

# محاسبه پارامترهای ساختاری و چگالی ابر الکترونی ترکیب $TaB_2$ با استفاده از روش شبه پتانسیل

مریم مسعودی\*<sup>+</sup>

اهواز، دانشگاه پیام نور واحد اهواز، گروه فیزیک

حمداالله صالحی

اهواز، دانشگاه شهید چمران، دانشکده علوم، گروه فیزیک

**چکیده:** در این پژوهش چگالی ابر الکترونی ترکیب  $TaB_2$  در فاز هگزاگونال با گروه فضایی  $P6/mmm$  محاسبه شده و ویژگی‌های ساختاری آن مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبه‌ها با استفاده از روش امواج تخت با شبه پتانسیل فوق نرم در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی با نرم افزار کوانتوم اسپرسو انجام شده است. در این روش برای انرژی همبستگی - تبادلی از تقریب شیب تعمیم یافته  $GGA(PBE)$  استفاده شده است. با توجه به مقدار زیاد مدول حجمی و مقدار کم تراکم پذیری‌های خطی و حجمی دریافت می‌شود که این ترکیب دارای سختی زیادی می‌باشد. نمودار چگالی ابر الکترونی نشان دهنده‌ی پیوند کوالانسی بین اتم‌های  $Ta$  و  $B$ ، همچنین بین دو اتم  $B$  مجاور است. نتیجه‌های به دست آمده در کار حاضر سازگاری خوبی با نتیجه‌های تجربی و کارهای دیگران دارند.

**واژه‌های کلیدی:**  $TaB_2$ ، ثابت شبکه،  $DFT$ ، مدول حجمی، چگالی ابر الکترونی.

**KEY WORDS:**  $TaB_2$ , Lattice constant,  $DFT$ , Bulk modulus, Electronic charge distribution.

## مقدمه

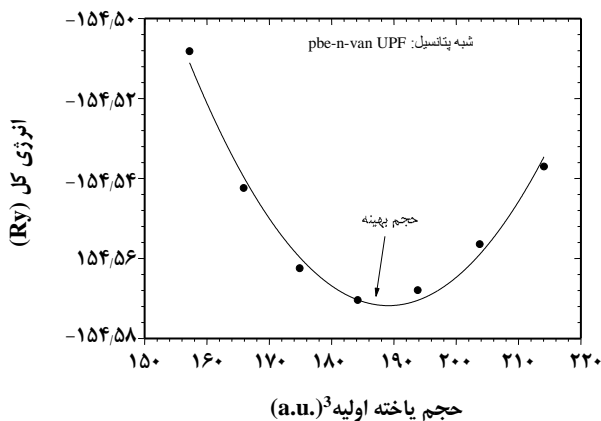
رسوب جریان الکتریکی ضربه‌ای پیشنهاد شده است، که از فناوری رسوب پلاسمای جرقه‌ای (SPS)<sup>(۱)</sup> استفاده می‌شود [۳]. تانتالیم دی‌بورید دمای ذوب بالا، سختی بالا و ضریب هدایت الکتریکی و گرمایی خوب و مقاومت بسیار زیادی در برابر اسیدها و بازها دارد [۴]. از طرفی داشتن مقاومت دمایی بالا، مقاومت در برابر شوک‌های گرمایی و مقاومت در برابر اکسیدشدن لازمه حضور در سامانه‌های حفاظت گرمایی است. بنابراین ترکیب این ویژگی‌ها آن را به صورت عامل مفیدی در مواد برنده، کوره‌های ذوب با دمای بالا، پوشش حفاظت و گرمایی و... درآورده است.

دی‌بورید فلزهای واسطه، به‌علت ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاصشان همچون سختی، نقطه ذوب بالا و غیره از دیرباز توجه فیزیک‌دانان و دانشمندان علم مواد را به خود جلب کرده است [۱]. تانتالیم دی‌بورید ساختار هگزاگونال با گروه فضایی  $P6/mmm$  شبیه  $AIB_2$  دارد. این بلور همچنین به شکل‌های شش وجهی با گروه فضایی  $P6_3/mmc$  شبیه  $ReB_2$  و در فاز اورتورومبیک با گروه فضایی  $Pmmn$  شبیه  $OsB_2$  نیز یافت شده است [۲]. در این پژوهش فاز هگزاگونال با گروه فضایی  $P6/mmm$  این ترکیب بررسی می‌شود. به تازگی تهیه  $TaB_2$  از پودرهای  $B$  و  $Ta$  از روش

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: masoudi\_373ph@yahoo.com

(۱) Spark plasma synthesis



شکل ۱- نمودار انرژی کل بر حسب حجم برای ترکیب TaB<sub>2</sub>.

و با نتیجه‌های دیگران مقایسه شده‌اند. نتیجه‌های مربوط به این محاسبه‌ها در جدول ۱ آمده‌است. مطابق این جدول، نتیجه‌های محاسبه‌ها انجام شده سازگاری بسیار خوبی با نتیجه‌های تجربی دارند و این بیانگر انتخاب شبه پتانسیل مناسب برای ترکیب دی‌بورید تانتالیم می‌باشد. همچنین مقدار بالایی مدول حجمی و مقدار کم تراکم‌پذیری نشان می‌دهد که این ترکیب جسمی سخت است که به راحتی تغییر شکل نمی‌دهد و بلور آن انرژی زیادی برای تغییر شکل لازم دارد.

### بررسی تأثیر فشار بر روی ترکیب TaB<sub>2</sub> و تراکم‌پذیری ترکیب

برای بررسی اثر تغییرهای فشار روی ساختار هگزگونال TaB<sub>2</sub> بایستی وابستگی حجم به فشار را از معادله‌ی حالت مورناگون به‌دست آورد. برای این کار ابتدا از معادله ۱ نسبت به حجم مشتق گرفته شده، سپس با توجه به معادله‌ی ترمودینامیکی  $dE = -PdV$  وابستگی حجم به فشار به‌دست می‌آید. نمودار وابستگی حجم به فشار در بازه ۰-۱۰۰ گیگاپاسکال برای ترکیب تانتالیم دی‌بورید در شکل ۲ نشان داده شده‌است.

همچنین با استفاده از معادله‌ی حالت مورناگون (معادله ۱) می‌توان تغییرهای پارامترهای شبکه تعادلی  $\frac{a}{a_0}$ ،  $\frac{c}{c_0}$  و  $\frac{V}{V_0}$  را بر حسب فشار برای این ترکیب به‌دست آورد که نمودار این تغییرها در شکل ۳ نشان داده شده‌است.

با توجه به شکل‌های ۲ و ۳ درمی‌یابیم که با اعمال فشار، حجم کاهش می‌یابد اما این تغییر حجم نسبت به اعمال زیاد فشار محسوس نمی‌باشد و مقاومت بلور در برابر فشار را نشان می‌دهد.

همچنین به علت پایداری شیمیایی بسیار خوب TaB<sub>2</sub> در دماهای بسیار بالا، استفاده از این ترکیب در زمینه نانو، لایه‌های نازک و سرامیک‌ها در حال افزایش است [۵، ۶].

## روش محاسبات

محاسبه‌ها با استفاده از روش امواج تخت با شبه پتانسیل بیش نرم<sup>(۱)</sup> در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی با نرم افزار کوانتوم اسپرسو [۷] انجام شده است. در این روش برای انرژی همبستگی - تبادل از تقریب شیب تعمیم یافته GGA(PBE)<sup>(۲)</sup> [۸] استفاده شده است. ثابت‌های شبکه‌ی تجربی مورد استفاده به‌صورت  $a = 370.88 (\text{Å})$  و  $c = 324.1 (\text{Å})$  انتخاب شده‌اند [۹]. برای جداسازی حالت‌های ظرفیت از مغزه، انرژی مرز جدایی بین الکترون‌های ظرفیت و مغزه برابر ۲۲ ری‌دبرگ قرار داده شده است که با ۶ چرخه و با اختلاف انرژی از مرتبه  $5 \times 10^{-8}$  به همگرایی رسید. برای رسیدن به این همگرایی، از توزیع نقاط (۶۶۶) استفاده و ۲۵۸۱ موج تخت تولید شده است.

## نتیجه‌ها و بحث

### ویژگی‌های ساختاری

یکی از پارامترهای مهم در محاسبات، ثابت‌های شبکه هستند. این پارامترها به‌طور تجربی اندازه‌گیری شده و در دسترس هستند. با این حال برای تأیید نظری مسئله، دوباره باید محاسبه شوند. برای این منظور انرژی حالت پایه ترکیب برای هر مورد محاسبه شده و با تغییرهای جزئی در اطراف حجم تعادلی وردش داده می‌شود. تغییرهای انرژی بر حسب حجم از روش معادله‌ی حالت مورناگون داده می‌شود. این معادله به‌صورت زیر است [۱۰]:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B_0'} \left[ \frac{V}{V_0} + \frac{(V/V_0)^{1-B_0'}}{B_0' - 1} - B_0' \right] \quad (1)$$

در این معادله  $V_0$  حجم سلول اولیه،  $E_0$  انرژی حالت پایه در دما و فشار صفر،  $B_0$  مدول حجمی و  $B_0'$  مشتق مدول حجمی است. با برازش نقاط به دست آمده به کمک معادله‌ی حالت مورناگون نمودار انرژی کل بر حسب حجم به‌دست می‌آید. این نمودار برای ترکیب TaB<sub>2</sub> در شکل ۱ نشان داده شده است.

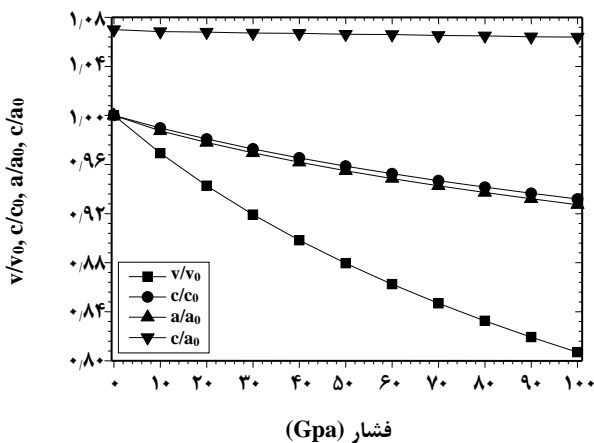
به دنبال این محاسبه‌های ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق آن، تراکم‌پذیری در فشار صفر و... برای این ترکیب محاسبه

(۱) Ultra-soft pseudo-potential

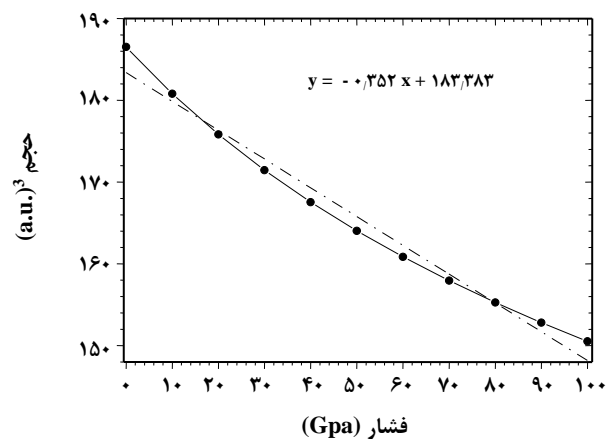
(۲) Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

جدول ۱- پارامترهای ساختاری محاسبه شده و مقایسه آن‌ها با نتیجه‌های دیگران برای ترکیب TaB<sub>2</sub>.

تقریب پارامتر ساختاری	این کار	کار دیگران						تجربی [۹]
	PP(US)-PW GGA(pbe)	FP-LAPW GGA[۱]	TB-LMTO LDA[۲]	PP-PW GGA[۱۱]	PP-PW LDA[۴]	PAW LDA[۲]	PAW GGA[۲]	
a ثابت شبکه (Å)	۳٫۰۹۶	۳٫۰۷۴	۳٫۱۱۵	۳٫۰۹۹	۳٫۰۷۶	۳٫۰۶۱	۳٫۰۹۶	۳٫۰۸۸
در صد اختلاف با مقدار تجربی	۰٫۲۶	۰٫۴۵	۰٫۸۷	۰٫۳۶	۰٫۳۹	۰٫۸۷	۰٫۲۶	-
c ثابت شبکه (Å)	۳٫۳۱۳	۳٫۲۰۹	۳٫۲۴۴	۳٫۲۴۸	۳٫۲۰۳	۳٫۳۰۱	۳٫۳۴۶	۳٫۲۴۱
در صد اختلاف با مقدار تجربی	۲٫۲	۰٫۹۹	۰٫۰۹	۲٫۲	۱٫۲	۱٫۸	۳٫۲	-
c/a	۱٫۰۷	۱٫۰۵	۱٫۰۴	۱٫۰۵	۱٫۰۴	۱٫۰۸	۱٫۰۸	۱٫۰۵
در صد اختلاف با مقدار تجربی	۱٫۹	-	۰٫۹	-	۰٫۹	۲٫۸	۲٫۸	-
مدول حجمی B <sub>0</sub> (GPa)	۳۰۲٫۱	۳۴۰٫۸	-	-	۵۳۴٫۱	۳۳۴	۳۰۸	-
مدول مشتق B <sub>0</sub> '	۳٫۷۹	-	-	-	۴٫۲	۴٫۱۲	۴٫۰۸	-
تراکم پذیری K(GPa) <sup>-۱</sup>	۳٫۳ × ۱۰ <sup>-۳</sup>	۲٫۹ × ۱۰ <sup>-۳</sup>	-	-	-	-	-	-
طول پیوند Ta-B (Å)	۲٫۴۰۹	-	۲٫۴۲۱	۲٫۴۱۶	۲٫۳۹۱	-	-	-
طول پیوند B-B (Å)	۱٫۷۸۵	-	۱٫۷۹۹	۱٫۷۸۹	۱٫۷۷۶	-	-	-
حجم بهینه V <sub>0</sub> (Å <sup>3</sup> )	۲۷٫۶	-	-	-	-	۲۶٫۶۷	۲۷٫۷۷	-



شکل ۳- نمودار تغییرهای پارامترهای شبکه ترکیب TaB<sub>2</sub> بر حسب فشار.



شکل ۲- نمودار تغییرهای حجم سلول واحد بر حسب فشار برای ترکیب TaB<sub>2</sub>.

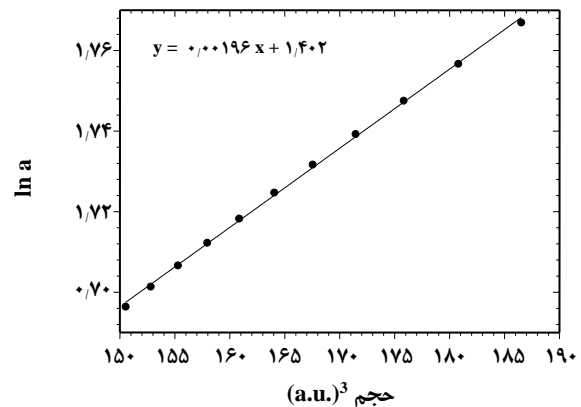
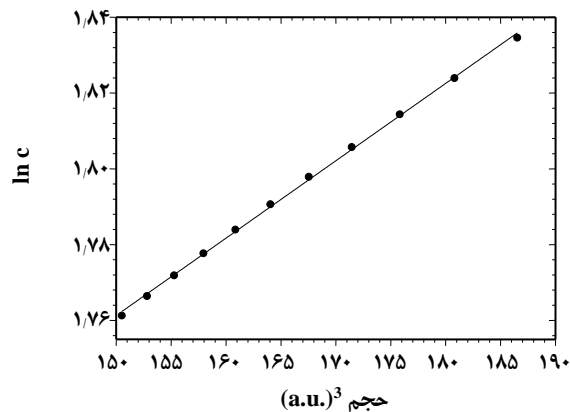
کمتر باشد، استحکام بلور بیشتر است. تراکم‌پذیری حجمی اثر تغییر فشار بر حجم یک سامانه هیدرواستاتیکی است. در دمای ثابت تراکم‌پذیری حجمی از معادله  $K_V = (-1/V_0)(dV/dP)$  به دست می‌آید. اگر دما ثابت باشد و تغییرها در یک بعد بررسی شود، تراکم‌پذیری خطی نامیده می‌شود و از معادله  $K_T = (-V_0/B_0)(d \ln(r)/dV)$  محاسبه می‌شود که r نمایانگر پارامترهای شبکه a و c، و B<sub>0</sub> مدول حجمی در فشار صفر است. با توجه به شکل ۲ و شکل ۴

همچنین از شکل ۳ دریافت می‌شود که با افزایش فشار پارامترهای شبکه کاهش می‌یابند، و کاهش پارامتر شبکه c بیشتر از پارامتر شبکه a است که به خاطر ناهمسانگردی ساختار TaB<sub>2</sub> است علت این ناهمسانگردی تفاوت در نوع و طول پیوندها در راستای a و c است، که این امر به خوبی با نتیجه‌های دیگران سازگاری دارد [۴].

تراکم‌پذیری که در واقع عکس مدول حجمی است، با استحکام‌پذیری بلور رابطه عکس دارد و هرچه تراکم‌پذیری بلور

جدول ۲- مقدارهای تراکم‌پذیری برای ترکیب TaB<sub>2</sub> و مقایسه آن‌ها با نتیجه‌های دیگران.

کمیت	این کار	نتایج نظری دیگران [۴]
$K_v$ (GPa) <sup>-1</sup>	$2 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$
$K_a$ (GPa) <sup>-1</sup>	$1,21 \times 10^{-3}$	$7,8 \times 10^{-4}$
$K_c$ (GPa) <sup>-1</sup>	$1,26 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$

شکل ۴- نمودار تغییرهای، الف)  $\ln a$  و ب)  $\ln c$  برحسب حجم برای ساختار TaB<sub>2</sub>.

ابر الکترونی در دو بعد برای صفحه‌ی (۲، ۴، ۰)، در شکل ۵ رسم شده‌است.

همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود، اتم‌های Ta و B با به اشتراک گذاشتن الکترون‌های خود یک پیوند کووالانسی قوی ایجاد کرده‌اند. همچنین با توجه به شکل دیده می‌شود که دو اتم بور مجاور یک پیوند بسیار قوی کووالانسی تشکیل داده‌اند. وجود این پیوندهای قوی دلالت بر استحکام زیاد ترکیب تانتالیم دی‌بورید دارد. مطابق شکل، انباشتگی زیاد ابر الکترونی بین اتم‌ها بر وجود این پیوندهای قوی دلالت دارد.

### نتیجه‌گیری

در این مقاله پارامترهای ساختاری بلور TaB<sub>2</sub>، با استفاده از روش PP(US)-PW در چارچوب DFT و با اعمال تقریب GGA(PBE) محاسبه و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نتیجه‌های به‌دست آمده برای ثابت‌های شبکه، مدول حجمی، حجم بهینه و... در کار حاضر سازگاری خوبی با نتیجه‌های تجربی دارند. مقدار زیاد مدول حجمی و مقدار کم تراکم‌پذیری دلالت بر استحکام بالای این ترکیب دارد. از طرفی با توجه به تغییرهای پارامترهای شبکه بر حسب فشار و تراکم‌پذیری‌های خطی دریافت می‌شود که برای

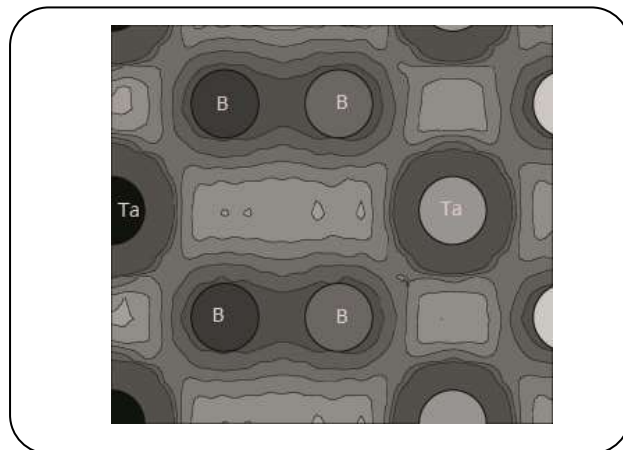
می‌توان تراکم‌پذیری حجمی و تراکم‌پذیری‌های خطی در راستای محور a و در راستای محور c را محاسبه نمود که نتیجه‌ها در جدول ۲ ارایه شده است.

با توجه به مقدار کم تراکم‌پذیری حجمی این ترکیب، همچنین زیاد بودن مدول حجمی می‌توان نتیجه گرفت که بلور TaB<sub>2</sub> سخت است و به راحتی تغییر شکل نمی‌دهد. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده مشخص است که تراکم‌پذیری خطی در راستای محور c بیشتر از تراکم‌پذیری خطی در راستای محور a است و با در نظر گرفتن اینکه تراکم‌پذیری کمتر نشان دهنده استحکام بلور است، می‌توان نتیجه گرفت برای تغییر شکل در صفحه‌های بلور در راستای محور c نسبت به محور a انرژی کمتری نیاز است.

### چگالی ابر الکترونی

چگالی ابر الکترونی در واقع چگونگی توزیع بار در اطراف اتم‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به توزیع بار در اطراف اتم‌ها می‌توان نوع پیوند بین آن‌ها را تشخیص داد. تراکم زیاد الکترون بین دو اتم نشان‌دهنده قوی بودن پیوند بین آن‌ها است. برای پی بردن به نوع و شدت پیوند میان اتم‌ها در ترکیب چگالی

نسبت به مقدارهای تجربی را تا اندازه‌ای می‌توان به این واقعیت نسبت داد که محاسبه‌های ما در دمای صفر انجام شده در حالی که نتیجه‌های تجربی در دمای غیر صفر به‌دست آمده است. همچنین به‌کار بردن تقریب‌ها برای انرژی همبستگی - تبدیلی سبب نادیده گرفتن برهمکنش‌های واقعی در سامانه بس‌ذره‌ای می‌شود. همچنین می‌توان انتخاب منطقه‌ی اول بریلوئن و انرژی قطع پایین را از دیگر عامل‌های خطا دانست. نمودار چگالی ابر الکترونی نشان می‌دهد که اتم‌های Ta و B با به اشتراک گذاشتن الکترون‌های خود یک پیوند کوالانسی قوی ایجاد کرده‌اند. همچنین دو اتم بور مجاور یک پیوند بسیار قوی کوالانسی تشکیل داده‌اند. وجود این پیوندهای قوی دلالت بر استحکام بالای ترکیب تانتالیوم دی‌بورید دارد.



شکل ۵- چگالی ابر الکترونی برای ترکیب  $TaB_2$  در صفحه‌ی (۰،۴،۲).

تغییر شکل در صفحه‌های بلور در راستای محور c نسبت به محور a انرژی کمتری نیاز است. انحراف جزئی مقدارهای به‌دست آمده

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۲/۱۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۶/۳

## مراجع

- [1] Shein I. R., Ivanovskii A.L., Elastic Properties of Mono- and Polycrystalline Hexagonal  $AlB_2$ -Like Diborides of s, p and d Metals from First-Principles Calculations, *J. Phys. Condens. Matter.*, **20**(41) (2008).
- [2] Zha W. J., Wang Y. X., Structural, Mechanical, and Electronic Properties of  $TaB_2$ ,  $TaB$ ,  $IrB_2$ , and  $IrB$ : First-Principle Calculations, *Solid State Chemistry.*, **182**(10): 2880-2886 (2009).
- [3] Mause C. et al., Spark Plasma Synthesis and Densification of  $TaB_2$  by Pulsed Electric Current Sintering, *Material letters.*, **65**(19-20): 3080-3082 (2011).
- [4] Zhang J.D., Cheng X.L., Li D.H., First-principles Calculations of Structural, Elastic and Electronic Properties of  $TaB_2$  with  $AlB_2$  Structure under High Pressure, *Computational Materials Science.*, **50**(2): 474-478 (2010).
- [5] Konovalov V.A., Terpiy D.N., Kostenko I.G., Vasetskaya L. A, Structure of Tantalum Diboride Thin Films Deposited by RF-Magnetron Sputtering, *Functional Materials.*, **15**(1):144-147 (2008).
- [6] Silvestroni L., Guicciardi S., Melandri C., Seiti D.,  $TaB_2$ -Based Ceramics: Microstructure, Mechanical Properties and Oxidation Resistance, *Journal of the European Ceramic Society.*, **32**(1): 97 -105(2012).
- [7] Giannozzi P., Baroni S., et al, Matteo Calandra: QUANTUM ESPRESSO: a Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials, *J. Phys. Condens. Matter.*, **21**(39) (2009).

DOI:10.1088/0953-8984/21/39/395502

- [8] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., [Generalized Gradient Approximation Made Simple](#), *Phys. Rev. Lett.*, **77**(18): 3865-3868 (1996).
- [9] Villars P., "[Pearsons's Handbook: Crystallographic Data for Intermetallic Phases](#)", ASM (1997).
- [10] Murnaghan F. D., "[The Compressibility of Media under Extreme Pressures](#)", Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America., **30**: 244-246 (1944).
- [11] Deligoza E., Colakoglu K., Ciftci Y. O., [Lattice Dynamical and Thermodynamical Properties of HfB<sub>2</sub> and TaB<sub>2</sub> Compounds](#), *Computational Materials Science.*, 47(4): 875-880 (2010).
- [12] Vajeeston P., Ravindran P., Ravi C., Asokamani R., [Electronic Structure, Bonding, and Ground-State Properties of AIB 2-Type Transition-Metal Diborides](#), *Phys. Rev. B.*, **63** (2001).  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.63.045115>