

## بررسی ابتدا به ساکن اثر افزودن کروم روی خواص الکترونیکی آلومینا

سید جواد موسوی<sup>۱</sup>، سید محمد حسینی<sup>۲</sup>، محمد رضا ابوالحسنی<sup>۳</sup> و سید علی سبط<sup>۴</sup>

۱- گروه فیزیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت ۲- گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد

۳- گروه فیزیک دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات ۴- گروه فیزیک دانشگاه تربیت مدرس تهران

### چکیده

اثر افزودن ناخالصی کروم روی خواص الکترونیکی  $\alpha - Al_2O_3 : Cr$  با استفاده از محاسبات انرژی کل ابرسلول شبکه  $\alpha - Al_2O_3 : Cr$  در چارچوب نظریه تابعی چگالی و تقریب های  $GGA+U$  و  $LSDA$  مورد بررسی قرار گرفت. مقدار انرژی برای اولین گذار از تراز پر ناخالصی به تراز رسانش توسط روش  $GGA+U$  به خوبی محاسبه شد. مشاهده گردید که  $Cr$  باعث کاهش مقدار گاف انرژی  $\alpha - Al_2O_3$  میشود و مشارکت ترازهای کروم در میان گاف انرژی این ماده مشاهده گردید.

### Ab initio investigation of effect of Cr impurity on electronic properties of Alumina

S. J. Mousavi<sup>1</sup>, S. M. Hosseini<sup>2</sup>, M. R. Abolhasani<sup>3,4</sup> and S. A. Sebt<sup>3</sup>

1-Department of physics, Islamic Azad University, Rasht branch, Iran. 2-Department of Physics, Ferdowsi University of Mashhad (Material and Electroceramics Laboratory), Mashhad, Iran. 3-Department of Physics, Science and Research Campus Islamic Azad University, Tehran, Iran. 4- Department of Physics, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

### Abstract

The electronic properties of a single Cr impurity in  $\alpha - Al_2O_3$  are studied by means of supercell total-energy calculations using a first-principles method based on density-functional theory. The calculations were performed using the full potential-linearized augmented plane wave (FP-LAPW) with the GGA, LSDA and LSDA+U methods. The calculated value of the first excitation from the occupied impurity state to the conduction band was reproduced well by LSDA+U method, while GGA and LSDA yielded values that were less than the experimental value. The impurity bands contribution are in gap region of  $\alpha - Al_2O_3$ .

PACS No. 71

### مقدمه

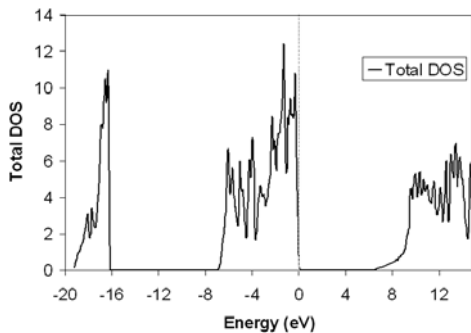
در حدود  $5/25 \text{ eV}$  بوده در طیف مرئی آن خطوط طیفی با نام های مختلف دیده می شود [۳]. مهم ترین خطوط طیفی آن که به نام های R (گذار از حالت  $d - T_{2g} \uparrow$  به حالت  $d - T_{2g} \downarrow$ ) و U (گذار از حالت  $d - T_{2g} \uparrow$  به حالت  $d - E_g \uparrow$ ) معروفند مربوط به گذار بین نواری تراز d اتم کروم می باشد که اربیتال های آن بین گاف انرژی  $\alpha - Al_2O_3 : Cr$  قرار می گیرند [۴و۵]. محاسبات الکترونیکی روی  $\alpha - Al_2O_3 : Cr$  با سه روش  $LSDA$ ،  $GGA$  و  $LSDA+U$  [۶و۷] انجام گرفته است.

### روش محاسبات

محاسبات با حل معادلات کوهن-شم با روش پتانسیل کامل امواج تخت بهبود یافته (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) و با روشهای  $GGA$ ،  $LSDA$  و  $LSDA+U$  و با استفاده از بسته محاسباتی Wien2k انجام گرفته است [۸]. برای محاسبه خواص الکترونیکی  $\alpha - Al_2O_3 : Cr$  از ابر سلول آن

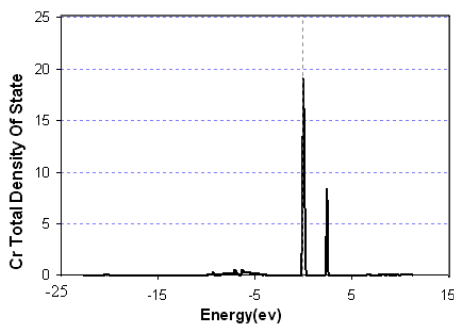
یاقوت قرمز (لعل) یا  $\alpha - Al_2O_3 : Cr$  ماده ای است که در تکنولوژی های فشار بالا از درجه اهمیت زیادی برخوردار است. موادی مانند  $\alpha - Al_2O_3$ ،  $MgO$  و  $SiO_2$  از دیدگاه کاربردهای فراوانشان در صنعت و تکنولوژی جزو مواد کلیدی و پایه ای به شمار می آیند. خواص فیزیکی این مواد کاملاً وابسته به ویژگیهای ساختار الکترونی آنهاست که این باعث شده تحقیقات زیادی در این خصوص صورت پذیرد. عمده تحقیقات انجام شده روی  $\alpha - Al_2O_3 : Cr$  به صورت تجربی است [۲و۱] و مطالعه نظری جامعی در این خصوص گزارش نشده است. بر این اساس در این مقاله سعی شده تا نتایج محاسبات نسبتاً دقیقی را که روی این ماده انجام داده ایم را گزارش نماییم. نتایج تجربی نشان می دهد که  $\alpha - Al_2O_3 : Cr$  ماده ای است عایق که دارای گاف انرژی

دهیم. در پارامترهای ورودی تعداد نقاط  $k$  برابر ۱۰۰۰ و  $RK_{max}=8$ ، شعاع کره مافین-تین برای آلومینیوم برابر  $1/6$  و برای اکسیژن  $1/7$  و همچنین  $G_{max} = 14$  انتخاب گردید. برای انجام مقایسه بهتر و مشخص تر شدن اثر ناخالصی کروم روی  $\alpha-Al_2O_3$ ، ابتدا محاسبات روی  $\alpha-Al_2O_3$  خالص و بدون ناخالصی انجام گرفت که در شکل (۱) چگالی حالت‌های کل ابر سلول  $\alpha-Al_2O_3$  با استفاده از روش GGA رسم شده است.



شکل (۱) چگالی حالت‌های کل ابر سلول  $\alpha-Al_2O_3$  خالص با روش GGA مقدار گاف انرژی حاصل از روش GGA برابر  $6/4$  الکترون ولت محاسبه شده که در توافق با سایر محاسبات است [۱۱] ولی از مقدار تجربی، که در حدود  $7/5-8/5$  الکترون ولت گزارش شده کمتر است [۱۲] که با توجه به ویژگی‌های محاسبات GGA این مقدار منطقی است.

در شکل (۲) چگالی حالت‌های کل Cr و در شکل (۳) چگالی حالت‌های کل ابر سلول  $\alpha-Al_2O_3:Cr$  با استفاده از روش GGA محاسبه و رسم شده است.



شکل (۲) چگالی حالت‌های کل Cr با روش GGA

استفاده شد. انجام محاسبات الکترونی با روش LSDA+U، با فرض قطری بودن ماتریس چگالی الکترونی انجام شد. در این صورت پارامترهای  $U$  و  $J$  که به ترتیب پارامتر برهمکنش کولنی و پارامتر تبدیلی بین اتمی هستند مقادیر ثابتی در نظر گرفته شدند یعنی  $U_{ij} \equiv U$  و  $J_{ij} \equiv J$ . چندین روش برای محاسبه جمله  $U$  در مراجع پیشنهاد شده [۹] ولی ما از روش SIC که توسط انیزیمو و همکارانش [۱۰] پیشنهاد شده استفاده نمودیم. در روش LSDA+U انرژی کل به صورت زیر نوشته می شود:

$$E = E_0 + E_{LSDA+U^{SIC}}$$

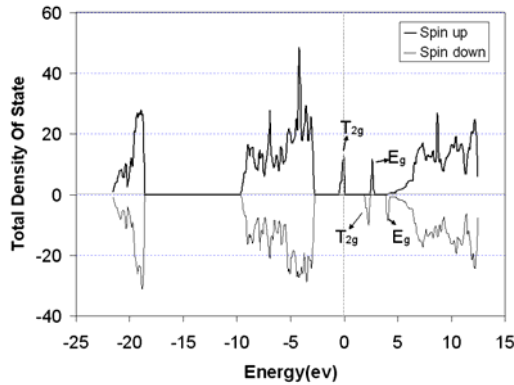
$$E_{LSDA+U} = \frac{U-J}{2} \left( N - \sum_{m,\sigma} n_{m,\sigma}^2 \right)$$

که در آن  $N$  تعداد الکترون ها و  $n_{m,\sigma}$  عدد اشغال اربیتال است که LSDA+U روی آن اعمال می شود و  $\sigma$  نیز اسپین الکترونی اربیتال مورد نظر می باشد.

## نتایج

برای افزایش دقت محاسبات و نیز کاهش اثرات برهمکش ناخالصی ها با یکدیگر، محاسبات الکترونی روی  $\alpha-Al_2O_3:Cr$  را روی ابر سلول آن انجام دادیم. در بسته محاسباتی Wien2k، ساختارهای رمبوهدرال با پارامترهای شبکه هگزاگونال مشخص می شوند یعنی زوایای  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  و نیز ثابت های شبکه  $a$ ،  $b$ ،  $c$  از شبکه هگزاگونال مشخص می شوند ولی مکان های اتم ها بر اساس شبکه رمبوهدرال مشخص می گردد. از طرفی این برنامه قابلیت ساختن ابر سلول شبکه های رمبوهدرال را به صورت مستقیم ندارد بنابراین باید از مکان اتم ها در شبکه هگزاگونال استفاده نمائیم که با انجام این کار تعداد اتم ها در یاخته بسیط ۳۰ اتم خواهد بود. با ساختن ابر سلولی با دو شبکه، ۲۴ اتم آلومینیوم و ۳۶ اتم اکسیژن در یاخته ابر سلول خواهیم داشت که به جای یکی از اتم های آلومینیوم، یک اتم کروم قرار می

کمترین انرژی برای گذار از تراز  $d-T_{2g} \uparrow$  به نوار رسانش، برابر  $3/83 \text{ eV}$  است که این مقدار از مقدار حاصل از روش GGA بهتر بوده ولی باز هم نسبت به مقدار تجربی تفاوت نسبتاً زیادی دارد.

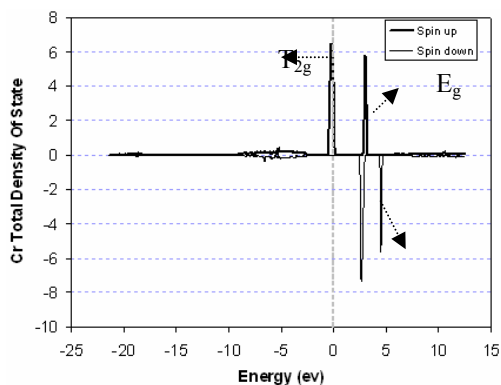


شکل (۵) چگالی حالت های کل ابر سلول  $\alpha-Al_2O_3:Cr$

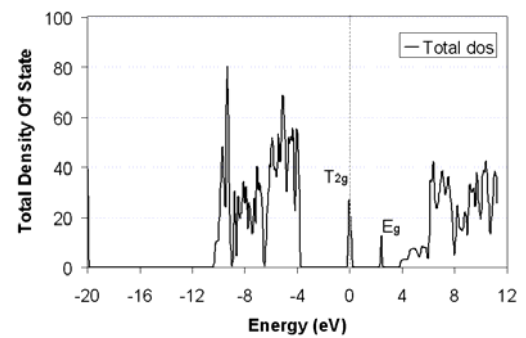
روش LSDA

انرژی گذار از حالت  $d-T_{2g} \uparrow$  به حالت  $d-T_{2g} \downarrow$  یعنی طیف R، برابر است با  $1/66 \text{ eV}$  و انرژی گذار از حالت  $d-T_{2g} \uparrow$  به حالت  $d-E_g \uparrow$  یعنی طیف U، برابر است با  $2/23 \text{ eV}$ . بر خلاف مقدار انرژی گذار به باند رسانش که با مقدار تجربی مطابقت خوبی ندارد، مقادیر انرژی مربوط به طیفهای R و U بسیار مناسب بوده و با مقادیر تجربی مطابقت خوبی دارند.

در شکل (۶) چگالی حالت های کل Cr و در شکل (۷) چگالی حالت های کل ابر سلول  $\alpha-Al_2O_3:Cr$  با استفاده از روش LSDA+U رسم شده است در محاسبات انجام شده مقدار پارامتر U برابر  $0/07$  ریبرگ و مقدار پارامتر J برابر صفر بهینه سازی گردید.



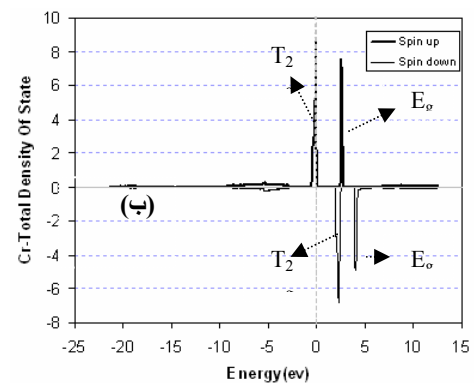
مشاهده می شود که ترازهای ناخالصی در داخل گاف انرژی پدیدار میشوند در نتیجه گذارهای الکترونی آسانتر انجام خواهد پذیرفت. مقدار گاف انرژی حاصل از این روش یعنی گذار از  $d-T_{2g}$  به نوار رسانش برابر است با  $3/66 \text{ eV}$  محاسبه شده که نسبت به مقدار تجربی گزارش شده اختلاف دارد.



شکل (۳) چگالی حالت های کل ابر سلول  $\alpha-Al_2O_3:Cr$

روش GGA

در شکل (۴) چگالی حالت های کل Cr و در شکل (۵) چگالی حالت های کل ابر سلول  $\alpha-Al_2O_3:Cr$  با استفاده از روش LSDA رسم شده است.



شکل (۴) چگالی حالت های کل Cr با روش LSDA

چگالی الکترونی کل اتم های کروم نشان می دهد که شدت قله های تراز d کروم نسبت به سایر ترازها شدیدتر است و در ضمن این ترازها نسبت به چهار تراز باریک که در ناحیه گاف انرژی قرار می گیرند شکافته شده اند. با توجه به شکل (۵)

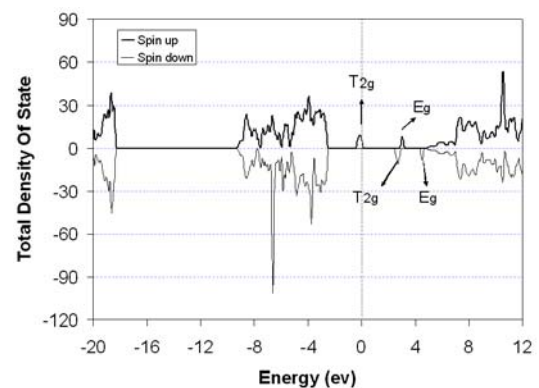
### نتیجه گیری

اثر افزودن کروم به  $\alpha - Al_2O_3 : Cr$  مورد محاسبه و بررسی قرار گرفت. در محاسبات از اصول نظریه تابعی چگالی استفاده گردید. از روشهای LSDA، GGA و LSDA+U در انجام محاسبات استفاده شد. مشاهده گردید که افزودن کروم به  $\alpha - Al_2O_3 : Cr$  باعث کوچک شدن گاف انرژی برای گذار الکترونی می شود. انرژی گذار از حالت  $d - T_{2g} \uparrow$  به حالت  $d - T_{2g} \downarrow$  یعنی طیف R، برابر است با  $2/13 \text{ eV}$  و انرژی گذار از حالت  $d - T_{2g} \uparrow$  به حالت  $d - E_g \uparrow$  یعنی طیف U، برابر با  $2/61 \text{ eV}$  است. انرژی گذار به نوار رسانش نیز  $2/62 \text{ eV}$  محاسبه شد که تطابق بسیار خوبی با مقادیر تجربی دارند.

### مراجع

- [1] J.M. Charing, Appl. Phys. Lett. 10 (1967) 139.
- [2] C.C. Chang, J. Appl. Phys. 39 (1968) 5570.
- [3] Huang. J.W., Moos. H.W., " Absorption spectrum of optically pumped  $Al_2O_3:Cr^{3+}$  " Phys. Rev. 173 (1968) p. 440.
- [4] W. Duan, G. Paiva, Renata M. Wentzcovitch, A. Fazzio, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 3267.
- [5] K. Ogasawara, T. Ishii, I. Tanaka, H. Adachi, Phys. Rev. B 61 (2000) 143.
- [6] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671-6687.
- [7] M. Peterson, F. Wanger, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz, Comput. Phys. Commun. 126 (2000) 294-309.
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Institute of Materials Chemistry, TU Vienna, <http://www.wien2k.at/>.
- [9] P. Novak, J. Kunes, L. Chaput, W.E. Pickett, Phys. Stat. Sol. B 243 (2006) 563-572.
- [10] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B 48 (1993) 16929-16934.
- [11] French. R. H., Mullejans. H., Jones. D. J., , J. Am. Ceram. Soc., 81 (1998) p. 2549-57.
- [12] Hosseini. S.M., Rahnamaye Aliabad. H.A. and Kompany. A., Eur. Phys. J. B 43, (2005) p. 439-444.

شکل (۶) چگالی حالت های کل Cr با روش LSDA+U مطابق شکل (۷)، کمترین انرژی برای گذار از تراز  $d - T_{2g} \uparrow$  به نوار رسانش برابر  $4/73 \text{ eV}$  محاسبه شده که این مقدار نسبت به دو مقدار قبلی به تجربه نزدیکتر است انرژی گذار از حالت  $d - T_{2g} \uparrow$  به حالت  $d - T_{2g} \downarrow$  یعنی طیف R، برابر است با  $2/13 \text{ eV}$  و انرژی گذار از حالت  $d - T_{2g} \uparrow$  به حالت  $d - E_g \uparrow$  یعنی طیف U، برابر با  $2/61 \text{ eV}$  به دست آمده است.



شکل (۷) چگالی حالت های کل ابر سلول  $\alpha - Al_2O_3 : Cr$  با

روش LSDA+U

محاسبات انجام شده نشان می دهد که تقریب LSDA+U نسبت به تقریب های دیگر نتایج مناسب تری را برای بررسی ساختار الکترونی  $\alpha - Al_2O_3 : Cr$  نتیجه می دهد. جدول ۱ مقادیر تجربی و محاسبه شده از گذارهای الکترونی را برای  $\alpha - Al_2O_3 : Cr$  نشان می دهد که با استفاده از روش های مختلفی به دست آمده است.

جدول ۱ نتایج محاسبات اندازه گیری گذارهای بین

باندی  $\alpha - Al_2O_3 : Cr$

	$T_{2g} \uparrow \rightarrow CB$ (eV)	$T_{2g} \uparrow \rightarrow T_{2g} \downarrow$ R (eV)	$T_{2g} \uparrow \rightarrow E_g \uparrow$ U (eV)
GGA	2.80	-	2.45
LSDA	3.43	1.49	1.99
LSDA+U	4.62	2.04	2.39
Exp.[3]	5.25	1.79	2.23