محاسبه ضرائب کشسانی و تن‌دهی بلور پیزوالکتریک ZnO با استفاده از نظریه اختلال تابع چگالی

ملیحه موسوی، سید محمد حسینی، احمد کمپانی
آزمایشگاه مواد والکتروسرامیك، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه
دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده-روش موسوم نظریه اختلال تابعی چگالی (DFPT) می‌تواند برای محاسبه خواص پاسخ فیزیکی بلورهای عایق از قبیل تانسورهای کشسانی، تن‌دهی، دی‌الکتریکی و پیزوالکتریکی به کار گرفته می‌شود. این تانسورها را می‌توان به عنوان مشتقات دوم یک تابع انرژی، که به شکل مناسب نسبت به جابه‌جایی اتمی، میدان الکتریکی یا اختلال‌های کرنشی تعریف شده‌اند مشخص کرد. در این مقاله با استفاده از کد کامپیوتری ابینت (ABINIT) و روش (DFT) تانسورهای کشسانی و تن‌دهی مربوط به بلور پیزوالکتریک ZnO در فاز هگزاگونال تحت شرایط مرزی میدان الکتریکی ثابت محاسبه شده‌اند. نتایج بدست آمده، در مقایسه با نتایج دیگران، به داده‌های تجربی نزدیکتر است.

۱- مقدمه

در سالهای اخیر استفاده از روشهای نظریه تابعی چگالی[۱] (DFT) [۱] و نظریه اختلال تابعی چگالی[۲] (DFPT) [۲و۳] به منظور توصیف ویژگیهای دی‌الکتریکی و پیزوالکتریکی موادی که همبستگی الکترونی در آن‌ها خیلی قوی نیست، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۴و۵]. بسیاری از خواص مواد به طور مستقیم با بکارگیری نظریه DFT و استفاده از اختلاف‌های محدود محاسبه می‌شوند که از آن جمله می‌توان به محاسبه ثابت‌های کشسانی و بارهای موثر دینامیکی اشاره کرد. از طرف دیگر، استفاده از روش‌های DFPT از این رو روشی فراگیر شده است که خواص پاسخ مطلوب، بدون نیاز به محاسبه حالت پایه، به شکلی خودکار، قاعده‌مند و قابل اعتماد بدست می‌آید. در این مقاله، ضرائب کشسانی و تن‌دهی[۳] بلور ZnO با استفاده از روش DFPT محاسبه شده است. بلور ZnO از این جهت مورد توجه است که به سبب خاصیت ویژه الکترومکانیکی آن، در محرکهای مکانیکی و حسگرهای پیزوالکتریك کاربردهای فراوانی دارد.
یکی از ویژگیهای کد کامپیوتری ابینت[۴] اضافه شدن قابلیت بررسی اختلال‌های تنشی به توانایی‌های قبلی یعنی جابه‌جایی‌های شبکه و اختلال‌های میدان الکتریکی می‌باشد [۶-۸]. که بررسی خودکار سه نوع اختلال را در بلورهای عایق ممکن کرده است: ۱- جابه‌جایی‌های اتمی که تناوب شبکه را حفظ می‌کنند (یعنی فونونهای مرکز منطقه)، ۲- میدان‌های الکتریکی همگن و۳- کرنش‌های همگن. این سه درجه آزادی اغلب به شدت جفت شده‌اند.

۲- روش کار

الف) تانسورهای پاسخ اولیه:
یک بلور عایق با N اتم در یاخته یکه را در نظر می‌گیریم. بردارهای شبکه را با a_1،a_2،a_3 وحجم یاخته را با Ω_0 و مختصات اتمی را با R_m^0 نشان می دهیم. در اینجا m یک اندیس مرکب است (اتم و جهت جابه‌جایی) که مقدار آن ۳N ،. . .،۱می‌باشد. فرض می‌کنیم که این ساختار با حذف میدان الکتریکی ماکروسکوپی، یك ساختار تعادلی است. حال به بررسی دو نوع اختلال که به چنین بلوری اعمال می‌شود می‌پردازیم: (۱) جابه-جایی u_m اتم‌ها از موقعیت تعادلی‌شان (۲) کرنش‌های همگن η_j که $j = (1,\ldots,j)$ در نمایش ویت[۵]. ما بحث خود را به آن دسته از جابه‌جایی‌های اتمی که تناوب یاخته اولیه را حفظ می‌کنند محدود و همچنین خواص را در دمای صفر بررسی می‌کنیم.
پاسخ‌های متناظر با این دو اختلال عبارتند از :
۱) نیروها Fm
۲) تنش‌ها σ_j

1 - density – functional theory
2 - density – functional perturbation theory
3 - compliance
4 - ABINIT
5 - Voigt

با استفاده از این اختلال‌ها می‌توان توابع پاسخ مطلوب را ساخت. پاسخ‌های قطری $k_{mn} = dF_m / du_n$ (ماتریس ثابت نیرو) ، $C_{jk} = d\sigma_j / d\eta_k$ (ثابتهای کشسانی) و $\Lambda_{mj} = dF_m / d\eta_j$ (کرنش درونی).

تعیین دقیق این کمیت‌ها و مشخص کردن شرایط مرزی مورد استفاده در هر تعریف مهم است. به عنوان مثال، ثابت‌های کشسانی C_{ij} ممکن است به گونه‌ای تعریف شده باشند که جابه‌جایی های اتمی داخلی به حساب آورده‌شوند یا اینکه در نظر گرفته نشوند و یا تحت شرایط میدان الکتریکی ثابت (ε) بررسی شوند. در اینجا ما از تقریب آخر، یعنی میدان الکتریکی ثابت برای تعیین خودکار تمام خواص پاسخ به عنوان مشتق دوم انرژی E در واحد حجم نسبت به اختلال استفاده کرده‌ایم.
تانسورهای تابع پاسخ مشتق دوم اولیه به صورت زیر تعریف می‌شوند :

ماتریس ثابت نیرو[1]

$$K_{mn} = \Omega_0 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_m \partial u_n} \right|_{\varepsilon,\eta} \qquad (۱)$$

تانسورکشسانی یون منجمد[2]

$$\overline{C}_{jk} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_j \partial \eta_k} \right|_{u,\varepsilon} \qquad (۲)$$

تانسورکرنش درونی پاسخ نیرو[3]

$$\Lambda_{mj} = -\Omega_0 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_m \partial \eta_j} \right|_{\varepsilon} \qquad (۳)$$

خط روی کمیت $\overline{C}_{jk}$ نشان دهنده یون منجمد شده است. در واقع می‌توان گفت مختصات اتمی با اعمال کرنش همگن یا میدان الکتریکی اجازه واهلش ندارند.
ب) تانسورهای یون واهلش یافته :
به طور کلی در خواص پاسخ استاتیک فیزیکی مورد نظر باید واهلش مختصات یون‌ها در نظر گرفته شود. این در سیستم‌های قطبی با تقارن غیر مرکزی مانند فروالکتریک که در آن اثرات مختلف با هم جفت می‌شوند بسیار مهم است. به جای کمیت $\overline{C}$ که مربوط به یون مقید[4] است می‌توانیم تانسور پاسخ متناظر C را که مربوط به یون ملبس یا یون واهلش یافته[5] است تعریف کنیم.

$$C_{jk} = \left. \frac{\partial^2 \widetilde{E}}{\partial \eta_j \partial \eta_k} \right|_{\varepsilon} \qquad (٤)$$

با استفاده از معادلات (۱) تا (۳) تانسورکشسانی مربوط به یون واهلش یافته فیزیکی به صورت زیر بدست می‌آید

(۵)

$$C_{jk} = \overline{C}_{jk} - \Omega_0^{-1} \Lambda_{mj} (k^{-1})_{mn} \Lambda_{nk}$$

---

[1] - force-constant matrix

[2] - frozen-ion elastic tensor

[3] - force-response internal-straintensor

9 - clamped - ion

[5] - relaxed-ion

ج) تانسورهای تن‌دهی و کشسانی

تانسور کشسانی C_{jk} تعریف شده در بخش قبل، تحت شرایط میدان الکتریکی ثابت تعریف شده است $C_{jk} = C_{jk}^{(\varepsilon)}$ همچنین به دست آوردن تانسورهای تن‌دهی تحت میدان الکتریکی (ε) صفر نیز آسان است، یعنی

$$S^{(\varepsilon)} = (C^{(\varepsilon)})^{-1} \qquad (۶)$$

۳- محاسبات

در این مقاله محاسبات اولیه را با استفاده از کد کامپیوتری ابینت انجام شده است. ابتدا واهلش ساختاری را به طور کامل و سپس محاسبات مربوط به تابع پاسخ را به منظور بدست آوردن مشتقات اول توابع موج اشغال شده نسبت به اختلال‌های جابه‌جایی اتمی (یعنی فونونها در q=0) وکرنش انجام دادیم. سپس از این نتایج برای محاسبه تانسورهای تابع پاسخ مشتق دوم اولیه ۱ تا ۳ موجود دربخش قبل استفاده شد. سرانجام با بکارگیری این تانسورهای پاسخ اولیه، تانسورهای پاسخ ثانویه بخش (ب) و (ج)، بر طبق روابطی که قبلا بیان شد به دست آمده‌اند. ضمنا همه محاسبات در دمای صفر انجام شده است [۹].

محاسبات DFT و DFPT برای ZnO با استفاده از شبه پتانسیل ترولیر- مارتینز انجام شده است [۱۰]. توابع موج برحسب امواج تخت تا یک انرژی قطع برابر با ۶۰ Ha(۱Ha=۲۷/۲۱۱۳۹۱eV) بسط داده شده‌اند. شبه پتانسیل Zn الکترونهای 3d رابه عنوان ظرفیت در نظر می‌گیرد. نمونه برداری از منطقه بریلوئن با یک توزیع ۳*۶*۶ از نقاط k صورت گرفته است. انرژی تبادلی – همبستگی در تقریب چگالی موضعی با استفاده از داده‌های گاز الکترونی همگن سپرلی-آلدر [۱۱] محاسبه شده است.

۴- نتایج

ابتدا نتایج حالت پایه محاسبات DFT را توصیف و سپس تانسورهای کشسانی را بیان می‌کنیم. حالت پایه ZnO یک ساختار هگزاگونال (ورتسایت) با گروه فضایی $P6_3mc$ و دارای ۴ اتم در یاخته یکه است. نتایج بدست آمده از واهلش ساختاری در جدول (۱) ارائه شده است. از داده‌های تجربی جدول (۱) بعنوان نقطه شروع واهلش ساختاری استفاده شده است. محاسبات واهلش ساختاری آنقدر ادامه دادیم تا نیروی باقی‌مانده روی هر اتم صفر(eV/A^o) شود.

جدول (۱) پارامترهای ساختاری ZnO. ثابتهای شبکه a و c برحسب آنگستروم

	a	c	c/a
کار حاضر	۳/۱۹۷	۵/۱۶۴	۱/۶۱۵
کار نظری [۱۲]	۳/۱۹۹	۵/۱۶۷	۱/۶۱۵
کار تجربی [۱۳]	۳/۲۴۷	۵/۲۰۷	۱/۶۰۳

چون این ماده دارای مد نرم نیست بنابراین می‌توان نتایج تجربی بدست آمده در دمای اتاق را با نتایج نظری دردمای صفر مقایسه کرد.

۴-۱ تانسورهای کشسانی

اکنون دو نوع تانسور کشسانی را بررسی می‌کنیم. تانسور کشسانی یون مقید $\overline{C}$ (معادله ۲) که مشتق دوم انرژی یاخته یکه نسبت به کرنش های همگن است و تانسور کشسانی یون واهلش یافته C که توسط معادله ۵ بیان می‌شود. این تانسور تحت شرایط میدان الکتریکی ماکروسکوپی ثابت تعریف می‌شود $C = C^{(\varepsilon)}$.

تانسور تندهی S به عنوان معکوس تانسور کشسانی مورد نظر C تعریف می‌شود. نتایج بدست آمده در جدول (۲) بیان شده است. تنها پنج عضو از اعضای ماتریس مستقل هستند زیرا $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$ و $S_{66} = 2(S_{11} - S_{12})$ است. همان‌طور که از این جدول استنباط می‌شود نتایج ما با نتایج تجربی و نظری دیگران در توافق خوبی است.

جدول (۲) تانسورهای الاستیك یون-مقید ($\overline{C}$) و یون واهلش یافته (C) در ثابت ε (GPa)، وتانسورهای * متناظر ($\overline{S}$ و S) (TPa^{-1})

	نتایج کار حاضر				نتایج دیگران				نتایج تجربی
اندیس	S	$\overline{S}$	C	$\overline{C}$	S^a	$^a\overline{S}$	C^b	$\overline{C}^a$	C^a
۱۱	۸/۳۵	۳/۹۷	۲۱۸	۲۹۶	۷/۷۹	۳/۸۶	۲۱۸	۳۰۵	۲۰۷
۱۲	-۳/۹۲	-۱/۲۴	۱۳۷	۱۰۵	-۳/۶۳	-۱/۲۰	۱۳۷	۱۰۷	۱۱۸
۱۳	-۲/۳۵	-۰/۶۴	۱۲۱	۷۵	-۲/۱۲	-۰/۶۱	۱۲۱	۷۷	۱۰۶
۳۳	۶/۸۷	۳/۴۳	۲۲۸,۵	۳۱۹	۶/۲۸	۳/۲۹	۲۲۹	۳۳۳	۲۱۰
۴۴	۲۶/۵۲	۱۶/۲۳	۳۸	۵۹	۲۴/۶۹	۱۶/۹۹	۳۸	۶۲	۴۵
۶۶	۲۴/۵۷	۱۰/۴۵	۴۰/۷	۹۶	۲۲/۸۴	۱۰/۱۲		۹۹	

a [۹].
b [۱۲].

ملاحظه می‌شود که C_{jk} کشسانی به طور کلی کوچکتر از C_{ij} (حداقل برای عناصر قطری) است، چون واهلش درونی اجازه می‌دهد برخی از تنش‌ها آزاد شوند. همچنین مقادیر قطری S بزرگتر از $\overline{S}$ هستند که این افزایش به خاطر واهلش اتمی است.

۵- جمع‌بندی

با استفاده از کد ابینت تانسورهای کشسانی و تن‌دهی (یون مقید و یون واهلش یافته) برای ساختار بلوری ZnO درفاز هگزاگونال تحت شرایط میدان الکتریکی ثابت محاسبه شده‌اند. نتایج بدست آمده در توافق خوبی با نتایج تجربی و نظری دیگران است.با توجه به نتایج بدست آمده ضرائب تانسورهای کشسانی یون واهلش یافته حداقل برای عناصر قطر اصلی، کوچکتر از ضرائب تانسورهای کشسانی یون مقید است و برای تانسور تن‌دهی عکس آن صادق است.

۶- مراجع

[1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964)
[2] X. Gonze, Phys. Rev. A **52**, 1086 (1995)
[3] S. Baroni, S. de Giron, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).
[4] P. Giannozzi, S. de Gironocoli, P. Pavone, and S. Baroni, Phys. Rev. B **43**, 7231 (1991)
[5] S. de Girnocoli, S. Baroni, and R. Resta, Phys. Rev. Lett. **62**, 2853 (1989)
[6] ABINIT is a common project of the Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other contributors _http://www.abinit.org_. X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, and D. C. Allan, Comput. Mater. Sci. **25**, 478 _2002_.
[7] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, R558 (1993).
[8] D. R. Hamann, X. Wu, K. Rabe, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **71**, 035117 (2005).
[9] Xifan Wu, Vanderbilt, and D. R. Hamann, Phys Rev B. **72**, 035105 (2005).
[10] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
[11] D. Ceperley, Phys. Rev. B **18**, 3126 (1978).
[12] Z. C. Tu and X. Hu, Phys Rev B**. 74**. 035434 (2006).
[13] U. Qzgur et al. J. Appl. Phys. 98. 041301 (2005).