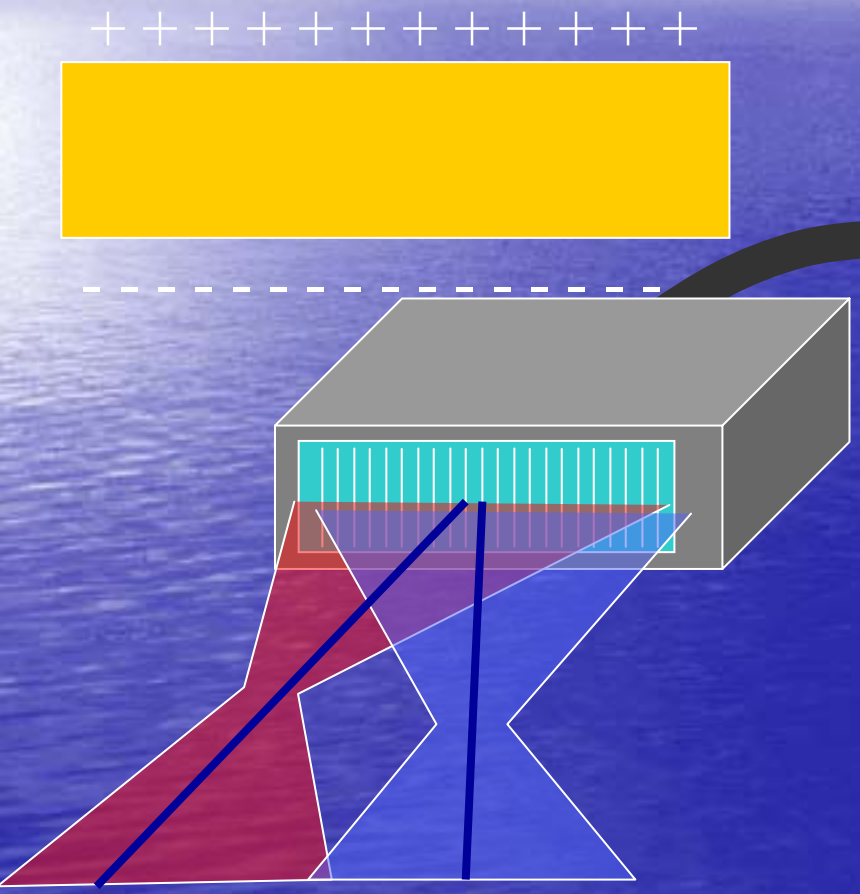
بنام خدا

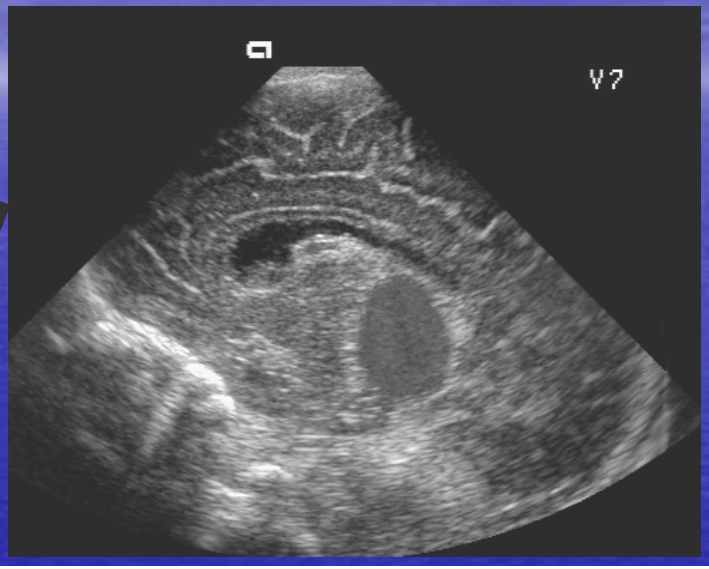
اثر افزایش تیتانیم وکاهش تقارن بلوری در خواص الکترونی ترکیب $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O3$

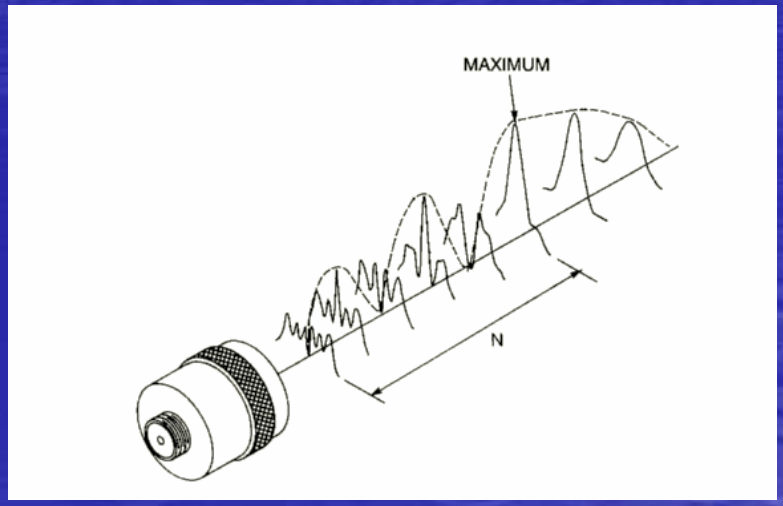
باعدی. جواد، حسینی. سید محمد و کمپانی. احمد

گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد

- مقدمه
- روش محا سبه
- ارائه نتایج
- نتیجه گیری
- مراجع






MAXIMUM
N

ثابت دی الکتریک بعضی مواد

- آب ۸۱,۱
- سلیکن ۱۱,۱
- شیشه ۶,۹
- هوا ۱
- پلی اتیلن ۲,۳
- $KNbO_3$ ۷۰۰
- PZT ۱۲۰۰

مواد دی الکتریک شامل

- فرو الکتریک
- پیزو الکتریک
- پیرو الکتریک
- هر ترکیب دی الکتریک باید سه دارای ویژگی اساسی باشد
- دمای کوری با لا
- ثابت دی الکتریک زیاد
- گاف انرژی زیاد

ساختارهای بلوری پرو سکایت

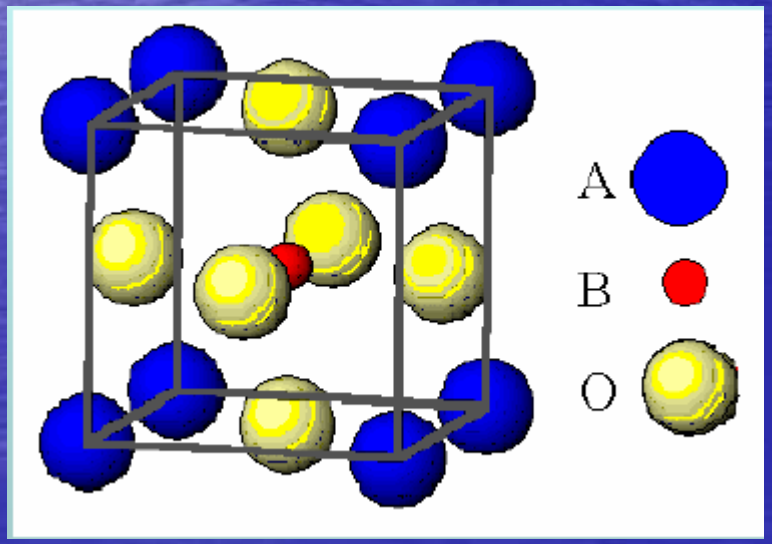
عموما با فرمول شیمیای ABO_3 متبلور می شودکه Aکاتیون و B آنیون است

موقعیت اتم ها درفازمکعبی بدین شکل است

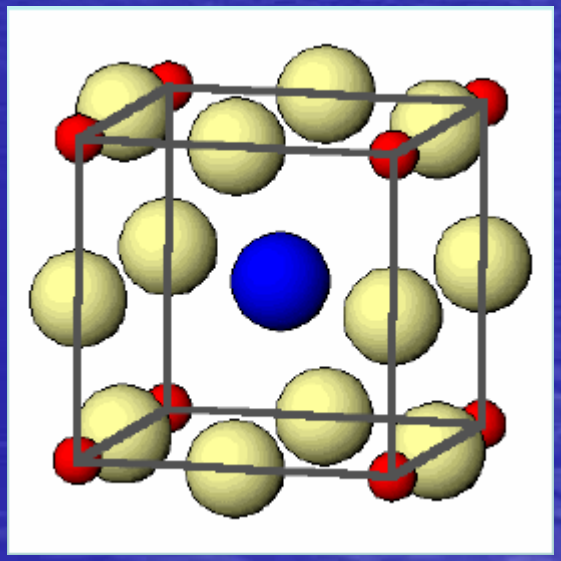
A(0,0,0)

B(1/2,1/2,1/2)

O(1/2,1/2, 0 ;1/2, 0,1/2 ; 0,1/2,1/2)

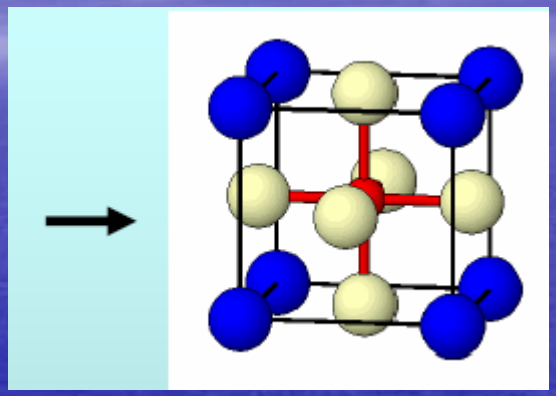


یا



فازهای پارا و فرو الکتریک

پروسکایت فروالکتریک در بالای دمای کوری پارا الکتریک ودر فاز مکعبی است

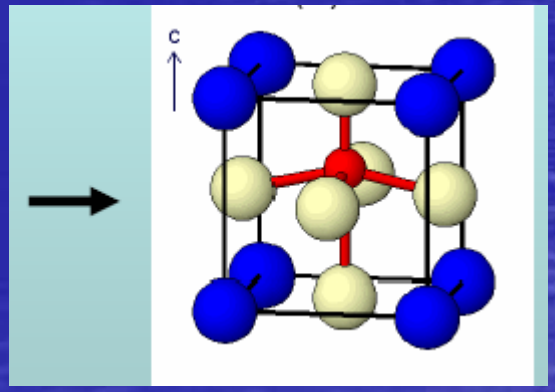


`

v

v

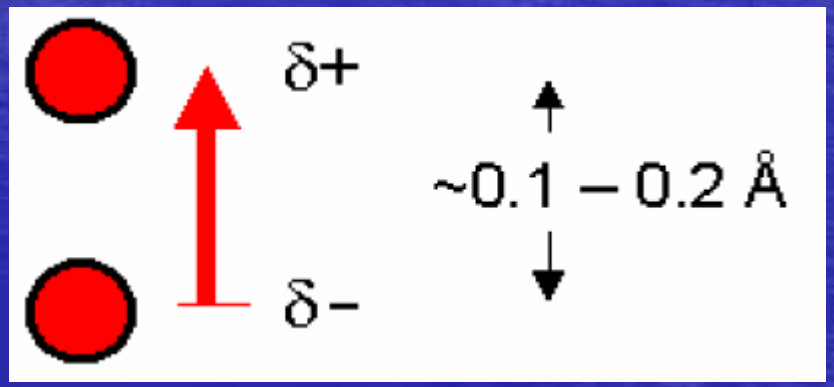
در پایین دمای کوری فرو لکتریک ودر فاز بلوری غیر مکعبی است



- پا یین دمای کوری هیچ گشتاورخالص الکتریک در $PbTiO_3$ وجود ندارد

موقعیت تیتانیم درفاز تترا گونا ل

موتعیت تیانیم در فازمکعبی

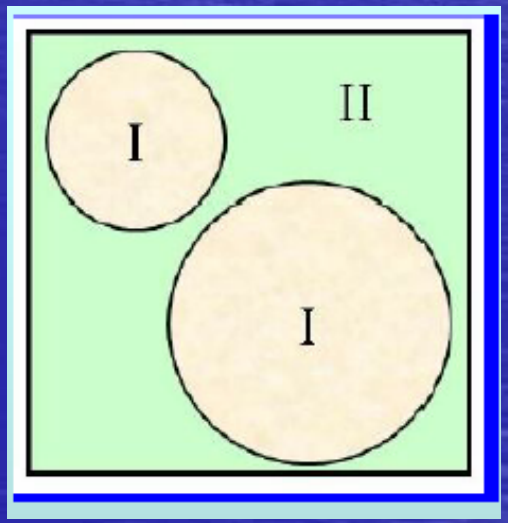


روش محاسبات

- محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی دارد (DFT)
density functional theory
- با استفاده از پتانسیل کامل امواج تخت تقویت شده خطی
full potential linearized augmented (FP-LAPW)
plane wave
- با تقریب شیب گرایان تعمیم یافته
generalized gradient approximation
- با استفاده از کدهای Wien2k

روش پتانسیل کامل امواج تخت تقویت شده خطی FP-LAPW

- در روش امواج تخت تقویت شده خطی LAPW ور به دو قست تقسیم می شود



ناحیه I: درون کره ها نزدیک به هسته با پتانسیل شبه کروی

ناحیه II:ناحیه بین جا یگاهی و پتا نسیل باتغیرات آرام

- تابع موج در روش LAPW

$$\varphi_{\mathbf{k},j}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_j(\mathbf{k}+\mathbf{G})\, \phi^{\mathrm{LAPW}}_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})$$

- با بسط توابع پایه براساس ترکیب خطی توابع شعاعی
- $u_l(r)Y_{lm}(r)$ (هارمونیکهای کروی)ومشتقاتشان بر حسب انرژی

$$\phi^{\mathrm{LAPW}}_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m}^{l_{\max}} \{A_{l,m}(\mathbf{k}+\mathbf{G})u_l(r,\epsilon_l) + B_{l,m}(\mathbf{k}+\mathbf{G})\dot{u}_l(r,\epsilon_l)\} Y_{l,m}(\phi,\theta) & \mathbf{r} \in \mathrm{I} \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \mathrm{II} \end{cases}$$

- و

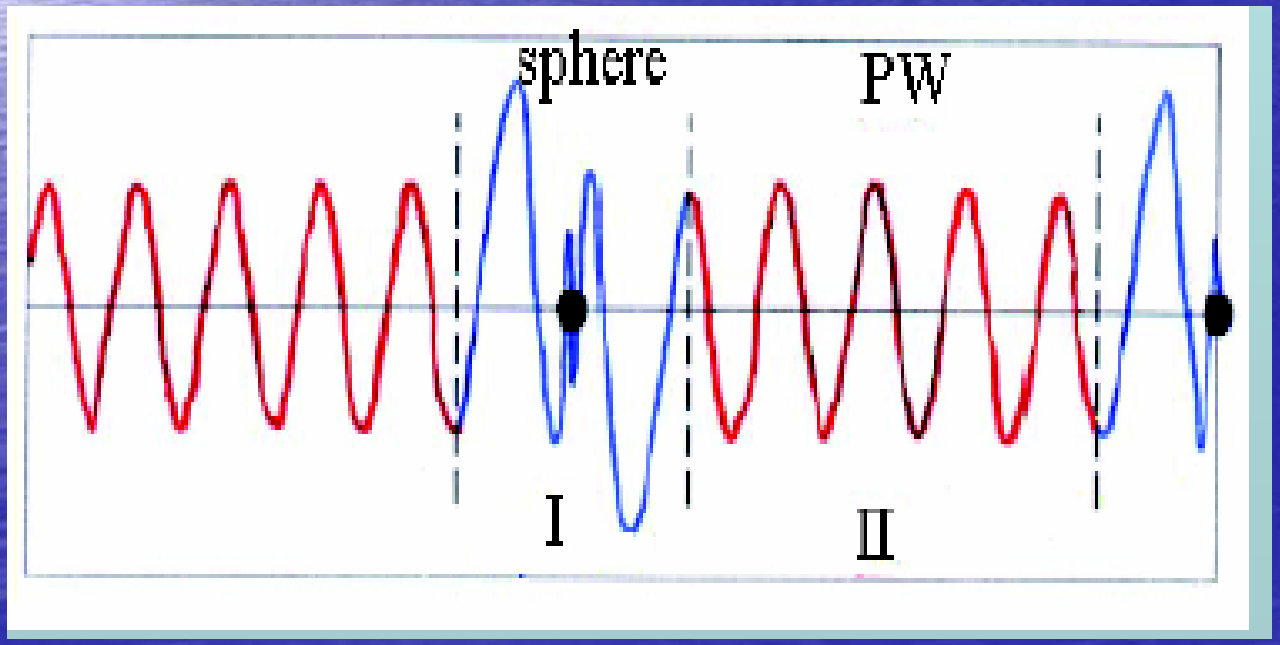
$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - \epsilon_l] r\, u_l(r,\epsilon_l) = 0$$

- که درآنها G بردار شبکه معکوس
- K بردار در اولین منطقه بریلوئن
- $A_{l,m}$,$B_{l,m}$ ضرایب بسط که از شرط پیوسته بودن توابع موج روی سطح کره مافین تین بدست می اید
- ازآنجا که پتانسیل وچگالی بار شبه تابع موج در حواله هسته تغییرات زیادی دارد ودر فواصل دور ازهسته ها نسبتا ارام است میتوان انها را بر حسب تابع موج تخت وهارمونیکهای کروی بسط داد

Potentials $$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\hat{r}) \\ \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} \exp(i\vec{K}\vec{r}) \end{cases}$$

Densities $$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(\hat{r}) \\ \sum_{\vec{K}} \rho_{\vec{K}} \exp(i\vec{K}\vec{r}) \end{cases}$$

تابع موج پایه در ناحیه بین جایگاهی I بصورت موج تخت ودر نزدیک هسته ها داخل کره های مافین تین بصورت IIهارمونیکهای کروی اتم در نظر گرفته می شود.

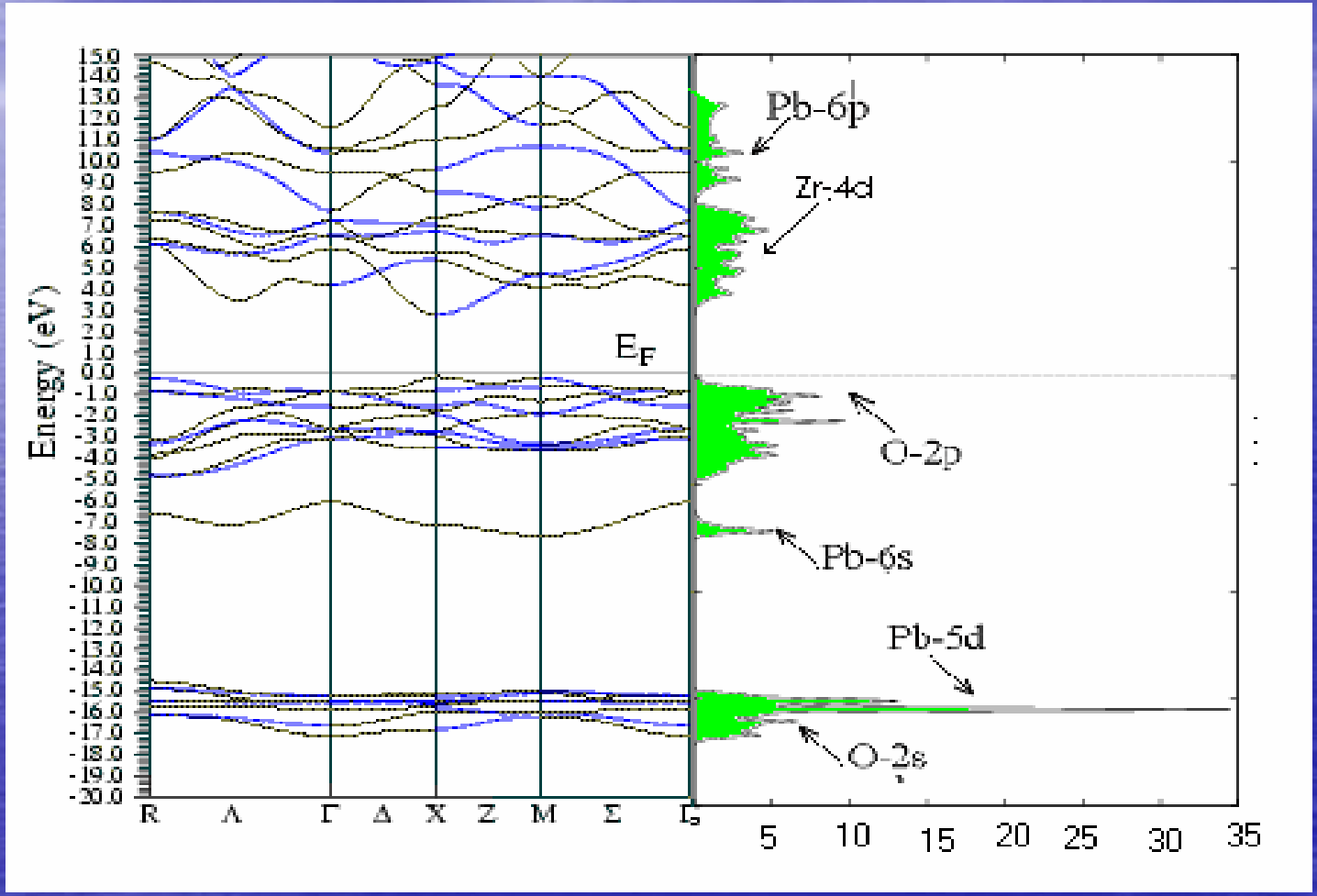


نتایج
ترکیب PbZrO3

- زیرکونات سرب دارای شبکه بلوری مربعی با ثابت شبکه a=4.088Å وگروه فضایی pm3m ودارای ۳۲ تقارن بلوری است. درشکل ساختار نواری وچگالی انرژی محاسبه شده است که اندازه گاف انرژی مستقیم در نقطه X Eg=3.16eV ویک گاف نواری غیر مستقیم بین بیشینه نوارظرفیت در نقطهM وکمینه نوارهدایت درنقطه Xمشاهده می شود.در چگالی حالتهای کلی Pb,Zr,O رسم شده است. سهم اربیتال Pb-5d زیر تراز فرمی در انرژیeV ۱۵- قوی می باشد و اربیتال Zr-4dبالای سطح فرمی واربیتال O-2p دقیقا درلبه زیر سطح فرمی دارای چگالی حالت هستند که این بخاطر هیبرید ا سیون اربیتالهای فوق نا شی از پیوند کووالانس Zr-O می باشد.

چگالی حالتها وساختار نوا رترکیب PbZrO3

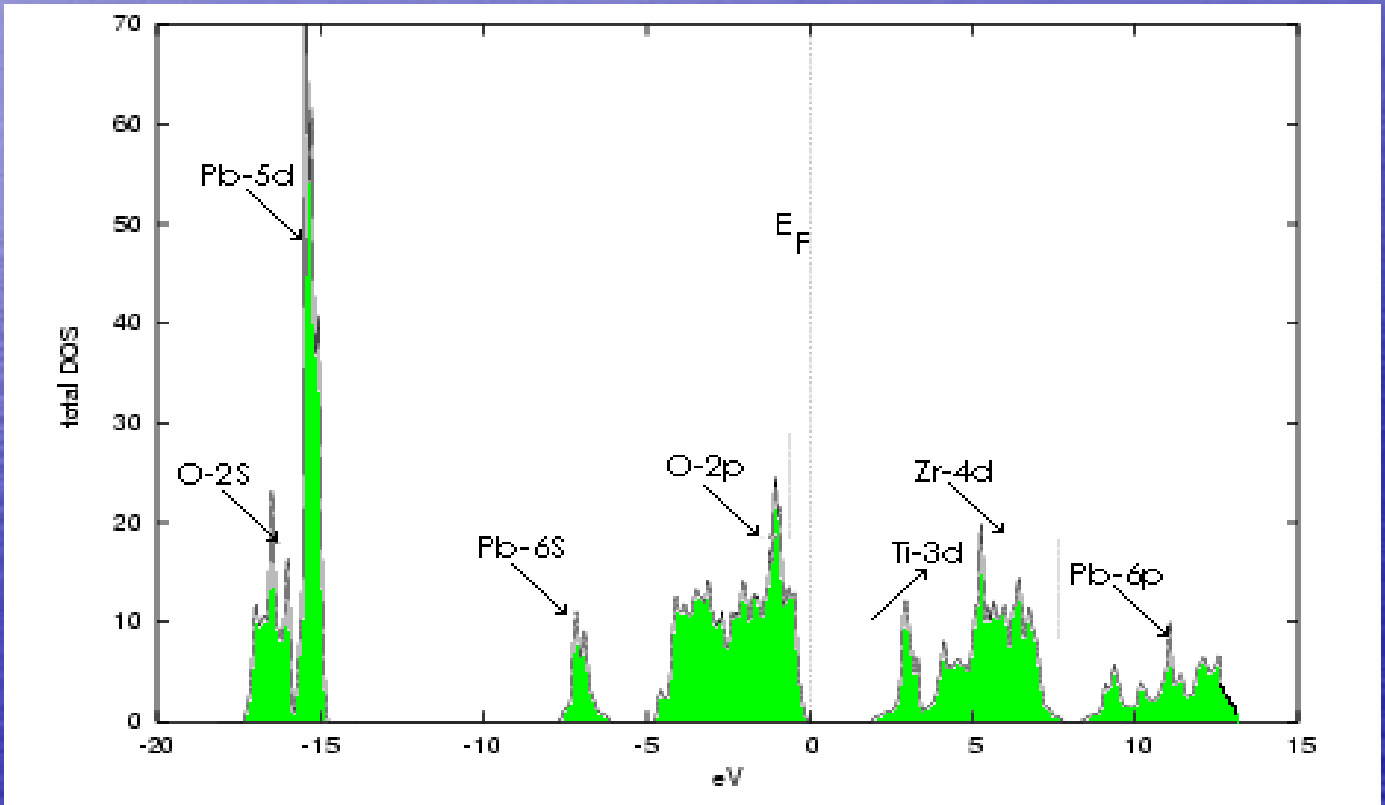
در فاز تتراگونا ل با E_g=3.16 eV



ترکیب $Pb(Zr_{0.66}Ti_{0.33})O_3$

- این ترکیب دارای شبکه تتراگونال و گروه فضا P4mm باثابت های
- شبکه a=4.046,bA°=c=4.136A° می باشد. تعداد اتمها
- در ابر شبکه۱۵ اتم می باشد که به ازای هردو اتم Zr یک اتم Ti
- در راستای <001> جانشین اتم Zr می شود وتعداد تقارن های
- بلوری هشت تا می باشد. اندازه گاف غیر مسقیم Eg=1.94evΔ
- است و بعلت حضوراربیتالهای Ti-3d کاهش پیدا می کند.

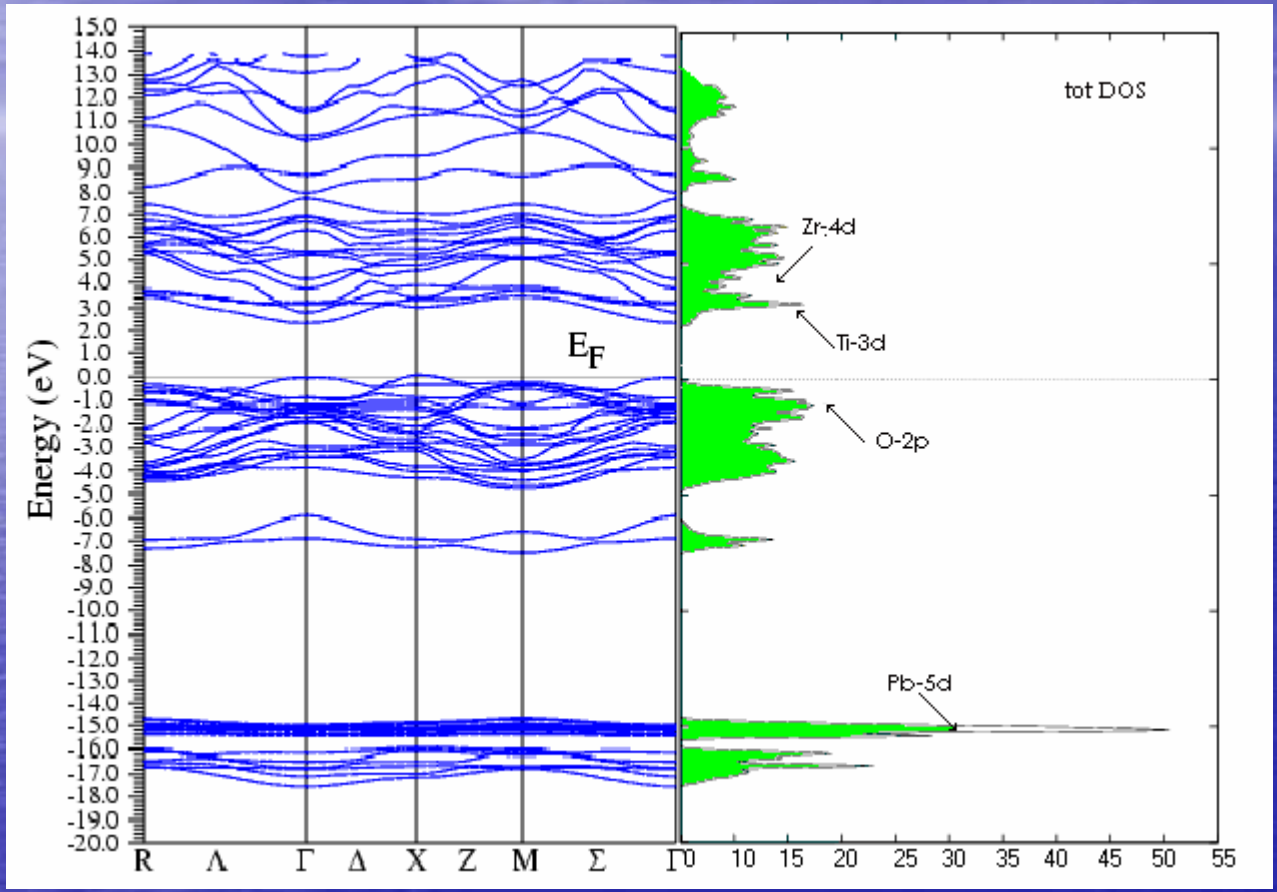
چگالی حالتهای کلی در ترکیب $Pb(Zr_{0.66}Ti_{0.33})O_3$ در فاز تتراگونال با E_g=1.94 eV

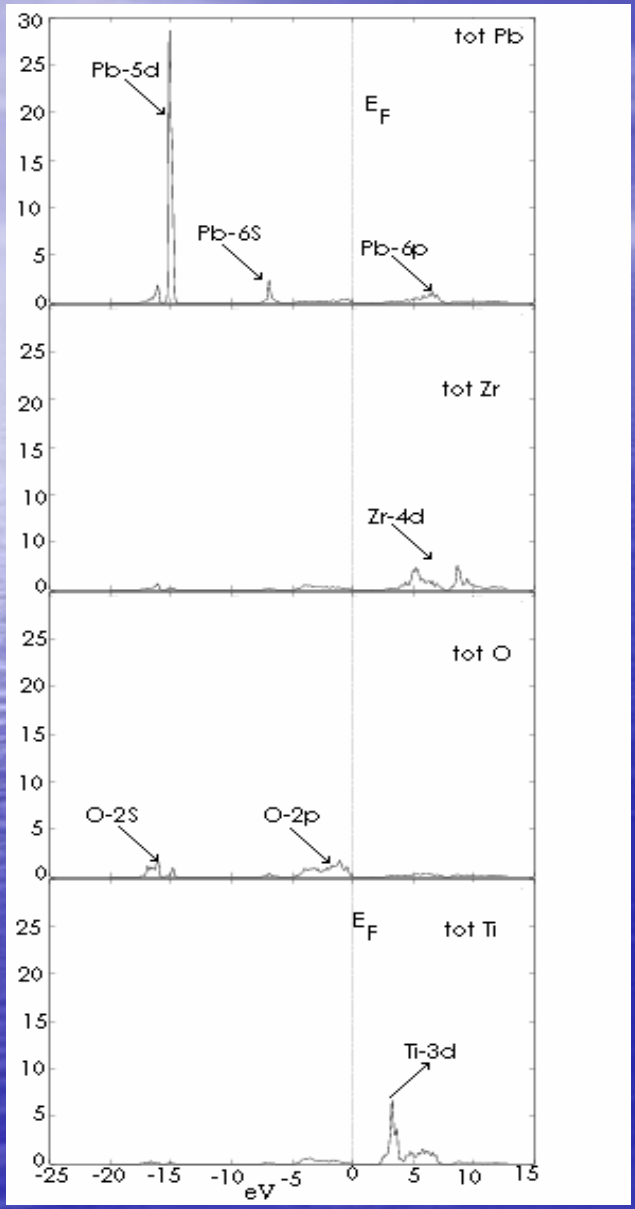


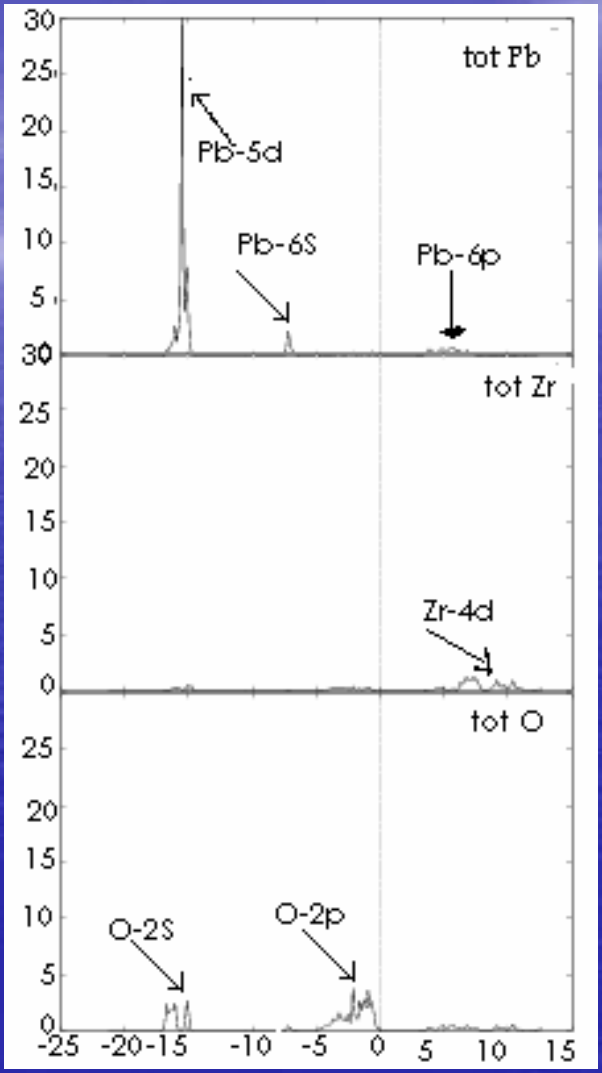
ترکیب $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$

- داده های تجربی اخیرتغییرفاز شبکه بلوری این ترکیب را به ازای x =45 تا x=0.50 به منوکلینک باگروه فضایی Cm با تعداد دو تقارن بلوری گزارش کرده اند. ثابت های شبکه به ترتیب a=5.722Å ,b=5.710 Å ,c=8.273 Å
- وزاویه بین بردار های اولیه به ترتیب α =90.50 β = γ= 90° اختیار شده است.بازای هر اتم Zr
- یک اتم Ti
- در راستای <001> جانشین شده است بدلیل این که اتم های کوچکتر می باشند، مکان اتم هایPb وTi Ti
- نسبت به ترکیب قبلی کمی تغییر می کند.برای این که داده های اولیه قابل اجرا در برنامه باشد، باید ساختار
- معادل رومبوهدرال
- شبکه فوق را[۱۰] محاسبه کرد.شعاع کره ما فین تین بر ا ساس طول پیوند بترتیب $RMT_{(Zr)}=1.84(Å)$, $RMT_{(O)}=1.6(Å)$, $RMT_{(Ti)}=1.80(Å)$
- و($RMT_{(Pb)}=2.4$ (Å اختیار شده است. چگاتی حالتها در نوارهای رسانش عمدتا ازاربیتالها Ti-3d و Pb-6p
- و درنوارهای ظرفیت بااربیتا لهای Pb-6s, و Pb-5d و O-2pاست. علی رغم اینکه انتظار می رفت
- با افزایش تعداد اتم های Ti گا ف انرژی کا هش پیدا کند، اندازه ان افزایش، وبه
- مقدار$E_g=2.3$ eV می رسد.
- تاثیر کاهش تعداد تقارن ها،در افزایش گاف انرژی بیشتر از تاثیر ازدیاد تعداد همپوشانی اربیتالهای Ti-3d
- با O-2P درکاهش گاف انرژی می باشد.

ساختار نواری وچگالی حالتهای کل ترکیب Pb(Zr0.5Ti 0.5)O3 در فاز منو کلنیک با Eg=2.31 eV



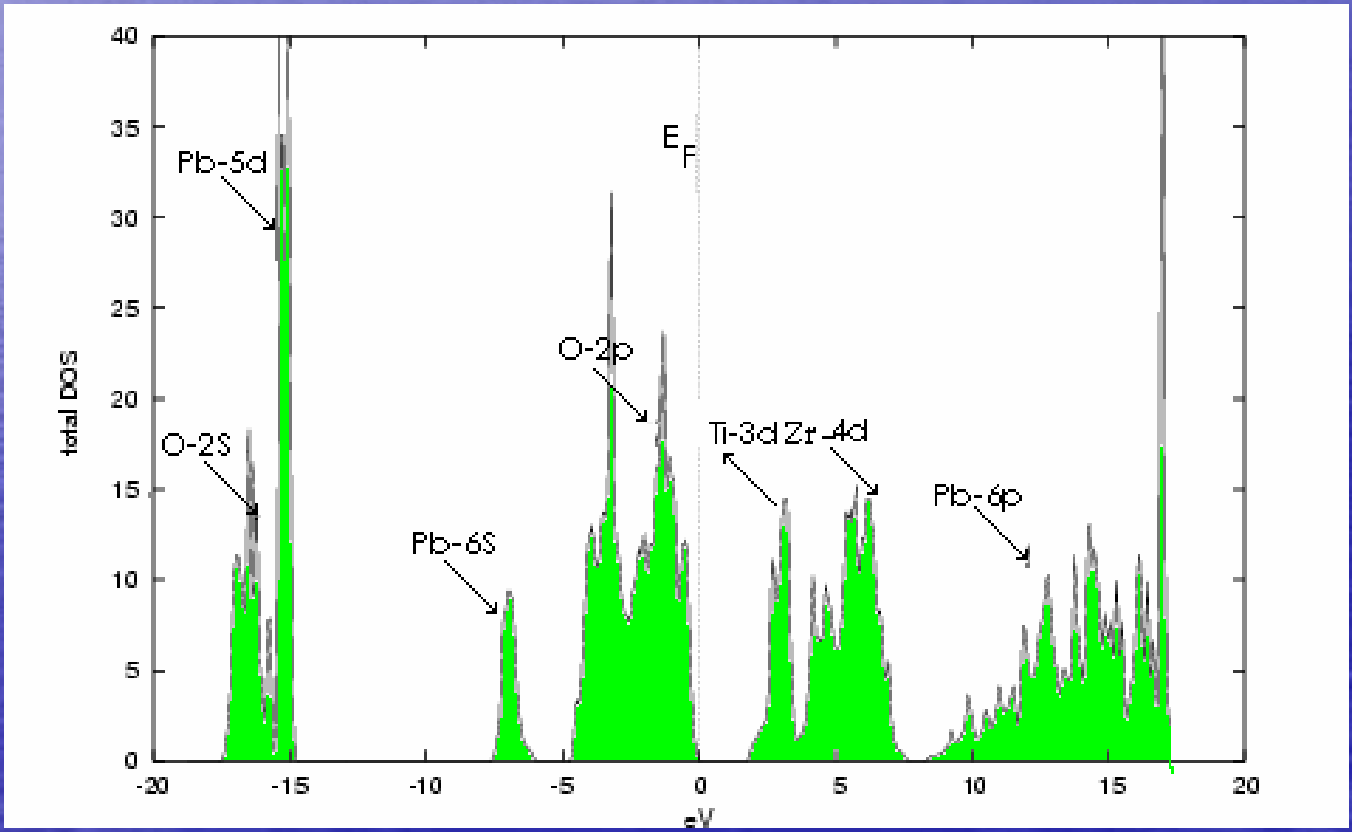

tot Pb
Pb-5d
Pb-6S
Pb-6p
E_F
tot Zr
Zr-4d
tot O
O-2S
O-2p
tot Ti
Ti-3d
eV


tot Pb
Pb-5d
Pb-6S
Pb-6p
tot Zr
Zr-4d
tot O
O-2S
O-2p

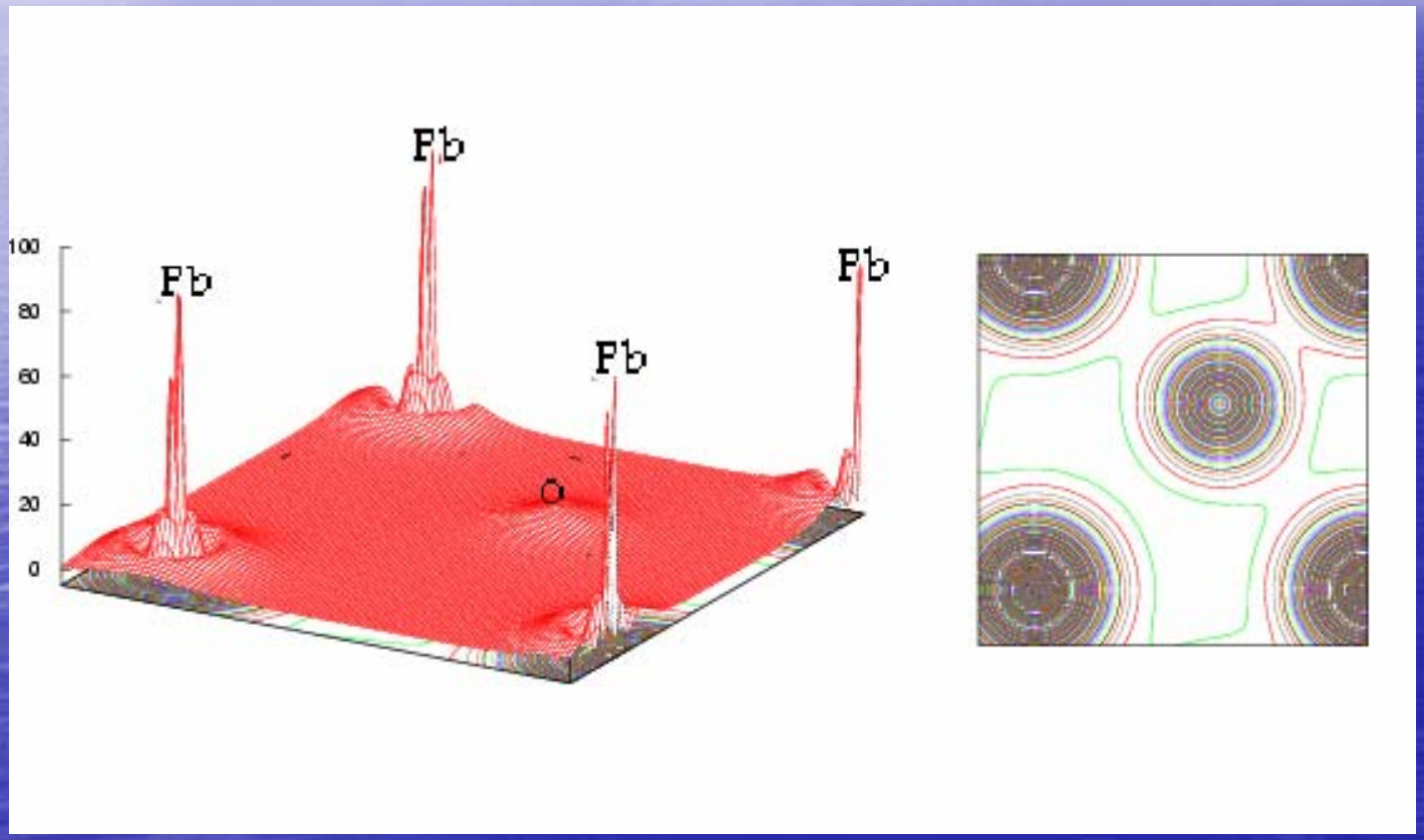
ترکیب $Pb(Zr_{0.33}Ti_{0.66})O_3$

- این ترکیب دارای شبکه رومبوهدرال در گروه فضایی 3m
- است. ابر شبکه ان شامل ۱۵ اتم که بازای هر اتم Zr دو
- اتم Ti در راستای <001> جانشین می شود.اندازه گاف
- انرژی به مقدار قابل ملاحظه ای کاهش پیدا می کند
- $\Delta E_g = 1.81ev$.این را می توان بعلت افزایش تعداد اتم های Ti
- وهمچنین ناشی ازافزایش تعداد تقارن های بلوری دانست

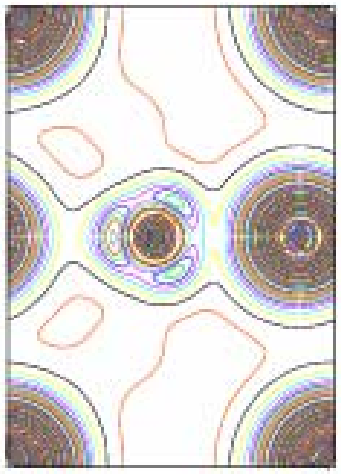
چگالی حالتهای کلی در ترکیب $Pb(Zr_{0.33}Ti_{0.66})O_3$ در فاز رومبوهدرال با E_g=1.81 eV

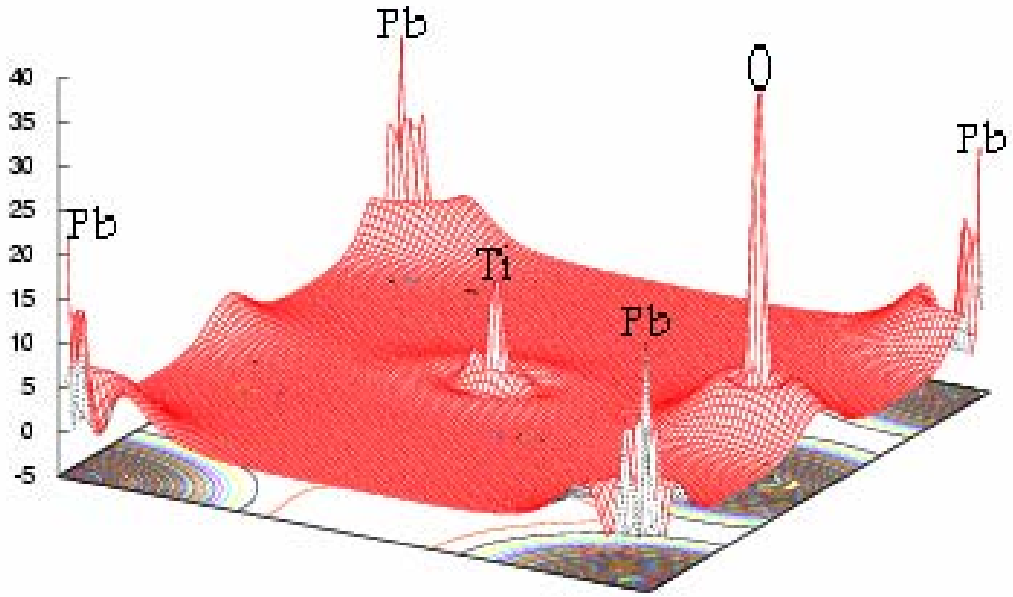


چگالی الکترون در سه ودو بعد در جهت <100>



چگالی الکترون در سه ودو بعد در جهت <110>





نتیجه گیری

- دراین پژوهش جزئیات ساختار الکترونی بلور $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ با x=0,0.33,0.5,0.66 در فازهای مربعی تا منو کلنیک با استفاده از روش (LAPW-FP) در چارچوب نظریه تابعی چگالی با اعمال تقریبهای GGA، بررسی شده است. نتایج حاصل از DOS وساختار نواری نشان میدهد که با افزایش تعداد اتم های تیتانیم به ترکیب **PbZrO3** گاف انرژی کاهش می یابد، که این بخاطر مشارکت اربیتالهای Ti-3d در تراز رسانش می باشد . اما کاهش تعداد تقارن های بلوری ونرم شدن ساختار بلوری باعث می شود، اندازه گاف انرژی افزایش پیدا کند. بنابراین از میان ترکیب های فوق گزینه x=0.50 مناسبترین انتخاب برای مواد سرامیک دی الکتریک و پیزو الکتریک می باشد(بزرگ بودن اندازه گاف انرژی وثابت دی الکتریک).

مراجع

[1]- Jorge Iniguez, David Vanderblt and L. Bellaiche Physical. Review. B 67, 224107 (2003)

[2]- X. Chen,H. Yamane and K. Kaya," Synthesis and properties of highly c-axis oriented PbTiO3 thin films prepaed by MOCVD method " J. phys. (1992) 1439-1444.

[3]- S de Lazaro, E. Logo, J. R. Sambrano and A. Beltran, " structural and elecronnic properties of PbTiO3 slabs: aDET periodic study" Surface Science 552, (2004) 149-159.

[4] P.Blaha, D. Singh, P. I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. B46, (1992)1321-1325.

[5]- P.Blaha and K. Schwarz, Wien2k. Vienna University of Technology Austria (2002).

[6]- K.Schwarz, P.Blaha and G.K.H. Madsen, Computer Physics Communicatins, (2002) 1-6.

[7]- Pierre-Henri Jouneau Centre Interdépartemental de Microscopie Electronique, EPFL, Lausanne.

[8]- B. Noheda∗, J. A. Gonzalo, L.E. Cross, R. Guo, S-E. Park, D.E. Cox and G. Shirane, Phys. Rev. B 61 8687 (2000).

[9]- Zhigang Wu and Henry Krakauer,Phys. Rev. B 68, 014112-7 (2003).

[10]- The rhombohedral unit cell can be expressed in terms of a monoclinic one by: am = 2ar cos(α/2), bm = 2ar sin(α/2),cm = ar, β = 180° −φ, where cosφ = 1−2 sin2(α/2)/ cos(α/2)and ar and α are the R3m cell parameters. Note that ar in ref. [11] refersto the doubled cell.

با تشکر از حضور شما