousavi@yahoo.com](mailto:sjmmousavi@yahoo.com)



شکل ۱: دیاگرام فازهای مختلف PZT را بر حسب درصد ترکیب تیتانیم

با توجه به این دیاگرام، سه ناحیه متمایز در آن قابل مشاهده است. ویژگی های فرو الکتریکی PZT در دو ناحیه دیده می شود که یکی در ناحیه ای است که درصد زیر کونیوم کم است (ساختار رمبوهدرال  $F_R$ ) و ناحیه دیگر دارای درصد تیتانیم کم می باشد. (ساختار تتراگونال  $F_T$ ). مرز بین این دو ناحیه، مرز مرفوتروپیک است که در این مرز درصد ترکیب تیتانیم و زیر کونیوم تقریباً برابر است ( $x=0.47$ ).

از PZT در ساختار سنسورهای مختلف، ترانسدیوسرهای اولتراسونیک با قابلیت ها و کیفیت های مختلف، نوسانگرها و مشدد ها و نیز مبدل های پیزوالکتریک استفاده های فراوانی می شود [۲-۴]. در دهه های اخیر از این ماده بصورت لایه های نازک در ساختن خازن ها و حافظه های کامپیوتری و نیز در ابزارهای اپتوالکترونیک استفاده شده است [۵-۷]. به طور کلی ویژگی های PZT را می توان بر حسب ویژگی های ناشی از مزیت های دی الکتریکی، پیرو الکتریکی و پیزو الکتریکی دانست طوریکه این ماده دارای ثابت دی الکتریک بزرگی است که کار بردهای الکترونیکی آنرا افزایش می دهد. این ماده دارای گاف انرژی مناسب و دمای کوری بالائی می باشد. تحقیقات فراوانی در خصوص ویژگی های الکترونیکی PZT انجام شده است [۸-۹]. در این مقاله ما نتایج بررسی هایی را که روی فازهای مختلف PZT انجام داده ایم را گزارش می نمایم. از جمله مهم ترین ویژگی های مواد الکترونیکی گاف انرژی آن هاست که در واقع فاصله نوار ظرفیت و نوار رسانش می باشد در این تحقیق ما تغییرات گاف انرژی را برای فازهای مختلف PZT مورد بررسی قرار داده ایم.

ما در بررسی نظری فازهای PZT از روش های ابتدا به ساکن و ابسته به حل معادلات تک ذره ای کوهن-شم استفاده کرده ایم. با توجه به ویژگی های این روش ها، از تقریب های مختلف LDA، GGA و LSDA+U در محاسبات استفاده گردید. چون ترکیبات PZT فرو الکتریک هستند و موادی با همبستگی های قوی می باشند باید اثرات ناشی از این همبستگی های قوی در محاسبات لحاظ شود که به این منظور در پتانسیل همبستگی - تبادلی از جمله مربوط به پتانسیل اریتالی نیز استفاده گردید. به عبارتی از پتانسیل ها بار در محاسبات استفاده شد. در نتیجه روش LSDA+U به عنوان روش مناسب تر انتخاب گردید که نتایج مربوط به این روش را در این مقاله

مطرح می نمایم. از عمده مشکلات روش های LDA و GGA این است که گاف انرژی حاصل از این روش ها نسبت به مقدار واقعی تجربی کمتر محاسبه می شود که روش  $GGA+U$  تا حد زیادی این مشکل را رفع می نماید.

## ۲ روش محاسبات

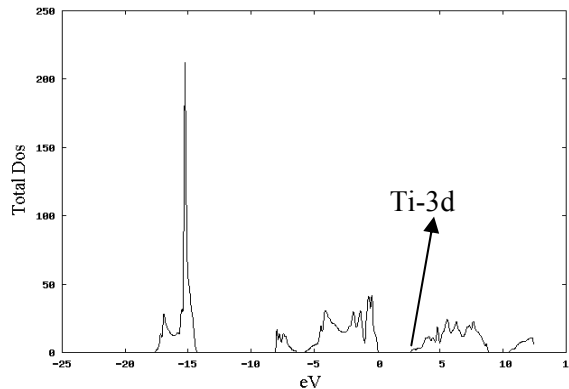
محاسبات به وسیله شیوه های خود سازگار با حل معادلات کوهن-شم با روش پتانسیل کامل امواج تخت بهبود یافته (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی انجام شده است. در انجام محاسبات از تقریب های مختلف LDA، GGA و  $LSDA+U$  استفاده شد که با توجه به در نظر گرفتن بر همکنش های قوی در محاسبات، نتایج حاصل از تقریب  $LSDA+U$  گزارش می شود. ضرایب ورودی را به صورت زیر انتخاب نمودیم که این مقادیر پس از انجام بهینه سازی های اولیه انجام شد. پس از بهینه سازی مقدار  $RK_{max}=7$  انتخاب شد که R شعاع کوچکترین کره موفین تین و  $K_{max}$  ضریب قطع برای موج تخت می باشد. اندازه بزرگترین بردار در چگالی بار برای بسط فوریه یعنی  $G_{max}=14$  و شعاع کره های موفین تین  $RMT(Pb)=2.4a.u.$ ،  $RMT(Zr)=1.85 a.u.$ ،  $RMT(Ti)=1.80 a.u.$  و  $RMT(O)=1.6 a.u.$  انتخاب شد.

## ۳ نتایج محاسبات

هدف این بررسی اثر افزودن تیتانیم روی خواص الکترونیکی از جمله گاف انرژی  $PZT$  است. بنابراین تغییرات گاف انرژی را برای چند درصد مختلف از ترکیب تیتانیم محاسبه نمودیم. برای شبیه سازی درصد ترکیب های تیتانیم از ابر سلول های مختلفی از  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  استفاده شد. اولین ترکیب مورد نظر  $Pb(Zr_{0.875}Ti_{0.125})O_3$  است که در آن در ترکیب  $PZT$ ،  $\frac{1}{8}$  از اتم تیتانیم وجود دارد. برای شبیه سازی چنین ساختاری از روش ساخت ابر سلول استفاده کردیم. ابر سلولی شامل ۸ یاخته از شبکه  $PZT$  ساختیم و با جایگزینی یک اتم تیتانیم به جای یکی از اتم های زیر کونیم، به ترکیب  $Pb(Zr_{0.875}Ti_{0.125})O_3$  رسیدیم. شکل (۲) چگالی حالت های کل  $Pb(Zr_{0.875}Ti_{0.125})O_3$  را نشان می دهد که در آن سه ناحیه برای چگالی های الکترونی قابل تفکیک است. ناحیه ای که در اطراف انرژی  $15eV$ - قرار دارد نوار ظرفیت پایین است که پهنائی در حدود  $2eV$  دارد. ناحیه ای که پائین تر از فرمی (انرژی صفر نمودار) قرار دارد نوار ظرفیت بالا است که پهنای آن در حدود  $8eV$  مشاهده می شود و نهایتاً نوار موجود در بالای تراز فرمی، نوار رسانش است این نوار در واقع نوار خالی از الکترون در حالت پایه یک ماده است. موقعیت نوارهای ظرفیت و رسانش در مواد مختلف ویژگی های الکترونی آن ها را تحت تاثیر قرار می دهد. فاصله نوار ظرفیت بالا تا نوار رسانش، گاف انرژی است که مقدار این گاف مقدار رسانندگی یک ماده را مشخص می کند. بر اساس مقدار گاف انرژی مواد است که آن ها را رسانا، نارسانا یا نیمه رسانا معرفی می کنیم. چگالی حالت های  $Pb(Zr_{0.875}Ti_{0.125})O_3$  مورد محاسبه و بررسی قرار گرفت.

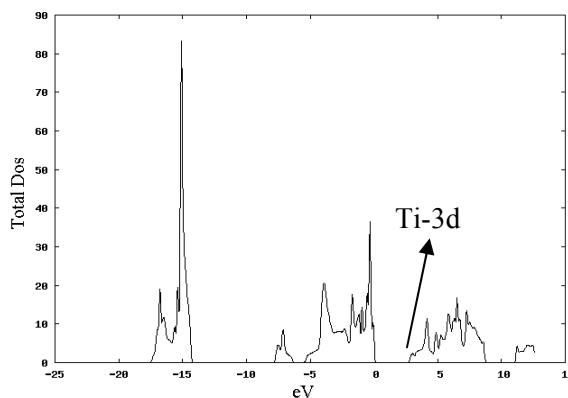
محاسبات با روش GGA+U انجام گردید که در آن مقدار پارامتر U برابر 0.9eV و  $\zeta$  برابر صفر بهینه‌سازی شد.

مطابق شکل مکان چگالی حالت های اتم تیتانیم دقیقاً در لبه گاف انرژی و در ابتدای نوار رسانش قرار دارد. بنابراین می توان حدس زد که وجود تیتانیم در ترکیب می تواند تغییرات احتمالی را در گاف انرژی ایجاد نماید. مقدار گاف انرژی این ترکیب برابر است با 2.54eV محاسبه گردید.



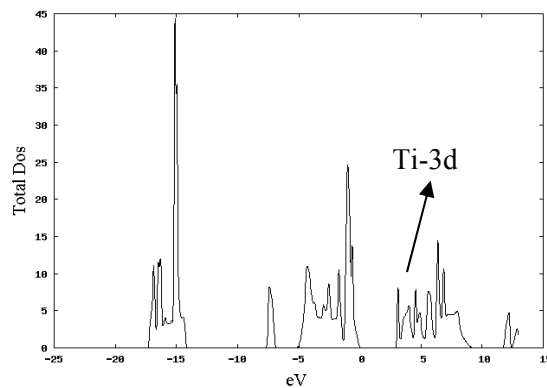
شکل ۲: چگالی حالت های کل  $Pb(Zr_{0.875}Ti_{0.125})O_3$

حال درصد تیتانیم در ترکیب را اضافه می کنیم تا به ترکیب  $Pb(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O_3$  برسیم که برای شبیه سازی این ترکیب از ابر سلول PZT با چهار یاخته استفاده نمودیم. چگالی حالت های حاصل از  $Pb(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O_3$  در شکل (۳) رسم شده است. مکان چگالی حالت های اتم تیتانیم در لبه نوار تیتانیم مشاهده می شود. مقدار گاف انرژی این ترکیب برابر 2.4eV محاسبه گردید.



شکل ۳: چگالی حالت های حاصل از  $Pb(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O_3$

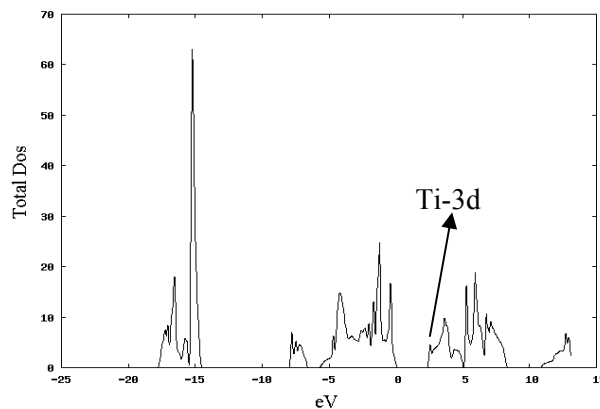
شکل ۴ چگالی حالت های  $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$  را نشان می دهد.



شکل ۴: چگالی حالت های  $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$

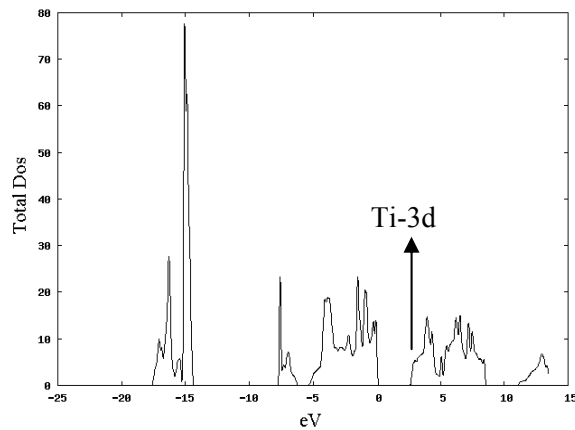
برای شبیه سازی این ترکیب از ابر سلولی با دو یاخته از ترکیب استفاده کرده ایم که به جای یکی از اتم های زیر کونیم، یک اتم تیتانیم قرار داده شده است. مقدار گاف انرژی برابر با  $2.12\text{eV}$  محاسبه گردید و مکان تراز  $3d$  اتم های تیتانیم در ابتدای باند رسانش مشاهده می شود.

شکل (۵) چگالی حالت های ترکیب  $Pb(Zr_{0.33}Ti_{0.66})O_3$  را نشان می دهد. برای شبیه سازی این ترکیب از ابر سلولی با سه یاخته  $PZT$  استفاده شده است که به جای دو اتم زیر کونیم در ترکیب دو اتم تیتانیم قرار داده شده است. مقدار گاف انرژی حاصل از این ترکیب برابر با  $1.91\text{eV}$  محاسبه شد.



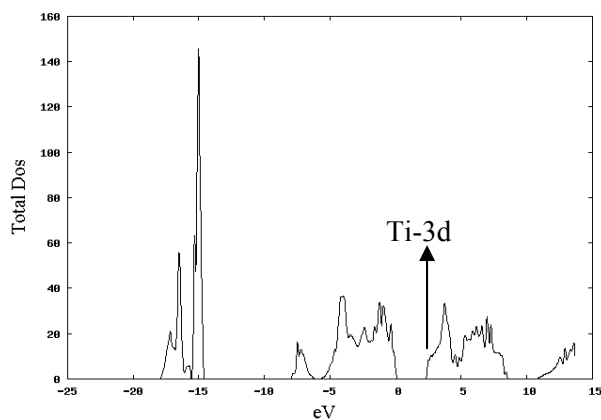
شکل ۵: چگالی حالت های ترکیب  $Pb(Zr_{0.33}Ti_{0.66})O_3$

درصد ترکیب تیتانیم را باز هم افزایش داده و  $75\%$  در ترکیب رساندیم به طوریکه با استفاده از ابر سلولی با چهار یاخته از  $PZT$  و جایگزین نمودن سه اتم زیر کونیم با سه اتم تیتانیم به ترکیب  $Pb(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$  رسیدیم. چگالی حالت های این ترکیب محاسبه گردید (شکل ۶) و مقدار گاف انرژی حاصل از آن برابر  $1.84\text{eV}$  به دست آمد.



شکل ۶: چگالی حالت های ترکیب  $Pb(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O_3$

شکل (۷) چگالی حالت های الکترونی ترکیب  $Pb(Zr_{0.125}Ti_{0.875})O_3$  را نشان می دهد. در شیب سازی این ترکیب، از ۸ یاخته *PZT* استفاده شد و به جای ۷ اتم زیر کونیوم، هفت اتم تیتانیم قرار داده شده است. مقدار گاف انرژی حاصل از این ترکیب برابر با  $1.73\text{eV}$  به دست آمد.



شکل ۷: چگالی حالت های الکترونی ترکیب  $Pb(Zr_{0.125}Ti_{0.875})O_3$

با مقایسه مقادیر گاف انرژی ترکیبات مختلف می توان نتیجه گیری کرد که افزودن تیتانیم به ترکیب *PZT* باعث افزایش رسانندگی این ماده می شود چون این عمل مقدار گاف انرژی ترکیبات حاصل را کوچکتر می نماید.

#### ۴ نتیجه گیری

اثر افزودن تیتانیم به ترکیب *PZT* با استفاده از روش های تئوری مبتنی بر نظریه تابعی چگالی و حل معادلات کوهن-شم مورد بررسی و محاسبه قرار گرفت. با ساخت ابرسلول های مناسب از یاخته *PZT* توانستیم درصد های مختلفی از تیتانیم را در ترکیب قرار دهیم. محاسبات الکترونی انجام شده روی این ترکیبات نشان داد که مکان

تراز 3d اتم های تیتانیم در لبه نوار رسانش است و بر مقدار گاف انرژی ماده تاثیر گذار می باشد. تغییرات گاف انرژی ترکیبات مختلف مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده گردید که افزایش تیتانیم، گاف انرژی ترکیبات PZT را به آرامی کاهش میدهد و رسانندگی ماده بیشتر می شود.

## منابع

- [1] B. Jaffe, W.R. Cook, and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics (Academic Press, London, 1971).
- [2] Kenji Uchino, Ferroelectric Devices (Materials Engineering, 16), Marcel Dekker, New York, 1999, ISBN 0824781333.
- [3] Y. Xu, Ferroelectric Materials and Their Applications, North- Holland, Amsterdam, 1991, ISBN 0-444-88354-1.
- [4] Masanori Okuyama, Yoshihiro Ishibashi, Ferroelectric Thin Films: Basic Properties and Device Physics for Memory Applications, Springer, Berlin, New York, 2005, ISBN 3540241639 9783540241638.
- [5] D.L. Polla, Microelectron. Eng. 29 (1995) 51–58.
- [6] P. Muralt, J. Micromech. Microeng. 10 (2000) 136–146.
- [7] D.L. Polla, L.F. Francis, MRS Bull. 21 (7) (1996) 59–65.
- [8] Gotthard Sa'ghi-Szabo', Ronald E. Cohen, Henry Krakauer, First-principles study of piezoelectricity in tetragonal PbTiO<sub>3</sub> and PbZr<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>O<sub>3</sub>, Phys. Rev. B 59 (1999-II) 12771-12776.
- [9] Ronald E. Cohen, Henry Krakauer, Ferroelectrics 136 (1992) 65–83.
- [10] Ph. Ghosez, E. Cockayne, U.V. Waghmae, K.M. Rabe, Lattice dynamics of BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> and PbZrO<sub>3</sub>: a comparative firstprinciples study, 1999, arXiv: cond-mat/9901246v2.