

بررسی ساختار الکترونی و الکتریکی پروسکایت اکسید بارییم تیتانیوم به روش شبیه‌سازی با استفاده از بسته نرم‌افزاری کوانتوم اسپرسو

علی حسین محمد ظاهری*

گروه فیزیک - دانشکده علوم - دانشگاه پیام نور

چکیده

در این کار پارامترهای ساختاری، الکترونی، ویژگی نوری و پارامترهای ساختاری ترکیب از جمله تابع چگالی و تابع چگالی جزئی مربوط به ترکیب پروسکایت اکسید بارییم تیتانیوم در چارچوب رهیافت‌های ابتدا به ساکن مورد بررسی قرار گرفته است. ساختار بارییم تیتانیوم ($BaTiO_3$) به دلیل ویژگی فروالکتریک فوق‌العاده با ثابت دی‌الکتریک بالا، تغییر دی‌الکتریک کم و نیز پایداری مکانیکی و شیمیایی در انواع متفاوتی از کاربردهای الکترونیکی مورد استفاده واقع می‌شود. نظریه تابع چگالی همراه با معادلات کوهن - شم (Kohn - Shame) محاسبات سامانه‌های بس ذره‌ای را به یک سامانه تک ذره‌ای تبدیل شدند که موجب ساده‌سازی و طولانی نبودن محاسبات می‌شود. بنابراین، این روش مبنای بیشتر محاسبات کوانتومی بلورها از جمله این کار شده است. در واقع محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی (DFT) و با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) با استفاده از نرم‌افزار اسپرسو و با کد PWscf محاسبه شده است.

کلید واژه: ساختار الکترونی، چگالی حالتها، نظریه تابعی چگالی، کوانتوم اسپرسو، اکسید بارییم تیتانیوم.

ایمیل نویسنده مسئول: ahmzaheri@gmail.com

۱- مقدمه

هر ماده‌ای با ساختار کریستالی مشابه با $CATiO_3$ را پروسکایت می‌نامند. نام پروسکایت از نام کاشف آن که نخستین بار در سال ۱۸۳۹ در کوه‌های روسیه موفق به کشف این ماده‌ی معدنی شد، گرفته شده است. البته امروزه هر ساختاری با شکل کریستالی کلی ABX_3 با فرض ساختار مکعبی شامل کاتیون A در رئوس مکعب، کاتیون B در مرکز مکعب که با ۶ آنیون X که در مرکز وجوه مکعب با تشکیل شبکه‌ی هشت‌وجهی قرار دارند را پروسکایت می‌نامند. ساختار الکترونی پروسکایت با پیوند X-B شکل می‌گیرد و کاتیون‌های A مستقیم در ویژگی الکترونی این مواد مشارکتی ندارند [۱-۳]. نخستین مطالعه بر ساختارهای پروسکایت‌ها توسط گلدشمیت و همکارانش در سال ۱۹۲۰ بود که پایه‌ی اکتشاف بیشتر گروه پروسکایت‌های اکسیدی (ABX_3) شد [۴]. در میان سه دهه‌ی اخیر تقاضا برای کاهش اندازه پروسکایت‌ها و حتی به شکل لایه نازک آن‌ها رو به افزایش بوده و این تقاضای لایه‌های نازک به طور عموم برای

لایه‌های کمتر از 1μ بوده است که ساخت و کاربرد آن‌ها نیز با بحث مواجه بوده است. همچنین، ساختار پروسکایت‌ها می‌تواند با ساختار هشت‌وجهی (octahedral) تشریح شود. ساختار بارییم تیتانیوم ($BaTiO_3$) به دلیل ویژگی فروالکتریک فوق‌العاده با ثابت دی‌الکتریک بالا، تغییر دی‌الکتریک کم و نیز پایداری مکانیکی و شیمیایی در انواع متفاوتی از کاربردهای الکترونیکی مورد استفاده واقع شود [۵]. این ماده یکی از مواد فروالکتریک است که به دلایل نخستین فروالکتریک اکسید، ساختار کریستالی ساده و استفاده گسترده آن در صنایع الکترونیکی، نوری و مخابراتی، بیشترین بررسی‌ها و مطالعات بر آن انجام شده است [۶-۱۱]. در دمای بالاتر از دمای کوری $T_c=130^\circ$ ، بستگی به مقدار ناخالصی ساختار مکعبی Pm_3m پایدار است با $a=4.009 \text{ \AA}$ [۱۲، ۱۳].

ویژگی دی‌الکتریک و فروالکتریک $BaTiO_3$ وابسته به اندازه آن شناخته شده است. روند فناوری کاهش ابعاد آن را در مقیاس نانو مورد توجه قرار

در رابطه‌ی بالا، جمله‌ی نخست انرژی جنبشی هسته‌ها و جمله‌ی دوم انرژی جنبش الکترون‌ها را نشان می‌دهند. همچنین، جملات سوم، چهارم و پنجم به ترتیب بیانگر انرژی‌های پتانسیل کولونی بین هسته‌ها و الکترون‌ها، الکترون‌ها با یکدیگر و هسته‌ها با یکدیگر هستند. در رابطه‌ی (۲) M_i جرم هسته‌ی i ام m_e جرم الکترون، r_i بردار مکان الکترون i ام، R_j مکان هسته‌ی j ام، P_i اندازه حرکت خطی الکترون و P_j اندازه حرکت خطی هسته‌ی j ام است.

با توجه به آنکه روش تابع چگالی در این کار مدنظر است و برای این منظور باید تابع چگالی الکترونی حالت پایه دستگاه N الکترونی را به دست آورد. این تابع به شکل ذیل تعریف می‌شود.

$$\hat{\rho}(r) = \sum_{i=1}^N \delta(r_i - r) \quad (3)$$

که r_i نشان دهنده‌ی مکان الکترون i ام است. برای حل معادله‌ی (۳) باید از قضایای هونبرگ - کوهن کمک گرفت. این بدان معناست که تمام اطلاعات سامانه را که پیشتر در معادله‌ی حالت در حالت پایه جستجو می‌کردیم. حالا باید در $\rho(r)$ در حالت پایه جستجو کنیم. ارتباط بین تابع چگالی و تابع حالت به شکل زیر تعریف می‌شود.

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N \sum_s |\Psi_j(r, s)|^2 \quad (4)$$

بنابراین، برای پیدا کردن چگالی الکترونی حالت پایه دستگاه N الکترونی بر هم کنش کننده در پتانسیل $V(r)$ معلوم، کافی است معادله‌ی شرودینگر تک الکترونی زیر حل شود که به آن معادله‌ی کوهن - شم گفته می‌شود.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_2(r) \right] \Psi_j(r) = \varepsilon_j \Psi_j(r) \quad (5)$$

با پیدا شدن N جواب اول، چگالی الکترونی از رابطه‌ی (۴) به دست می‌آید. و انرژی پایه دستگاه نیز از معادله‌ی زیر به دست می‌آید.

$$E(\rho) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + E_{ee}(\rho(r)) - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{r-r'} d^3r' - \int d^3r \rho(r) V_{ee}(r) \quad (6)$$

داده است [۱۴-۱۹]. پیشرفت فناوری فعلی یک تقاضای فراوانی برای توسعه مواد جدید فروالکترونیک و بهبود عملکرد مواد را ایجاد کرده است. باریم تیتانیم و مواد با پایه‌ی باریم تیتانیم به یکی از امیدوار کننده مواد فروالکترونیک برای پاسخگویی به تمام این خواسته‌های عملی تبدیل شده است.

۲- تئوری

بیشتر سامانه‌های فیزیکی از طریق نظریه‌های مکانیک کلاسیک و کوانتومی توصیف می‌شوند. اما این نظریه‌ها فقط قادر به حل دقیق مسئله‌های تک ذره‌ای و دو ذره‌ای هستند. سامانه‌های دارای بیش از دو ذره (سامانه‌های بس ذره‌ای) از طریق نظریه‌ها و تقریب‌های توسعه یافته و روش‌های محاسباتی قابل حل هستند. برای حل مسائل بس ذره‌ای روش‌های متعددی به وجود آمده است. نظریه تابع چگالی همراه با معادلات کوهن - شم (Kohn - Shame) محاسبات سامانه‌های بس ذره‌ای را به یک سامانه تک ذره‌ای تبدیل می‌کند که موجب ساده‌سازی و طولانی نبودن محاسبات می‌شود. بنابراین، این روش مبنای بیشتر محاسبات کوانتومی بلورها از جمله این کار شده است. بدیهی است برای بررسی ویژگی فیزیکی یک سامانه باید معادله‌ی شرودینگر را حل کنیم یعنی

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1)$$

برای یک سامانه بس ذره‌ای شامل الکترون‌ها و هسته‌ها هامیلتونی دستگاه به شکل ذیل است:

$$H_{tot} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + \sum_e \frac{P_e^2}{2m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 z_j}{R_j - r_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_j}{r_i - r_j} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_i - r_j} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{R_i - R_j} \quad (2)$$

نظر گرفتن لایه‌های $4d^{10}5s^25p^66s^2$ و برای تیتانیوم $(Ti, [Ne]3s^23p^64s^23d^2)$ و به حساب آوردن لایه‌های $(3s^23p^63d^24s^2)$ و همچنین، برای اکسیژن لایه دوم $(2s^22p^4)$ محاسبه شده است. در این کار ما ساختار $BaTiO_3$ را با استفاده از انرژی قطع و پیدا کردن کمترین انرژی بهینه کردیم. محاسبات نشان می‌دهد انرژی قطع ۲۴۰ الکترون ولت با شبکه $6*6*6$ بهینه ترین حالت برای این ساختار است. بنابراین، انرژی جنبش قطع (240ev) در میان این کار مورد استفاده واقع شد و منطقه بریلوئن با نقاط $(k\text{-point})$ در یک شبکه $6*6*6$ (شبکه مونخورست و پک) برای ساختار مکعبی $BaTiO_3$ مورد استفاده واقع شد.

۵- ساختار الکترونی

سلول واحد و نمای ساختار کریستالی مرکز - هشت وجهی پروسکایت $BaTiO_3$ به ترتیب در شکل‌های 1-a و 1-b نشان داده شده است. پارامترهای شبکه و موقعیت مکانی اتم‌ها، حاصل از کار تجربی [۲۳] به دست آمده‌اند و نیز حاصل از این کار در جدول ۱ آمده‌اند.

جدول ۱: پارامترهای شبکه و موقعیت مکانی اتمها

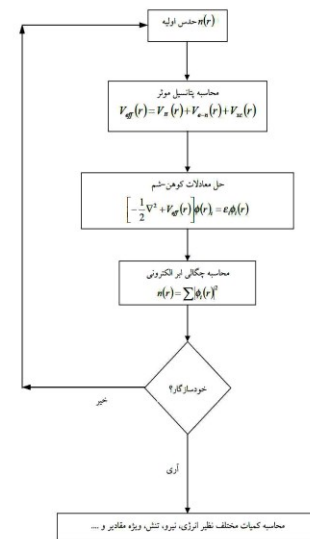
اتم	مکان- تجربی	مکان-DFT	پارامترها- تجربی	پارامترها-DFT
Ba	0.0, 0.0, 0.0	0.0, 0.09, 0.0	$=\beta=\delta=90\alpha$	$=\beta=\delta=90\alpha$
Ti	0.5, 0.5, 0.5	0.45, 0.5, 0.5	$a=b=c=3.99$	$a=b=c=3.708$
O1	0.5, 0.5, 0.0	0.409, 0.5, 0.0		
O2	0.5, 0.0, 0.5	0.409, 0.0, 0.5		
O3	0.0, 0.5, 0.5	-0.0, 0.5, 0.5		

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، مقادیر به دست آمده ی حاصل از این کار مطابقت خوبی با نتایج تجربی [۲۵] دارد. لازم به ذکر است، برای بهینه کردن حجم سلول واحد و محاسبه پارامترهای شبکه بخش $Vc\text{-relax}$ محاسباتی اسپرسو اجرا شده است. شکل (۲) بیانگر ساختار نواری $BaTiO_3$ است.

از طرفی، شکل دقیق $V_{xc}(\rho(r))$ را نیز نمی‌دانیم که برای این منظور از تقریب چگالی منطقه ای (LDA) همراه با تقریب گرادیان چگالی (GGA) بدست می‌آوریم.

۳- روش انجام محاسبات

محاسبات مبتنی بر نظریه تابعی چگالی [۲۰] و حل خود سازگار معادلات کوهن - شم [۲۱]، با بکارگیری نرم‌افزاری کوانتوم اسپرسو [۲۲] انجام شده است. در انجام محاسبات از تقریب گرادیان شیب تعمیم یافته (GGA) [۲۳] و شبه پتانسیل‌های فوق‌نرم استفاده شده است. با توجه به آزمون‌های همگرایی انجام شده، در بسط توابع موج و چگالی الکترونی، انرژی های قطع به ترتیب ۲۸ و ۲۲۰ رید برگ در نظر گرفته شده است. حل معادلات و هن - شم در این چارچوب مطابق با الگوریتم زیر انجام می‌شود.



الگوریتم حل معادلات کوهن-شم

۴- نتایج و بحث

محاسبات انجام شده بر پایه تئوری تابع چگالی (DFT) با استفاده از روش شبه پتانسیل امواج تخت با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) با جایگذاری در کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شده است. شبه پتانسیل مورد استفاده در این محاسبات، پتانسیل فوق نرم (USP) پیشنهاد شده توسط واندر بیلت است [۲۴]. شبه پتانسیل گفته شده براساس ساختار الکترونی باریم $(Ba, [Kr]4d^{10}5s^25p^66s^2)$ با در

بیانگر مشارکت اوربیتال 2s اتم اکسیژن، 3s، 3p، تیتانیوم و نیز 5s - 5p اتم باریوم است. قله های به دست آمده در گستره ی ۱ تا ۵/۵ الکترون ولت مربوط به اوربیتال های 4d و 5p اتم باریوم، اوربیتال های 4s و 3d تیتانیوم و 2p اتم اکسیژن هستند. و پیک های کوتاه تر در گستره ی ۸ تا ۱۳ الکترون ولت حاصل مشارکت اوربیتال های 4d باریوم 3d تیتانیوم که با اکسیژن هیبرید شده اند، است.

۶- نتیجه گیری و بحث

۶-۱- بهینه سازی مقدار k-point

مقدار بهینه شده Ecut را در داخل فایل ورودی قرار می دهیم و مقدار اولیه k-point را برابر ۴۴ قرار می دهیم. پس از اتمام محاسبات منفی ترین انرژی بهینه ترین مقدار برای k-point است. در زیر جدول (۲) محاسبات، k-point بر حسب انرژی کل آورده شده است.

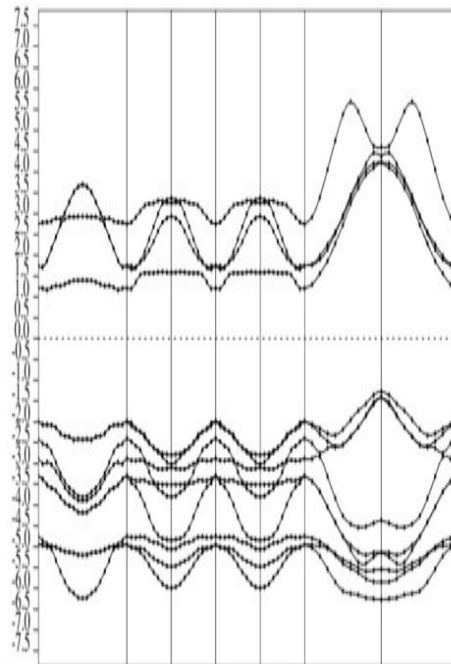
جدول ۲: مقادیر k-point و انرژی کل متناظر

K-point	Total energy
۴۴۴	-۱۰۴/۹۵۴۳۸۵۵۴
۶۶۶	-۱۰۴/۹۶۵۴۱۲۳۵
۸۸۸	-۱۰۴/۹۶۵۹۵۶۹۲
۱۰۱۰۱۰	-۱۰۴/۹۵۳۶۶۱۳۶

حال مقدار بهینه k-point و Ecut را در فایل ورودی قرار می دهیم و از کد محاسباتی vc-relax استفاده می کنیم تا هم طول بردارهای شبکه و مختصات اتم را بهینه کند.

۶-۲- محاسبه ساختار نواری

ساختار نواری $BaTiO_3$ در راستای خطوط تقارنی در شکل ۱ رسم شده است. در این شکل انرژی فرمی به عنوان مبدا و مقیاس انرژی بر حسب الکترون ولت است. همان طور که از شکل پیداست نوارهای انرژی تراز فرمی را قطع نکرده اند، و این نشان می دهد که ترکیب $BaTiO_3$ یک نیم رسانا است. مقدار گاف انرژی تقریبی برابر ۳ الکترون ولت است که سازگاری خوبی با مقدار محاسبه شده به صورت تجربی (۳/۲ الکترون ولت) دارد، علت



شکل ۱: ساختار نواری $BaTiO_3$

در این شکل مبدأ (صفر) روی محور عمودی سطح فرمی را نشان می دهد. پایین سطح فرمی نوار ظرفیت و بالای این سطح نوار هدایت را نشان می دهد. فاصله ی بین دو نوار مذکور نوار ممنوعه را نشان می دهد. در فیزیک نیم رسانا، پهنای باند ممنوعه در نیمه هادی ها بین صفر تا سه الکترون ولت است. دو نوع نوار ممنوعه با نام های مستقیم و غیرمستقیم داریم. نوار ممنوعه غیرمستقیم عبارت است از فاصله ی بین مینیمم باند رسانش و ماکزیمم باند ظرفیت در نقاط متفاوت فضای K. نوار ممنوعه مستقیم حد فاصل بین دو نوار روی محور انرژی (محور عمودی) است. همان طور که در شکل مشاهده می شود پهنای باند ممنوعه مستقیم $\cong 3.1$ الکترون ولت و غیرمستقیم 2.7 الکترون ولت است. بنابراین می توان گفت $BaTiO_3$ یک ماده ی نیم رسانای غیرمستقیم است.

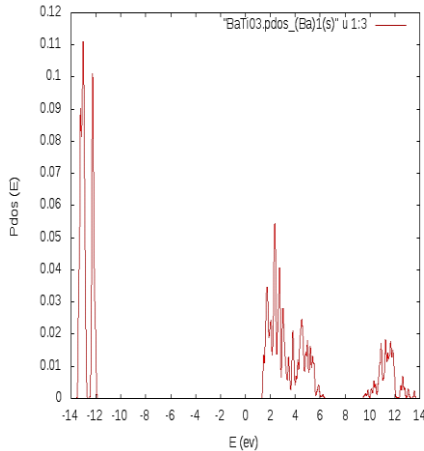
شکل (۴) که خروجی بخش DOS است، نشان دهنده ی چگالی حالت های کلی $BaTiO_3$ مکعبی در گستره ی ۲۰- تا ۲۰+ الکترون ولت است. برای توجیه پیک های این شکل باید به شکل های (۵ الف - ج)، (۶ الف - ج) و نیز (۷ الف - ج) مراجعه کنیم. صفر، نشان دهنده ی روی محور افقی شکل (۴) بیانگر سطح فرمی است. دو قله ی به دست آمده در گستره ی ۱۴- تا ۱۲- الکترون ولت



این تفاوت ممکن است به خاطر تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) باشد.

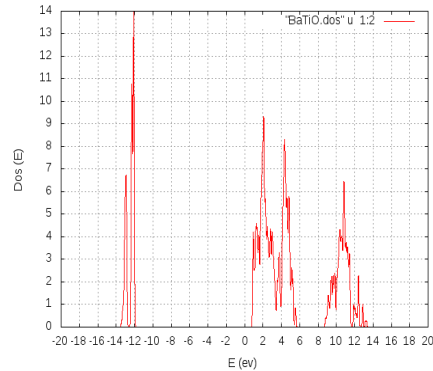
۶-۳- چگالی حالت‌های الکترونی $BaTiO_3$

توزیع الکترون در طیف انرژی توسط چگالی حالت‌ها (DOS) توصیف می‌شود و می‌تواند در آزمایشگاه‌های جذب نور اندازه‌گیری شود. طیف چگالی حالت‌های کل $BaTiO_3$ برحسب انرژی بدون در نظر گرفتن اسپین آن در گستره‌ی ۲۰- الکترون ولت تا ۲۰ الکترون ولت در شکل ۲ رسم شده است. در نمودار چگالی حالت‌ها انرژی صفر نشان‌دهنده‌ی تراز فرمی است. فاصله در تراز فرمی بیانگر ویژگی نیم‌رسانایی این ترکیب است.



شکل ۳: چگالی حالت‌های جزئی اتم Ba اوربیتال s

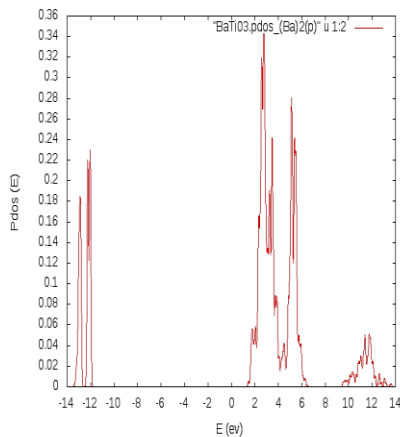
از این شکل مشخص است که چگالی حالت‌ها در حدود ۰/۱۱ حالت بر الکترون ولت است و مشارکت عمده‌ی آن در نوار ظرفیت است و تأثیر چندانی در رسانندگی ندارد. در شکل (۴) واضح است که مشارکت عمده‌ی اوربیتال p اتم Ba در بالای نوار ظرفیت و ته نوار رسانش است و دارای قله‌ای در حدود ۰/۳۴ حالت بر الکترون ولت است. همچنین اوربیتال p مشارکت محسوسی در ته نوار رسانش و مشارکت عمده‌ای در بالای نوار ظرفیت دارد.



شکل ۲: چگالی حالت‌های کلی $BaTiO_3$ (Dos)

۶-۴- چگالی حالت‌های جزئی $BaTiO_3$

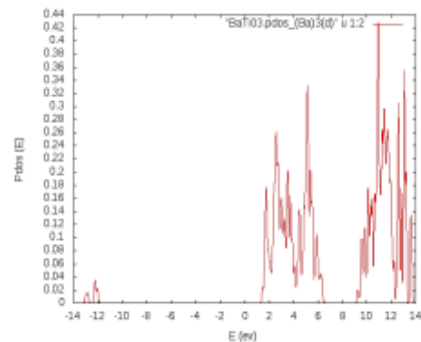
برای بررسی نحوی مشارکت اوربیتال‌های اتم‌های متفاوت $BaTiO_3$ چگالی حالت‌های جزئی را محاسبه و رسم می‌کنیم. چگالی حالت‌های جزئی (Pdos) از اتم‌های Ba ، Ti ، و O برای اوربیتال‌های s ، p ، و d محاسبه شده است. نمودارهای حاصل از این چگالی‌ها را برای هر اتم در اوربیتال‌های s ، p ، و d رسم کرده و در مورد هر اتم بحث می‌کنیم. ابتدا، چگالی حالت‌های مربوط به اوربیتال‌های s ، p ، و d اتم Ba رسم شده است. شکل (۳) مشارکت اوربیتال s اتم Ba را نشان می‌دهد.



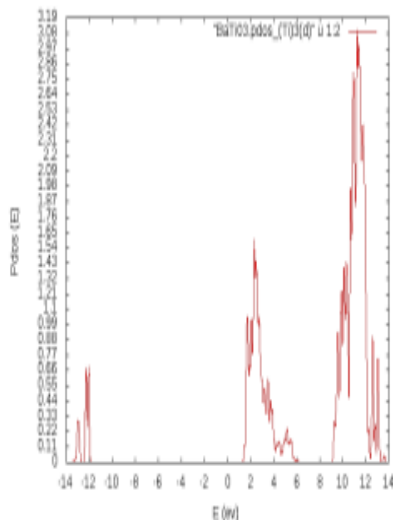
شکل ۴: چگالی حالت‌های جزئی اتم Ba اوربیتال p

از شکل (۵) پیداست که مشارکت عمده‌ی اوربیتال d اتم Ba بیشتر در نوار رسانش و بالای نوار ظرفیت است و قله‌ای در انرژی ۹ الکترون ولت دارد. چگالی حالت‌ها برای این اوربیتال حدود ۰/۴۳ الکترون ولت است و گرچه مشارکت خوبی در نوار ظرفیت دارد اما گستردگی مشارکت آن در نوار رسانش است.

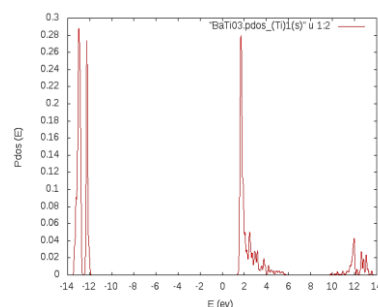
ولت است. همچنین، اوربیتال p مشارکت محسوسی در ته نوار رسانش دارد. از شکل (۸) پیداست که مشارکت عمده اوربیتال d اتم Ti بیشتر در نوار رسانش و بالای انرژی فرمی است و قله‌ای در حدود انرژی ۱۱ الکترون ولت دارد. چگالی حالت‌ها برای این اوربیتال حدود $۳/۰۸$ الکترون ولت است. همچنین، مشارکت ضعیفی در نوار ظرفیت دارد و گستردگی مشارکت آن در نوار رسانش است.



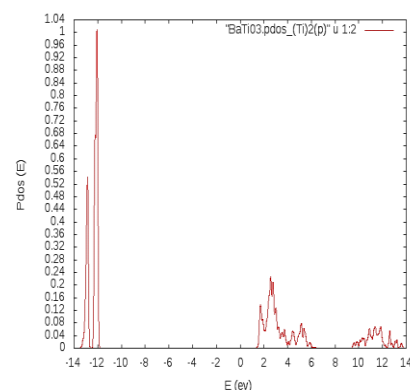
شکل ۵: چگالی حالت‌های جزئی اتم Ba اوربیتال d



شکل ۸: چگالی حالت‌های جزئی اتم Ti اوربیتال d

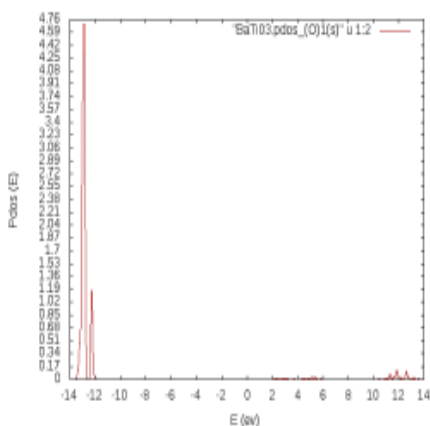


شکل ۶: چگالی حالت‌های جزئی اتم Ti اوربیتال s



شکل ۷: چگالی حالت‌های جزئی اتم Ti اوربیتال p

حال چگالی حالت‌های مربوط به اوربیتال‌های s ، p و d اتم O را رسم کرده و مورد بررسی قرار می‌دهیم. به دلیل طولانی شدن مطالب از سه اتم موجود در سل اولیه برای اتم O ، فقط اتم اول که در خروجی $pdos$ شماره خورده است را، مورد بررسی قرار می‌دهیم. شکل (۹) مشارکت اوربیتال s اتم O را نشان می‌دهد.



شکل ۹: چگالی حالت‌های جزئی اتم O اوربیتال s

حال چگالی حالت‌های مربوط به اوربیتال‌های s ، p و d اتم Ti را رسم کرده و مورد بررسی قرار می‌دهیم.

شکل (۶) مشارکت اوربیتال s اتم Ti را نشان می‌دهد. از این شکل مشخص است که چگالی حالت‌ها در حدود $۰/۲۹$ حالت بر الکترون ولت است و مشارکت عمده‌ی آن در نوار ظرفیت است و تأثیر بسزایی در گستره انرژی $۱/۵$ الکترون ولت تا $۲/۵$ الکترون ولت در رسانندگی دارد. در شکل (۷) واضح است که مشارکت عمده‌ی اوربیتال p اتم Ti در زیر انرژی فرمی و پایین نوار رسانش است و دارای قله‌ای در حدود یک حالت بر الکترون

۷- بررسی ویژگی نوری $BaTiO_3$

ویژگی نوری ماده براساس معادلات ماکسول به صورت ثابت‌های مشخصه ماده، مانند ثابت دی-الکتریک، تراوایی مغناطیسی و رسانندگی الکتریکی بیان می‌شوند از نظر فیزیکی، برای توصیف جامد می‌توان ثابت دی الکتریک یا تابع دی الکتریک مختلط $\epsilon(\omega)$ را به کار برد. علاوه بر این، طیف نوری شاید گسترده‌ترین وسیله برای بررسی برانگیختگی‌های الکترونی باشد. سایر ویژگی‌های نوری از جمله ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب و... با استفاده از تابع دی الکتریک به دست می‌آیند. بخش حقیقی تابع دی الکتریک توصیف کننده مقدار قطبش محیط و جریان حامل بار در حضور میدان خارجی است [۲۶]. بخش موهومی تابع دی الکتریک اختلال وابسته به زمان برای حالت‌های الکترونی در وضعیت پایه است و برای توصیف برهمکنش الکترون با فوتون یک شاخص مؤثر است [۲۷].

۸- تابع دی الکتریک

با استفاده از روابط کرامرز کرونیگ، فرم تابع دی الکتریک بدین صورت بیان می‌شود [۲۸].

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} - \frac{e^2}{m_e \Omega \omega^2} \sum_i \left[\frac{f_i \delta_{\alpha\beta} + \frac{f_i - f_j}{\hbar} \frac{\langle \psi_i | p_\alpha | \psi_j \rangle \langle \psi_j | p_\beta | \psi_i \rangle}{E_j + \omega + i\eta}}{\hbar} \right]$$

سهم تابع دی الکتریک را می‌توان ناشی از یک سهم حقیقی و یک سهم موهومی نوشت:

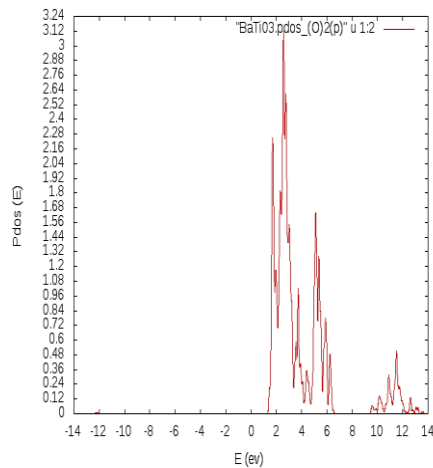
$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (۸)$$

توابع $\epsilon_1(\omega)$ و $\epsilon_2(\omega)$ با معادلات زیر داده می‌شوند.

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (۹)$$

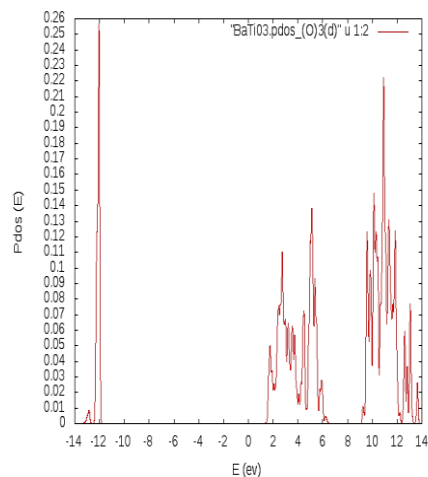
$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi\omega} p \int_0^\infty \frac{\omega'^2 (\epsilon_1(\omega') - 1)}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (۱۰)$$

مشخص است که انرژی ۱۱- الکترون ولت، چگالی حالت‌ها در حدود ۴/۶۵ حالت بر الکترون ولت است و نقش اصلی آن در نوار ظرفیت است و مشارکتی در نوار رسانش ندارد. در شکل (۱۰) مشخص شده است که مشارکت عمده اوربیتال p اتم O در بالای انرژی فرمی و در نوار رسانش است و هیچ مشارکتی در نوار ظرفیت ندارد.



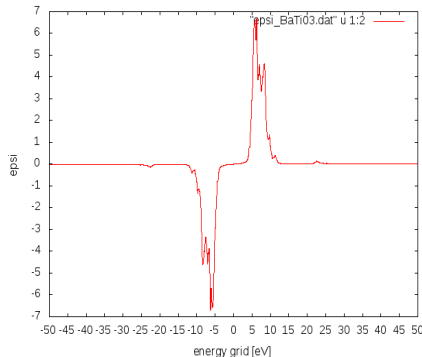
شکل ۱۰: چگالی حالت‌های جزئی اتم O اوربیتال

از شکل (۱۱) پیداست که مشارکت عمده اوربیتال d اتم O بیشتر در نوار رسانش و بالای انرژی فرمی است و قله‌ای در حدود انرژی ۱۱ الکترون ولت دارد. چگالی حالت‌ها برای این اوربیتال حدود 0/22 الکترون ولت است و همچنین در بازه انرژی حدود ۱۳- الکترون ولت تا ۱۲- الکترون ولت مشارکت خوبی در نوار ظرفیت دارد ولی گستردگی مشارکت آن در نوار رسانش است.



شکل ۱۱: چگالی حالت‌های جزئی اتم O اوربیتال

بدان معنی است که در این گستره انرژی رسانندگی نوری بسیار ضعیف است.



شکل ۱۳: قسمت موهومی تابع دی الکتریک $BaTiO_3$

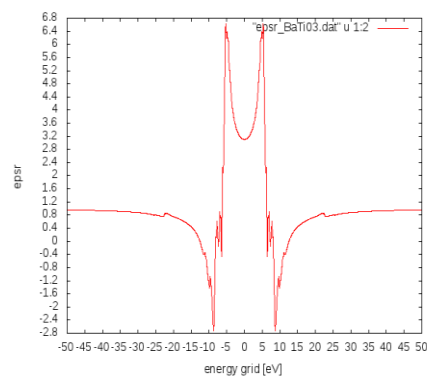
یعنی رسانندگی نوری با ثابت دی الکتریک نسبت عکس دارد. در این محدوده که ثابت دی الکتریک که دارای پیک است، یعنی انرژی ترازها مانع عبور امواج الکترومغناطیس و در عوض جذب آن می شوند و به فوتون تبدیل می شود. یعنی اگر انرژی فوتون تابشی از گاف انرژی ماده کمتر باشد ماده شفاف عمل می کند و فوتون هایی که دارای انرژی برابر گاف ماده باشند جذب می شوند و ماده به صورت کدر عمل می کند.

۹- نتیجه گیری

جزئیات ساختار الکترونی و چگالی حالت های تیتانیوم باریم در فاز مکعبی با استفاده از روش پتانسیل کامل امواج تخت تقویت شده مورد مطالعه قرار گرفته است. محاسبات نشان می دهد که گاف اساسی $BaTiO_3$ برابر ۳ الکترون ولت است که کمی بزرگتر از مقدار $2/8$ الکترون ولت گزارش شده به صورت تجربی است. به احتمال این به دلیل استفاده از تقریب (GGA) است. محاسبات انجام شده از جمله ثابت شبکه، مدول حجمی، مشتق مدول حجمی، تراکم پذیری و بار مؤثر بیانگر این است که محاسبات با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته نسبت به بقیه تقریب ها سازگاری بهتری با نتایج تجربی و نظری به دست آمده از روش های دیگر دارد. نتایج مربوط به مقادیر نظری و تجربی طول پیوند بیانگر آن است که نزدیکترین فاصله بین اتمها به نوع تقریب اعمالی برای پتانسیل تبدیلی همبستگی وابسته نیست و تنها به ثابت های شبکه بستگی دارد. بررسی چگالی حالت های جزئی نشان می دهد که اتم O در نزدیکی سطح فرمی دارای

که کمیات بالا برای $BaTiO_3$ در فاز مکعبی محاسبه عددی شده اند و نتایج در شکل (۱۲) و (۱۳) به ترتیب آورده شده است. محاسبه پارامترهای نوری در گستره انرژی منفی ۵۰ تا مثبت ۵۰ الکترون ولت انجام شده است. به دلیل آن که ساختار مکعبی، هم سانگرد است، نتایج برای هر سه راستا یکسان است. در بررسی تابع دی الکتریک میتوان سه ناحیه را بر حسب انرژی بررسی کرد:

ناحیه نخست منفی ۵۰ تا منفی ۱۰ الکترون ولت، ناحیه دوم منفی ۱۰ تا مثبت ۱۰ الکترون ولت و ناحیه سوم از ۱۰ تا ۵۰ الکترون ولت. چنان که در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است، شروع جذب از حدود منفی ۹ الکترون ولت شروع می شود و نخستین قله در حدود منفی ۵ الکترون ولت قرار دارد. نتایج برای سهم حقیقی تابع دی الکتریک در شکل ۴-۱۴ داده شده است.



شکل ۱۲: قسمت حقیقی تابع دی الکتریک $BaTiO_3$

مکان قله های اصلی به این صورت هستند: قله اصلی در منفی ۹ الکترون ولت دارد، در فاصله انرژی منفی ۵ تا صفر الکترون ولت با شیبی آرام به سمت صفر میل می کند و در فاصله انرژی ۵ تا ۸ الکترون ولت با شیب تند کاهش می یابد. مهم ترین مقدار سهم حقیقی تابع دی الکتریک حد فرکانس صفر است که سهم الکترونی ثابت دی الکتریک استاتیک است و به مقدار زیاد به گاف نواری بستگی دارد. در ناحیه ای از انرژی که قسمت حقیقی تابع دی الکتریک منفی است ترکیب رفتار فلزی داشته و ضریب بازتاب بزرگ است.

در قسمت موهومی تابع دی الکتریک همان طور که در شکل ۱۵ نشان داده شده است در محدوده منفی و مثبت ۷ الکترون ما پیک بزرگی را داریم،



مؤلفه‌های بزرگی هستند که نقش مهمی در دمای گذار رسانایی دارد.

۱۰. منابع

- [1] Y.H.chang, C.H.Park, J. Koreocn, Phys. Soc. 44, 889-893,(2004).
- [2] P. Umari, E. Mosconi, F.De Angelis, Sci. Rep. 4,4467-4476,(2014).
- [3] T. Umebayashi, K. A sai, T. Kondo, A.Nakao, Phys. Rev. B 67, 155405-155412, (2003).
- [4] Goldschmit, Ber. Dtsch. Chem 60, 1263-1268, (1927).
- [5] M.A. Pena, J.L.G. Fierro, chem. Rev. 101, 1981-2017,(2001).
- [6] A.S. Bhalla, R.Y. Guo, R.Roy, Mater. Res. Innov. 4, 3-26,(2000) .
- [7] S.F wang, G.O. Dayton, J. Am. Ceram. Soc. 82, 2677-2682,(1999) .
- [8] D. Hennings, M. Klee, R. waser. Adv. Mater. 3, 334-340,(1991).
- [9] F.A. Yildirim, C. Ucurum. Appl. Phys. Lett. 90, 083501-083503, (2007).
- [10] P. Tang, D.J. Towner, A.L. Meier, B.W. Wessels. IEEE photonic. Tech. Lett. 16, 1837-1839,(2004).
- [11] A. Petraru, J. Schubert, M. Schmid, C. Buchal. Appl. Phys. Lett. 81, 1375-1377,(2002).
- [12] D.T. Margulies, F.T. Parker, A.E. Berkowitz, J. Appl. Phys. 75, 6097-6110, (1994).
- [13] M. Itoh, R. Wang, Y. Inaguma, T.Yamaguchi, Y. J. shan, T. Nakamura. Phys. Rev. Lett. 82, 3540-3545,(1999).
- [14] T.M. Shaw, S.M. Trolier, P.C. McIntyre, Annu. Rev. Mater. Sci. 30, 263-298,(2000).



- [15] M.H. Frey, D.A. Pane, Phys. Rev. B 54, 3158-3168,(1996).
- [16] Z. Zhao, V. Buscaglia, M.Vivani, M.T. Buscaglia, Phys.Rev. B 70, 024107-024119,(2004).
- [17] V. Buscaglia, M.T. Buscaglia, M. Vivani, Ceramics J. Eur. Ceram. Soc. 26, 2889-2898,(2006).
- [18] T. Hoshina, H. Kakemoto, T. Tsurumi, J. Appl. Phys. 99, 054311-054318,(2006).
- [19] M.Yashima, T.Hoshina, D. Ishimura, J. Appl. Phys. 98, 014313-014319,(2005).
- [20] L. Yao, P.J. Wang, C.W. Zhang, X.Y. Feng, L. Jiang, G.L. Zhang, Physica B 406, 3137-3141,(2011).
- [21] L.U. Peng-Fei, S. Yue, Y.U. ZhongYuan, Z. Long, L.Q. Yao, Commun, Theor. Phys. 57, 145-150,(2012).
- [22] X.L. Wang, Z. X. Dai, and Z. Zeng, J. Phys.: Condens. Matter 20, 045214-045218,(2008).
- [23] G. Zhang, G. Qin, G. Yu, Q. Hu, H. Fu, C.Shao, Thin Solid Films 520, 5965-5970,(2012).
- [24] D.Vanderbilt, Phys. Rev.B 41, 7892-7895,(1990).
- [25] T.A. Colson, M.J.S. Spencer, comput. Mater. Sci. 34, 157-165,(2005).
- [26] L. M. Fang,X. T. Zu, Z. J. Li, Zhu S., C. M. Liu, L. M. Wang, F. Gao, J Mater Sci, Mater Electron, 19, 868-874, (2008).
- [27] C.B. Fitzgerald, M. Venkatesan, L. S. Dorneles, R. Gunning, P. Stamenov, and J. M. D. Coey, Physical Review B 74, 115307-115315,(2006).
- [28] R.M. Martin. "Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods", Cambridge University Press, NewYork (2004).
- [29] A.Victor, H.Bruce, Y. Alexander, "Electronic Structure and Magneto Optical Properties of Solids" Kluwer Academic Publisher, New York, (2004).
- [30] P.F. Lu, Y. Shen, Z.Y. Yu, Commun. Theor. Phys. 57, 145-150, (2012).
- [31] L. Xiaohua, C. Shaojun, Solid Films 515, 6744-6748,(2007).
- [32] B. Sathyaseelna, K. Senthilnathan, T. Alagesan, Chemistry and Physics 124, 1046-1050, (2010).