

## بررسی خصوصیات الکترونیکی بلور پروسکایت $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ بادر نظر گرفتن

### اثر اربیتالهای جایگزیده d

باعدی، جواد<sup>۱،۲</sup>؛ کمپانی، احمد<sup>۱</sup>؛ حسینی، سید محمد<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>گروه فیزیک، آزمایشگاه الکتروسرامیک دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>۲</sup>گروه فیزیک دانشگاه تربیت معلم سبزوار

### چکیده

در این مقاله خواص الکترونیکی از جمله ساختار نواری و چگالی حالتها برای سرامیک پروسکایت  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  در فاز بلوری منوکلینک ارائه شده است. محاسبه به روش پتاسیل کامل امواج تحت تقویت شده خطی (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA, LDA+U) انجام شده است. اندازه گاف انرژی با استفاده از تقریب GGA برابر با  $E_g=2.3\text{eV}$  بدست آمد، اما با بکارگیری روش LDA+U و GGA+U و در نظر گرفتن  $U=0.6, 1.1, 1.5\text{Ryd}$  بترتیب برای اتم های سرب، زیر کونات و تیتانیم گاف انرژی برابر  $E_g=2.923\text{eV}$  و  $E_g=3.02\text{eV}$  بدست آمد. این مقادیر خیلی نزدیکتر به مقدار تجربی یعنی  $3.25\text{eV}$  است و نشان می دهد که وارد کردن اثر اسپین الکترون در اربیتال d منجر به نتایج بهتری می شود.

**J. Baedi<sup>1,2</sup>, A. Kompany<sup>1</sup> and S. M. Hosseini<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Materials and Electroceramics Laboratory, Department of Physics,  
Ferdowsi University of Mashhad, IRAN

<sup>2</sup>Department of Physics, Tarbiat Moallem University of Sabzevar, IRAN

### Abstract

In this paper the electronic properties including band structure and density of states are presented for perovskite ceramic  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  in monoclinic phase. 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 GGA+U, LDA+U). Using GGA only we obtained  $E_g=2.3\text{eV}$ , but application of LDA+U and GGA+U and exerting  $U=0.6, 1.1$  and  $1.6\text{Ryd}$  for Pb, Zr and Ti respectively the calculated band gap was  $2.92\text{eV}$  and  $3.02\text{eV}$  which are much closer to the experimental value ( $E_g=3.25\text{eV}$ ). This shows that considering the effect of electron spin for d orbital gives rise to better results.

PACS No 77

### مقدمه

در روش LDA+U می توان انرژی کل را چنین نوشت:

$$E = E_0 + E_{\text{LDA+U}} \quad (1)$$

که  $E_0$  انرژی کل بدون لحاظ اسپین برای الکترون است

در روش کزیزک (Czyzk) و ساواتزکی (Sawatzky) انرژی در رابطه با اثر اسپین الکترون به صورت زیر است [۱].

$$E_{\text{LDA+U}} = -\frac{U+J}{2} \sum_{iat} \sum_{m=-l} \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} (n_{m,\sigma} - \bar{n}_\sigma)^2 \quad (2)$$

جمع اول روی اتم های که تصحیح LDA+U برای آنها در نظر گرفته می شود،  $n_{m,\sigma}$  تعداد اربیتالهای  $|l, m, \sigma\rangle$  اشغال شده این اتمها می باشد و

$$\bar{n}_\sigma = \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^l n_{m,\sigma} \quad (3)$$

هر ترکیب دی الکتریک و پیزوالکتریک مفید باید از سه ویژگی اساسی برخوردار باشد. الف: بزرگ بودن اندازه گاف انرژی ب: بالا بودن ثابت دی الکتریک ج: بالا بودن دمای کوری. ترکیبات PZT شامل آلیاژهای فروالکتریک با ساختار پروسکایت گونه  $\text{ABO}_3$  را شامل می شوند، که در آن A یک کاتیون ۲ ظرفیتی، B یک فلز چهار ظرفیتی است. دمای کوری آنها در حدود  $T=400\text{C}$  است. در میان این ترکیبات  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  بدلیل داشتن ثابت دیالکتریک بالا و خواص پیزوالکتریک و پیروالکتریک کاربردهای فراوانی در قطعات الکترونیکی، فرا صوتی، آشکارسازها و ..... پیدا کرده است.

### روش محاسبه

نیز تعداد متوسط الکترون هادر اربیتالها با اسپین  $\sigma$  است. پتانسیلی که با انرژی  $E_{LDA+U}$  مطابقت می کند را می توان به شکل زیر نوشت

$$V_{LDA+U} = \sum_{iat} \sum_{m,\sigma} |m,\sigma\rangle v_{m,\sigma} \langle m,\sigma| \quad (4)$$

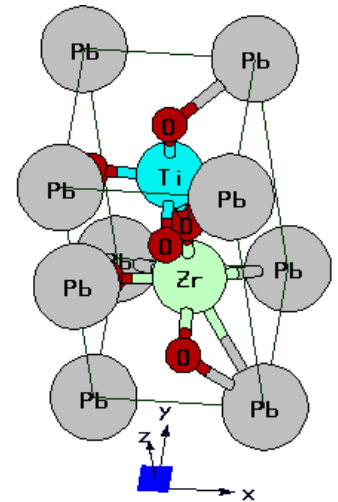
با

$$v_{m,\sigma} = \frac{\delta E_{LDA+U}}{\delta n_{m,\sigma}} = (U - J)(n_{m,\sigma} - \bar{n}_\sigma) \quad (5)$$

بحث و نتایج

### الف: محاسبات بر اساس تقریب GGA

داده های تجربی اخیر تغییر فاز شبکه بلوری این ترکیب را به ازای  $x=0.50$  تا  $x=0.45$  به منوکلینک با گروه فضایی Cm با دو تقارن بلوری گزارش کرده اند. ثابت های شبکه به ترتیب  $a=5.875\text{\AA}$ ,  $b=11.7742\text{\AA}$  and  $c=8.2077\text{\AA}$  بین بردار های اولیه به ترتیب  $\alpha=\gamma=90^\circ$  و  $\beta=90.50^\circ$  در نظر گرفته شده است. بازای هر اتم Zr یک اتم Ti در راستای  $\langle 001 \rangle$  جانشین شده است، که موقعیت آنها در شکل (۱) نشان داده شده است.

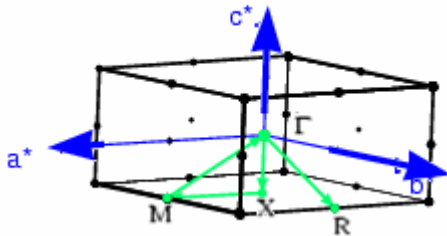


شکل (۱): موقعیت اتمها در ترکیب  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  در فاز منوکلینک

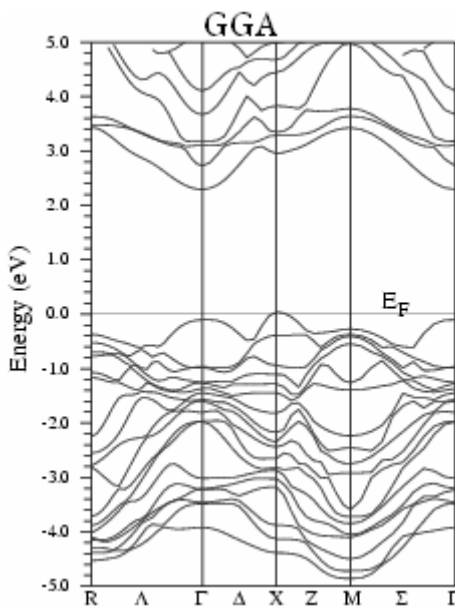
شعاع کره ما فین تین بر اساس طول پیوند بترتیب

$$R_{\text{MT}}(\text{Zr})=1.84(\text{\AA}), \quad R_{\text{MT}}(\text{Ti})=1.80(\text{\AA})$$

Primitve Brillouin Zone



شکل (۲): منطقه اول بریلوئن و نقاطی با تقارن بالا.

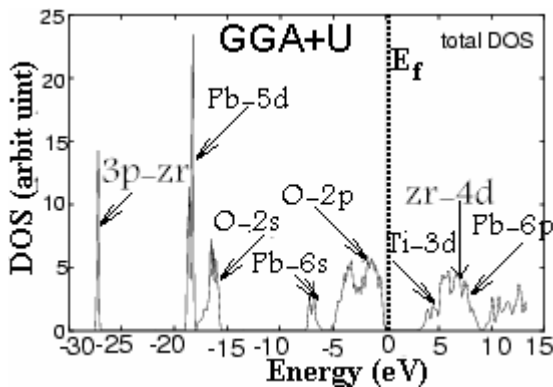


شکل (۳): ساختار نوار انرژی ترکیب  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  در فاز منوکلینک

در شکل ۴ نمودار چگالی حالت های کل انرژی با سهم هر یک از اتمهای تشکیل دهنده را نشان می دهد، که بیشترین سهم در زیر تقارن فرمی مربوط به اتم اکسیژن و در بالای تقارن فرمی مربوط به اتم

پیوستگی تابع موج و چگالی جریان در مرز کره مافین تین لازم است در هر سکیل  $E_{\text{top}}$  و  $E_{\text{bottom}}$  به شکلی مناسب طراحی شود. نمودار چگالی حالت‌های کل انرژی با سهم هر یک از اتم‌های تشکیل دهنده با تقریب LDA+U با الکترون‌های اسپین بالادر شکل (۵) نشان داده شده است.

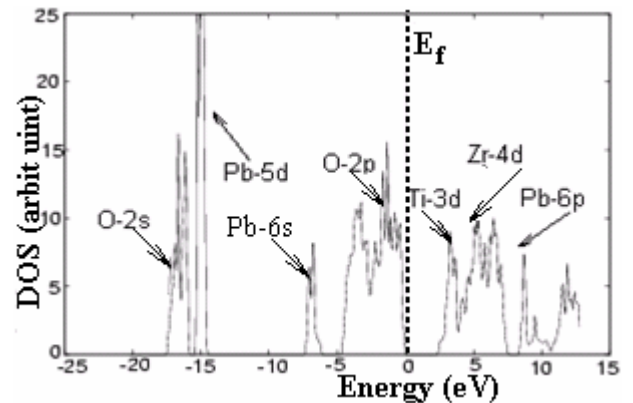
محاسبات نشان می‌دهد که چگالی حالت‌ها در مورد الکترون با اسپین پایین تفاوت چشمگیری با چگالی حالت‌های الکترون با اسپین بالا ندارد بنابر این همانطوری که داده‌های تجربی نشان می‌دهند گشتاور مغناطیسی با جهت ارجح فضایی در این ترکیب دیده نشده است اندازه گاف انرژی متناظر پتانسیل اسپین نسبت داده شده به الکترون از مقدار  $E_g=2.3\text{eV}$  به مقدار  $E_g=2.92\text{eV}$  افزایش پیدا می‌کند. از آنجا که اربیتال Ti-3d اتم تیتانیم بیشترین سهم را در اندازه گاف انرژی دارد، لذا تقریب هارتری فک در معادلات کوهن شم با دید تصحیح شود. جهت بهتر کردن محاسبات می‌توان از تقریب GGA+U نیز استفاده کرد. ما در محاسبه مقدار  $U_{\text{eff}}=U-J$  را برای اتم‌های سرب، زیر کونات و تیتانیم برترتیب ۰/۱، ۱/۱ و ۱/۱٫۶ ری‌دیبرگ قرار دادیم. نمودار چگالی حالت‌های کل انرژی با سهم هر یک از اتم‌های تشکیل دهنده با تقریب GGA+U با الکترون‌های اسپین بالادر شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل (۶): طیف چگالی کل حالت‌ها برای ترکیب  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  در فاز منو کلینیک در تقریب GGA+U

گاف انرژی بدست آمده از محاسبه  $E_g=3.03\text{eV}$  که نزدیکتر به داده تجربی  $E_g=3.25\text{eV}$  است (نسبت محاسبات قبلی). اما در کل تفاوت بسیار محسوسی بین این دو تقریب دیده نمی‌شود.

تیتانیم است. انرژی صفر نشان دهنده مکان تراز فرمی است که با خط چین عمود بر محور انرژی نشان داده شده است. نوارهای رسانش عمدتاً از اربیتال‌ها Ti-3d و Pb-6p و نوارهای ظرفیت اربیتال‌های Pb-6s, Pb-5d و O-2p (که این چگالی حالت‌ها دقیقاً زیر سطح فرمی قرار می‌گیرد) قله بزرگ در انرژی  $-10\text{eV}$  مربوط به مشارکت اربیتال Pb-6s و اولین قله بالای سطح فرمی مربوط به مشارکت اربیتال Ti-3d است.

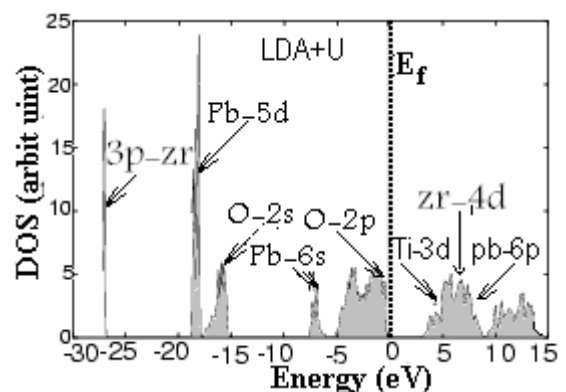


شکل (۴): طیف چگالی کل حالت‌ها برای ترکیب

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  در فاز منو کلینیک در تقریب GGA

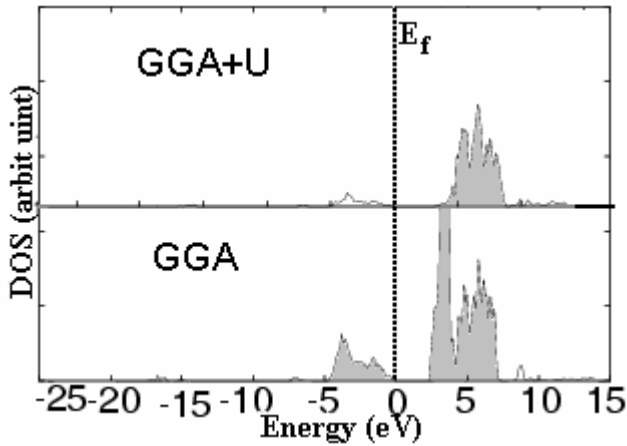
الف: محاسبات بر اساس تقریب GGA+U و LDA+U

از آنجا که در این ترکیب اتم‌های وجود دارند که دارای اربیتال‌های جایگزیده d است، بنابر این نمی‌توان از اثر پتانسیل ناشی اسپین الکترونها در ناحیه ظرفیت صرف نظر کرد. ما در محاسبه مقدار  $U_{\text{eff}}=U-J$  را برای اتم‌های سرب، زیر کونات و تیتانیم برترتیب ۰/۵، ۱/۱ و ۱/۰٫۵ ری‌دیبرگ قرار دادیم. جهت همگرا شدن صحیح (بر قرار)



شکل (۵): طیف چگالی کل حالت‌ها برای ترکیب

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  در فاز منو کلینیک در تقریب LDA+U



شکل (۷): طیف چگالی جزئی حالتها Ti-3d برای ترکیب  $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$  در فاز منو کلنیک

جدول ۱: مقایسه بین داده های از تجربی و محاسباتی بدست آمده با سه تقریب GGA, GGA+U, LDA+U

روش محاسبه	GGA	LDA+U	GGA+U	داده تجربی [۲]
انرژی گاف $E_g$	۲٫۳eV	۲٫۹۲ eV	۳٫۰۲ eV	۳٫۲۵ eV

### نتیجه گیری:

در ترکیبات با اتمهای دارای اربیتال d (مخصوصا عناصر واسطه) از اثر اسپین نمی توان صر فنظر کرد و روش محاسباتی باید اصلاح گردد. با بکار گیری روش GGA+U و LDA+U و لحاظ کردن  $U_{eff} = U - J$  مناسب برای ترکیب  $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ ، به نتایج خوبی نسبت با داده های تجربی می توان رسید.

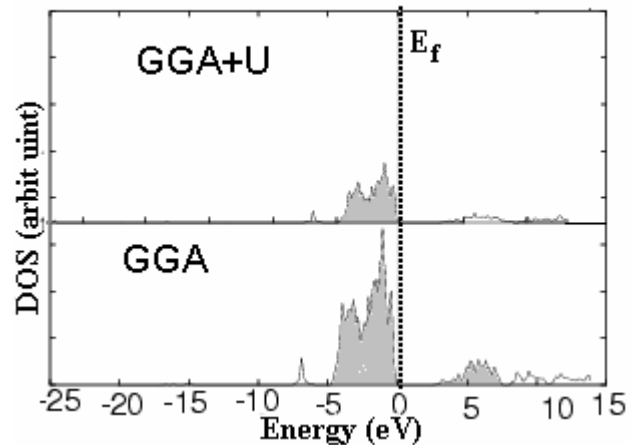
### مراجع

[1]- V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, and G. A. Sawatzky, "Density-functional theory and NiO photoemission spectra", Phys. Rev. B **48**, (1993)16929.

[۲]- Hosun Lee, Youn Seon Kang, Sang-Jun

Cho, Bo Xiao, Hadis Moroc, Tae Dong Kang, Ghil Soo Lee, Jingbo Li, Su-Huai Wei, P. G. Snyder and J. T. Evans, "Dielectric functions and electronic band structure of lead zirconate titanate thin films", Journal of Applied Physics **98**, (2005) 094108-1 094108-10.

همان طور که از شکل دیده می شود همپوشانی چگالی حالتها اربیتال O-2s و Pb-5d (به شدت جایگزیده) بسمت انرژی های پایین تر جابجا شده است، والی بخاطر اینکه مکان آن فاصله نسبتا زیادی با تراز فرمی دارد، تاثیر زیادی روی خواص الکترو اپتیکی ندارد. از این رو می توان نتیجه گرفت که بکار بردن تقریب GGA+U برای اتم سرب تاثیر چشمگیری روی نتایج ندارد. از آنجا که طیف چگالی حالتها جزئی کمک شایانی به تفسیر مکانیسم و ماهیت شیمیایی پیوندهای بین عناصر تیتانیم و اکسیژن می کند، در شکل (۷) و (۸) چگالی حالتها جزئی O-2p و Ti-3d نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشاهده می شود، همپوشانی چگالی حالتها O-2p و Ti-3d در تقریب GGA نسبت تقریب GGA+U کمتر است. از این رو این نشان آن است که در واقع همپوشانی ابر الکترونی این دو اتم برای



تشکیل اربیتال هیبرید کمتر از آنی است که ما در تقریب GGA شکل (۷): طیف چگالی جزئی حالتها O-2p برای ترکیب  $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$  در فاز منو کلنیک

بکار برده می شود. جدول (۱) مقایسه بین داده های به دست آمده از تجربی و محاسبات نظری با سه تقریب را نشان می دهد، که در آن توافق خوبی بین داده های نظری و تجربی دیده می شود.