

بررسی اثر اتم La بر روی خصوصیات الکترونیکی بلور $Pb_{0.91}La_{0.09}(Zr_{0.66}Ti_{0.33})O_3$

باعدی^۱، جوادی^۱؛ مجیدیان^۲، مسعود^۲؛ عربشاهی^۳، هادی^۳

^۱گروه فیزیک، دانشگاه تربیت معلم سبزوار

^۲گروه فیزیک، دانشگاه تربیت معلم سبزوار

^۳گروه فیزیک، دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

در این مقاله خواص الکترونیکی از جمله ساختار نواری، چگالی حالت ها، گاف نواری و نوع پیوندهای ترکیب $Pb_{0.91}La_{0.09}(Zr_{0.66}Ti_{0.33})O_3$ ارائه شده است. محاسبه به روش پتانسیل کامل امواج تخت تقویت شده ی خطی (FP-LAPW) در چارچوب نظریه ی تابعی چگالی (DFT) با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) انجام شده است. مقدار گاف مستقیم برای این ترکیب حدود 2.29 eV به دست آمده است.

Study of La atom effect in Electronic properties of $Pb_{0.91}La_{0.09}(Zr_{0.66}Ti_{0.33})O_3$

Baedi, Javad¹; Majidiyan, Masoud²; Arabshahi, Hadi³

¹ Department of Physics, Tarbiat Moallem University of Sabzavar, Sabzevar

² Department of Physics, Tarbiat Moallem University of Sabzavar, Sabzevar

³ Department of Physics, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

Abstract

In this paper the electronic properties including band structure, density of states, Band gap and kind of bounds are presented for $Pb_{0.91}La_{0.09}(Zr_{0.66}Ti_{0.33})O_3$ crystal. The calculations were performed in the framework of Density Functional Theory (DFT), using the full potential-linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method with the Generalized Gradient Approximation (GGA). We obtained direct band gap about 2.29 eV for this compound.

PACS No. 71.20

صافی های رنگی، حافظه ها و وسایل ذخیره تصویری می باشند. همچنین اثرات الکترواپتیکی بیشتری نسبت به $LiNbO_3$ نشان می دهد که معمولا در ادوات موجبرهای تجاری مورد استفاده قرار می گیرند [۵].

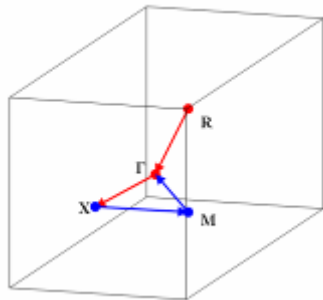
PLZT همانند PZT (با فرمول $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)$) دارای ساختار پروسکایت (ABO_3) هستند. بسته به مقدار La این مواد در فاز- های مختلف متبلور می شوند. در بازه ی ۲٪ تا ۱۰٪ مول La در ترکیب، La به دلیل نزدیکی شعاع یونی نسبت به Pb، در جایگاه-

مقدمه

سیستم های فروالکتریک $(PLZT)Pb_{1-x}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ ، سرامیک هایی هستند که در ادوات نوری از قبیل، موجبرهای نوری مدوله کننده های نوری؛ به دلیل شفافیت بالا و خواص الکترواپتیکی بسیار عالی شان مورد استفاده قرار گرفته اند [۱-۳].

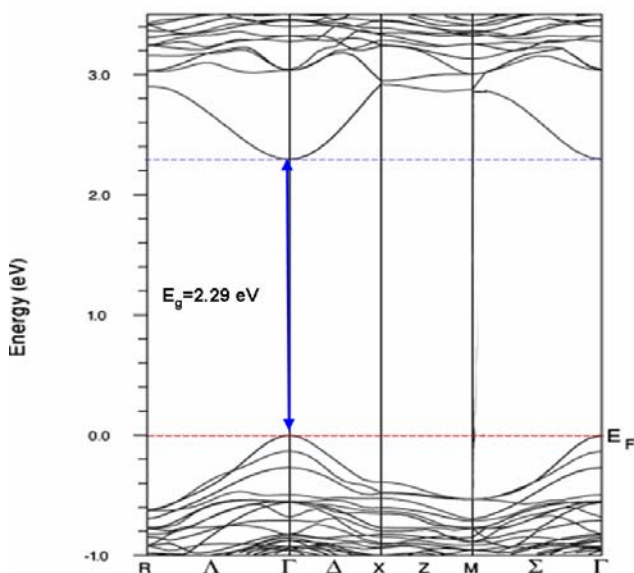
به ویژه $Pb_{0.91}La_{0.09}(Zr_{0.66}Ti_{0.33})O_3$ پسماند کوچک و تقریبا قطبش غیرپسماندی با تغییرات میدان الکتریکی دارد. این حلقه پسماند فروالکتریکی نازک (کم پهنا) برای کاربردهای کلیدزنی سریع می تواند مناسب باشد [۴]. این سرامیک ها نامزدهای مناسبی برای

اختیار شده است. نقاط با تقارن بالا در اولین منطقه بریلوئن در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- نقاط با تقارن بالا در اولین منطقه بریلوئن

ساختار نواری این ترکیب نیز در این نقاط با تقارن بالا و دیگر نقاط مهم از گستره انرژی -1eV تا $3/5\text{eV}$ در شکل ۳ نمایش داده شده است.



شکل ۳- ساختار نواری و گاف انرژی $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.66}\text{Ti}_{0.33})\text{O}_3$

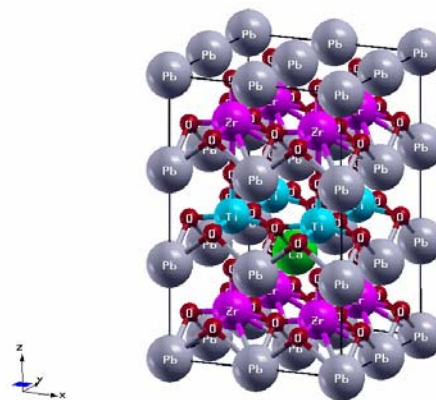
همانطور که از شکل ۳ پیدا است یک گاف انرژی مستقیم در راستای Γ به اندازه $E_g = 2.29\text{eV}$ محاسبه شده است که نسبت به حالت $\text{PZT}(66/33)$ در همین گروه فضایی که مقدار آن $E_g = 1.94\text{eV}$ است، افزایش یافته است. اولین نوارهای انرژی در بالای تراز فرمی مربوط به ترازهای Ti-3d و La-4f می‌باشند. تعداد تقارن‌ها همانند $\text{PZT}(66/33)$ هشت است. تعداد تقارن‌ها در گاف انرژی موثر است. با افزایش تقارن‌ها گاف انرژی کاهش می‌یابد و چون در ترکیب ما تعداد تقارن نسبت به $\text{PZT}(66/33)$ تغییر نکرده است؛ پس حضور همین ترازهای لانتانیم باعث

های بلوری A و یا تهی‌جا های آن و برای 10% تا $12/5\%$ مول La در ترکیب، در جایگاه‌های بلوری B قرار می‌گیرد [۶].

روش محاسبات

محاسبات این مقاله با تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) با روش پتانسیل کامل امواج تخت تقویت شده خطی (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) [۷] با استفاده از کدهای Wien2K صورت گرفته است [۸ و ۹]. انرژی جدایی بین الکترون-های ظرفیت و مغزی برابر 6 Ryd در نظر گرفته شده است. شعاع کره مافین-تین به گونه انتخاب می‌شود که انبساط و انقباض ترکیب منجر به روی هم افتادگی ابر الکترون اتم‌های همسایه نگردد.

داده‌های تجربی بر اساس ترکیب $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ بوده است و relaxation تغییرات معنی داری روی جایگاه اتم‌ها و خواص فیزیکی نشان نمی‌داد. ابر سلول در نظر گرفته شده در ترکیب دارای ۲۱ جایگاه اتمی و ۴۸ اتم است. ساختار ترکیب $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.66}\text{Ti}_{0.33})\text{O}_3$ در شکل ۱ نشان داده شده است.

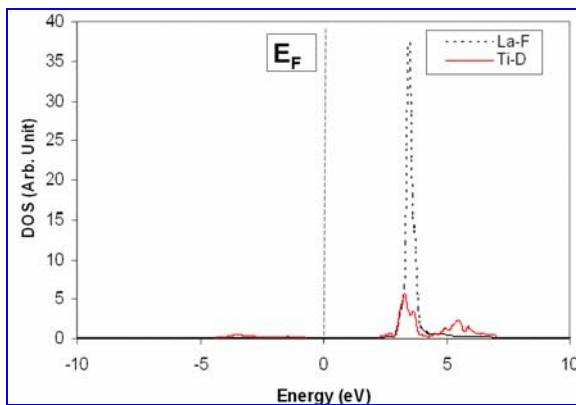


شکل ۱- ساختار ترکیب $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.66}\text{Ti}_{0.33})\text{O}_3$

بحث و نتایج

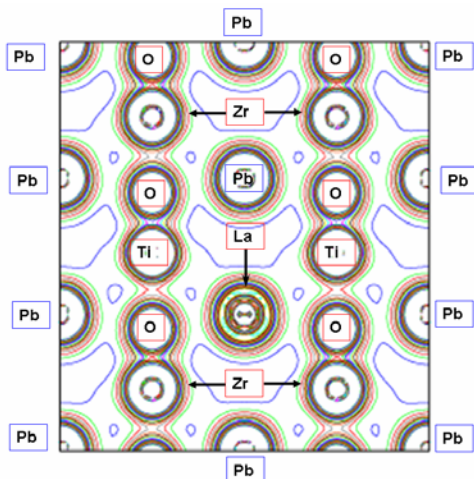
گروه فضایی که برای این ترکیب در نظر گرفتیم $P4mm$ است. همان طور که در شکل ۱ دیده می‌شود اتم‌های Ti در راستای $\langle 100 \rangle$ با اتم‌های Zr نسبت به حالت PZ جانشین شده اند و اتم La به جای یکی از اتم‌های سرب (یا تهی‌جا) قرار گرفته است. شعاع کره‌های مافین-تین بر اساس طول پیوند $R_{\text{MT}}(\text{O})=1.6(\text{\AA})$, $R_{\text{MT}}(\text{Ti})=1.80(\text{\AA})$ و $R_{\text{MT}}(\text{La})=2.5(\text{\AA})$ و $R_{\text{MT}}(\text{Zr})=1.84(\text{\AA})$, $R_{\text{MT}}(\text{Pb})=2.4(\text{\AA})$

باشد. البته سهم La-4f تقریباً ۲ برابر Ti-3d است. وجود تراز لانتانیم باعث همپوشانی بیشتر با اربیتال های O-2p شده است. اربیتال های La-4f بسیار جایگزیده هستند و در بازه انرژی کوچکی همپوشانی را زیاد می کنند ولی از طرفی باعث کاهش نوع پیوند کوالانی می شوند. اثر این کاهش پیوند کوالانی و افزایش پیوند یونی را می توان در شکل های ۶ و ۷ مشاهده نمود. در شکل ۵ چگالی های کلی حالت های انرژی بالای تراز فرمی مربوط به La-4f و Ti-3d با یکدیگر مقایسه شده اند.



شکل ۵- چگالی حالت کل La-f و Ti-d در $Pb_{0.91}La_{0.09}(Zr_{0.66}Ti_{0.33})O_3$

اربیتال های Pb-5d بسیار جایگزیده هستند و در انرژی های پایینی همانند Zr-4p قرار دارند و لذا تاثیری در رسانش الکتریکی ندارند. اضافه شدن La در ترکیب باعث ایجاد یک قله در بازه انرژی ۱۵eV تا ۱۴eV- یعنی اربیتال های La-5p نیز می شود که البته چون در انرژی های پایین قرار دارند تاثیری در رسانش ندارند. از داده های چگالی ابر الکترونی می توان به خصوصیات پیوندی بین اتم ها در ترکیب پی برد.



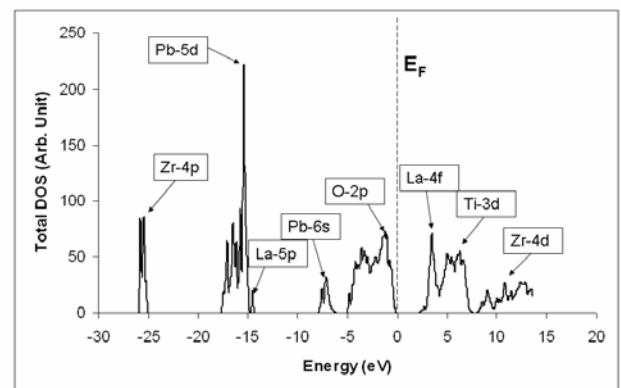
شکل ۶- چگالی ابر الکترونی در صفحه (۱۱۰)

افزایش گاف انرژی شده است. در جدول ۱ مقدار گاف های انرژی در این ترکیب و ترکیب PZT با روش های تجربی و محاسباتی خلاصه شده است. علت اختلاف بین مقدار تجربی گاف با مقدار محاسباتی را می توان در اثرات جایگزیدگی ترازهای d و f دانست. به کارگیری LDA+U, GGA+U ممکن است منجر به جواب های بهتر شود، اما در این ترکیب به علت این که چگالی اتم های La بسیار کم است، به نظر نمی رسد که یک الکترون لایه 4f اثر بسیار زیاد روی نتایج داشته باشد.

جدول ۱: گاف انرژی در روش های تجربی و محاسباتی

روش	ترکیب	گاف انرژی eV
GGA	PLZT(۹/۶۶/۳۳)	۲/۲۹
تجربی	PLZT(۹/۶۶/۳۳)	۳/۳۶[۱۰]
GGA	PZT(۶۵/۳۵)	۱/۷۲
تجربی	PZT(۶۵/۳۵)	۳/۶۲[۱۱]

بیشینه نوارهای انرژی در راستای Γ و R- Γ و X- Γ با تقریب خوبی سهمی هستند و دارای شیب یکسان هستند. بنابراین می توان نتیجه گرفت که جرم موثر حفره ها در این راستاها یکسان است. چگالی حالت های کل انرژی برای اتم های تشکیل دهنده ترکیب در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- چگالی حالت های کل انرژی در $Pb_{0.91}La_{0.09}(Zr_{0.66}Ti_{0.33})O_3$

انرژی صفر نشان دهنده تراز فرمی است که با خط چین مشخص شده است. بیشترین سهم در زیر تراز فرمی مربوط به اربیتال های O-2p در نوار ظرفیت و بیشترین سهم در بالای تراز فرمی مربوط به اربیتال های La-4f و Ti-3d در نوار رسانش می-

نتیجه گیری

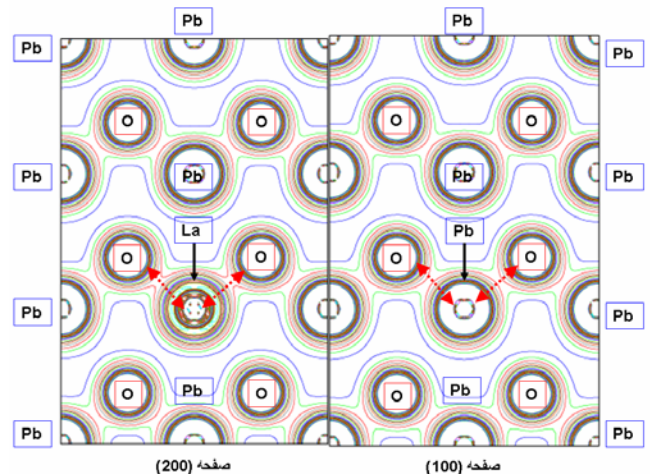
در این مقاله نشان داده شد که افزایش گاف مستقیم در ترکیب PLZT ($E_g=2/29\text{eV}$) نسبت به PZT ($E_g=1/98\text{eV}$) را می توان به سبب افزوده شدن ترازهای La-4f جایگزیده در بالای تراز فرمی و همچنین تضعیف پیوندهای کوالانی توجیه نمود. جرم موثر حفره ها در بیشینه نوار انرژی، در نوار ظرفیت، در راستاهای Γ و R- Γ و X- Γ یکسان است. همچنین نشان داده شد که نوع پیوندها بین Ti-O و Zr-O کوالانی قوی و بین Pb-O و La-O یونی قوی است و پیوند Pb-O یونی قوی تر نسبت به La-O است.

مراجع

- [1] G.H. Haertling; "PLZT electro optic materials and applications"; *Ferroelectrics* **75** (1987) 25-55.
- [2] V.K. Seth; W.A. Schulze; "fabrication and characterization of ferroelectric PLZT 7/65/35 ceramic thin films and fibers" *Ferroelectrics* **112** (1990) 283-307.
- [3] J.F. Scott; "The physics of ferroelectric ceramic thin films for memory applications"; *Ferroelectric. Rev.* **1** (1998) 1-129.
- [4] T. Aoki; M. Kondo; M. Ishii; A. Sugama; M. Tsukada; K. Kurihara; M. Kuwabara; "Preparation and properties of two-dimensional PLZT photonic crystals using a sol-gel method"; *Journal of the European Ceramic Society* **25** (2005) 2917-2920.
- [5] K. Nashimoto; E. Osakabe; "fabrication of electro optic Pb(Zr,Ti)O₃ heterostructure waveguides on Nb-doped SrTiO₃ by solid-phase epitaxy"; *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 2761.
- [6] Bo Tang; Huiqing Fan; Shanming Ke; Laijun Liu; "Microstructure evolutions and electrical properties of Pb_{1-x}La_x(Zr_{0.56}Ti_{0.44})_{1-x/4}O₃ ceramics"; *Materials Science and Engineering B* **138** (2007) 205-209.
- [7] P. Blaha; D. Singh; P. I. Sorantin and K. Schwarz; "Electric-field-gradient calculations for systems with large extended-core-state contributions"; *Phys. Rev. B* **46** (1992) 1321-1325.
- [8] P. Blaha and K. Schwarz; Wien2k. Vienna University of Technology Austria (2002). www.wien2k.at
- [9] K. Schwarz, P. Blaha and G.K.H. Madsen; *Computer Physics Communications*. **147** (2002) 1-6.
- [10] G.H. Haertling; "improvement Hot-pressed electro optic ceramics in the (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ system"; *J. Am. Ceram. Soc.* **54** (1971) 303-309.
- [11] M. P. Moret; M. A. C. Devillers; K. Worhoff and P. K. Larsen; "Optical properties of PbTiO₃, PbZr_xTi_{1-x}O₃, and PbZrO₃ films deposited by metal organic chemical vapor on SrTiO₃"; *Journal of Applied Physics* **92**, 1 (2002) 468-474.
- [12] L. Pdungsap; N. Udomkan; S. Boonyuen; P. Winotai; "Optimized conditions for fabrication of La-depend in PZT ceramics"; *Sensors and Actuators A* **122** (2005) 250-256.

همان طور که در شکل ۶ دیده می شود، اتم های Ti و Zr تقریباً با شدت های یکسانی ابر الکترونی O را به سمت خود کشیده اند. به عبارت دیگر پیوند بین O و Zr و Ti کوالانی است. بدین معنی که پیوند بین O و Ti و Zr کاملاً یونی نبوده بلکه سهم کوالانی آن ها قوی تر است. کشیدگی ابر الکترونی این اتم ها توسط O، باعث می شود که اتم های Zr و Ti از جایگاه های تعادلی خود خارج شوند. این انحراف دلیلی برای وجود خواص پیزوالکتریکی در این ترکیبات می باشد. این انحراف در ترکیبات PZT (که در آن ها کشیدگی ابر الکترونی بیشتر است)، بیشتر است لذا انتظار می رود خاصیت پیزوالکتریکی PLZT نسبت به PZT کمتر باشد [۱۲]. همچنین شدت کشیدگی ابر الکترونی در جهت بالا و پایین Ti و Zr متقارن نیست. این پیوند سبب تضعیف پتانسیل کوتاه برد می شود و از سوی دیگر خاصیت فروالکتریکی را پایدارتر می سازد این حالت می تواند دلیلی برای خاصیت فروالکتریکی این ترکیبات باشد. همچنین دیده می شود که پیوند بین La-O و Pb-O یونی است ولی در Pb-O یونی تر می باشد.

در شکل ۷ می توان مقایسه ای بین نوع پیوندهای Pb و La با اتم O در صفحات (۱۰۰) و (۲۰۰) انجام داد. در صفحه (۲۰۰) یک اتم La جانشین Pb شده است. مشاهده می شود که چگالی ابر الکترونی La نسبت به Pb بیشتر و کشیدگی ابر الکترونی O در همسایگی La نسبتاً بیشتر است، به عبارت دیگر پیوند La-O یونی کامل نیست و مقداری تمایل کوالانی دارد که این نیز می تواند باعث بالا رفتن خاصیت فرو الکتریکی ترکیب شود.



شکل ۷- چگالی ابر الکترونی در صفحات (۱۰۰) و (۲۰۰)