

## مطالعه خواص الکترونی $\text{CaTiO}_3$ در فاز پارالکتریک و فروالکتریک با استفاده از اصول اولیه

سیده هلن هاشمی، احمد کمپانی و سید محمد حسینی

گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

(دریافت مقاله: ۸۳/۳/۳ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۸۴/۲/۷)

### چکیده

خواص الکترونی تیتانات کلسیم  $\text{CaTiO}_3$  در فازهای پارالکتریک و فروالکتریک به طور نظری با استفاده از اصول اولیه نظریه تابعی چگالی DFT هونبرگ-کوهن-شم مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. نتایج فاز پارالکتریک یک گاف نواری غیر مستقیم در حدود ۲eV در راستای  $\Gamma$ -R و پیوندی قوی بین تراز  $\text{3d}$  تیتان با اربیتالهای  $\text{2p}$  اکسیژن در نوار ظرفیت را نشان می‌دهد. مطالعات فاز فروالکتریک آن یک گاف نواری مستقیم در نقطه  $\Gamma$  در حدود یک الکترون ولت را به دست می‌دهد. بررسیها نشان می‌دهد که تاکنون کار تجربی یا نظری بر روی فاز فروالکتریک این ماده گزارش نشده، لذا نتایج به دست آمده می‌تواند برای مطالعات بعدی در این زمینه سودمند واقع شود.

واژه‌های کلیدی: اصول اولیه، ساختار الکترونی،  $\text{CaTiO}_3$

### ۱. مقدمه

تیتانات کلسیم یکی از مهمترین اکسیدهای فروالکتریک از خانواده پروسکیتها با فرمول کلی  $\text{ABO}_3$  [۱] و از خانواده جامدات بلوری است که در آن A فلز ۲ ظرفیتی و B یک فلز چهار ظرفیتی می‌باشند. در دمای بالا پارالکتریک و دارای ساختار پروسکیت مکعبی ایده‌آل با گروه فضایی  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  [۲] و در دمای اتاق فروالکتریک و دارای ساختار ارتورومبیک با گروه فضایی  $\text{Pnma}$  [۳] است. تغییر از فاز ارتورومبیک به مکعبی طی دو مرحله انجام می‌گیرد: گذار از فاز ارتورومبیک  $\text{Pnma}$  به فاز تتراگونال  $\text{14/mcm}$  در محدوده دمایی ۱۳۷۳K تا ۱۴۲۳K و گذار از فاز تتراگونال  $\text{14/mcm}$  به مکعبی  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  در دمای  $10 \pm 1023 \text{ K}$  [۴].

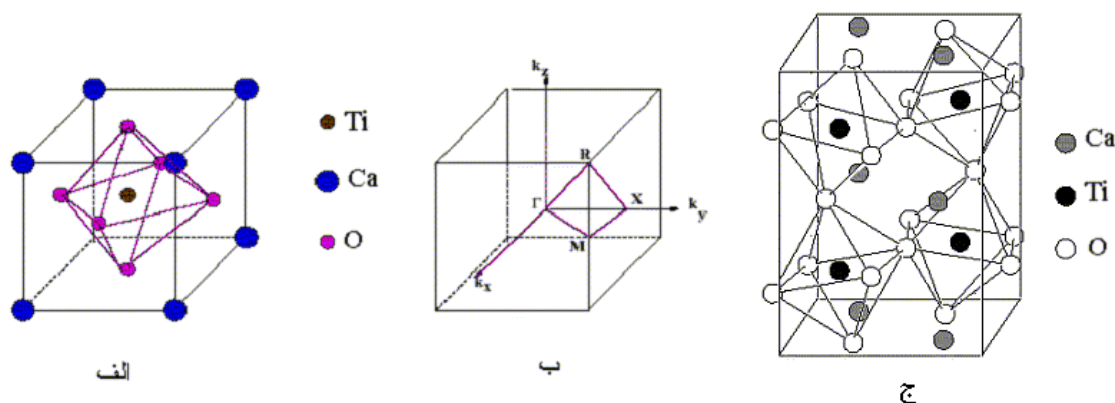
این مواد به دلیل خواص دی الکتریک و مغناطیسی غیر عادی و ویژگیهای الکتریکی منحصر به فرد و نیز گذار فاز در

دماهای مختلف که می‌تواند شدیداً روی خواص شیمیایی و فیزیکی شان تاثیر گذار باشد، در علوم مختلف از جمله علم مواد، زمین شناسی، شیمی و فیزیک جایگاه ویژه‌ای دارند [۲، ۱].

یاخته بسیط و منطقه اول بریلوئن این ماده در فاز مکعبی و ارتورومبیک در شکل ۱ نشان داده شده است. در شکل ۱-ج چهار واحد  $\text{CaTiO}_3$  در یک سلول واحد ارتورومبیک با ثابتهای  $a \approx b \approx \sqrt{2}a$ ،  $c \approx 2a$  دیده می‌شود که در آن  $a$  پارامتر شبکه در فاز مکعبی است.

### ۲. روش محاسبات

محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی DFT و با استفاده از تقریبهای چگالی موضعی و شیب تعمیم یافته با روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل FP-LAPW انجام شده است. برای انجام محاسبات از برنامه رایانه‌ای Wien2k



شکل ۱. الف یاخته بسیط فاز مکعبی، ب- منطقه بریلوئن برای فاز مکعبی، ج- فاز ارتورومبیک تیتانات کلسیم.

استفاده شده است.

### ۳. نتایج

#### ۱.۳. نتایج فاز مکعبی

##### الف. بهینه‌سازی حجم

در ابتدا محاسبات با ثابت شبکه تجربی  $a=b=c=3/84\text{\AA}$  انجام گرفت. سپس برای رسیدن به میزان نظری ثابتهای شبکه، انرژی حالت پایه تیتانات کلسیم در فاز مکعبی برحسب حجم یاخته بسیط آن کمینه گردید و آنگاه ثابت شبکه نظری برابر با  $a=b=c=3/88\text{\AA}$  برای ادامه محاسبات انتخاب شد.

##### ب. ساختار الکترونی

ساختار نوار الکترونی  $\text{CaTiO}_3$  در فاز مکعبی ایده‌آل با تعمیم تقریبهای LDA و GGA در امتداد چندین راستا با تقارن بالا در شکل ۲ نشان داده شده است. مبداء انرژی در بیشینه نوار ظرفیت و یکای انرژی برحسب الکترون ولت انتخاب شده است. نوارهای  $d$  اتم  $\text{Ti}$  و  $\text{Ca}$  به دو نوار با تقارن  $d-e_g$  و  $d-t_{2g}$  تجزیه شده‌اند. ترازهای ظرفیت  $\text{Ca-}3p$  در  $27\text{eV}$  و  $\text{O-}2s$  در  $20\text{eV}$  و ... در شکل دیده نمی‌شود، اما در ناحیه  $5\text{eV}$  تا صفر الکترون ولت نوارهای ظرفیتی داریم که درست زیر انرژی فرمی قرار دارند که از پیوند اربیتالهای  $\text{Ti-}4s$  و  $\text{O-}2p$  ناشی شده‌اند. نوارهای  $\text{O-}2p$  خیلی نزدیک به تراز  $\text{Ti-}4s$  قرار می‌گیرند در نتیجه با هم مخلوط و پیوندی بین آنها برقرار می‌شود. در ناحیه نوارهای رسانش، بالای تراز فرمی، نوارهایی وجود دارند که حاصل از اربیتال سه گانه  $\text{Ti-}3d-t_{2g}$  می‌باشند. یک نوار از اربیتال  $\text{Ca-}4s$  و دو نوار دیگر از اربیتال

در این روش فضای بلور به دو بخش تقسیم می‌شود. الف-

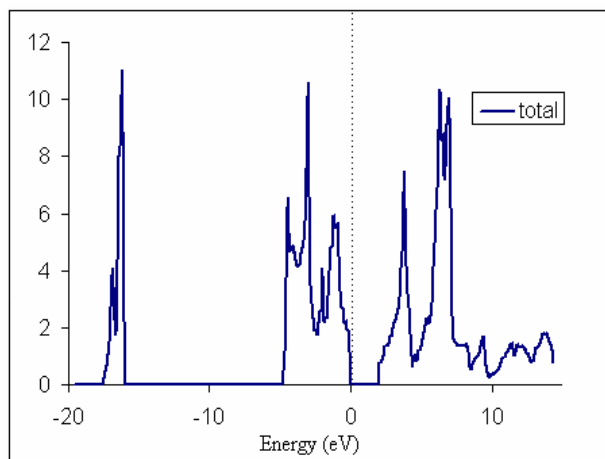
ناحیه مافین- تین اطراف هسته‌ها که در آن از جوابهای شعاعی معادله شرودینگر و مشتق انرژی آنها برای ساختن توابع موج حالت پایه استفاده می‌شود و ب- ناحیه بین جایگاهی که در آن امواج تخت به عنوان توابع موج پایه به کار می‌روند.

محاسبات در ابتدا با داده‌های تجربی به عنوان ثابت شبکه به کمک هر سه تقریب  $\text{GGA96}$ ،  $\text{GGA92}$  و LDA انجام شده است. با کمینه‌کردن انرژی کل بلور نسبت به حجم آن و تعیین ثابت شبکه نظری جدید، دیگر بار محاسبات با این ثابتها به کمک تقریبهای فوق انجام گرفت و در نهایت مشخص شد که تقریب  $\text{GGA96}$  معتبرتر و بهتر از سایرین است.

برای دستیابی به دقت مناسب در محاسبات و کمینه کردن انرژی کل در فاز مکعبی از ۱۰۰۰ نقطه  $K$  در منطقه بریلوئن معادل با ۳۵ نقطه  $K$  درون بخش کاهش یافته منطقه بریلوئن و در فاز ارتورومبیک از ۵۰۰ نقطه  $K$  معادل با ۴۸ نقطه در منطقه کاهش یافته ساختار ارتورومبیک استفاده شده است. عمل خودسازگاری در محاسبات برای هر دو فاز با ۱۱ مرحله تکرار با همگرایی در حدود  $0/0001$  در چگالی بار حاصل شده است که طی آن برای فاز مکعبی تعداد ۵۰۷ موج تخت و برای فاز ارتورومبیک ۹۵۳۵ موج تخت تولید شده است. انرژی آستانه برای جدایی حالتی ظرفیت از حالتی مغزه در هر دو فاز برابر با  $6\text{ Ryd}$  - انتخاب گردید.

جدول ۱. مقایسه گاف انرژی حاصل از کار حاضر و سایرین.

نتایج تجربی [۵]	محاسبات نظری Saha [۶] TB-LMTO	محاسبات نظری Wang[۷] FP-LAPW,GGA	محاسبات نظری حاضر FP-LAPW GGA۹۶	محاسبات نظری حاضر FP-LAPW LDA	روش
۳/۵	۱/۶	۱/۸	۲	۲	مقدار گاف نواری eV

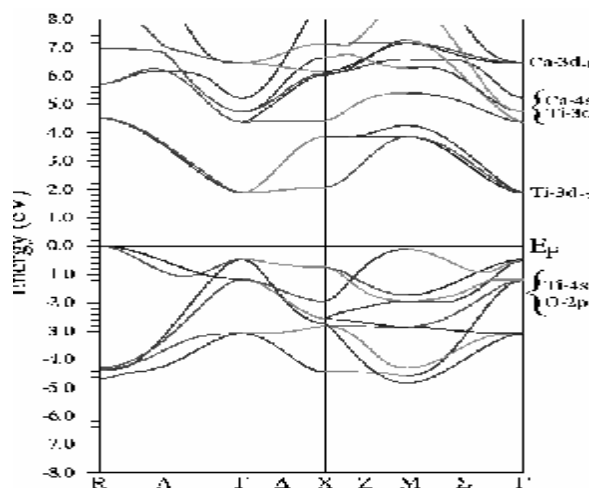


شکل ۳. طیف چگالی حالت‌های کل برای تیتانات کلسیم در فاز مکعبی.

سازگاری خوبی با نتایج تجربی دارد.

### ج. چگالی حالت‌ها

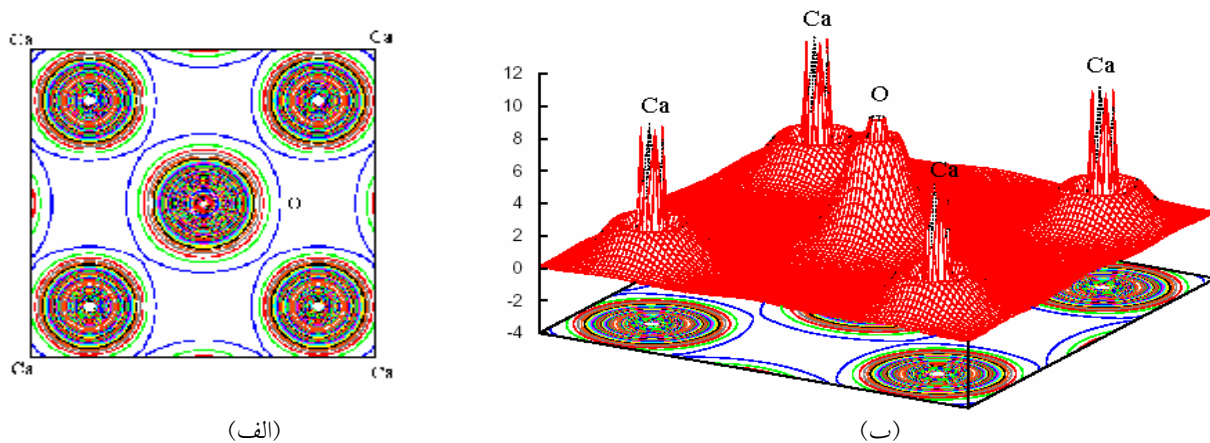
چگالی حالت‌های کل  $\text{CaTiO}_3$  در فاز مکعبی درگستره انرژی  $20\text{ eV}$  تا  $15\text{ eV}$  در شکل ۳ نشان داده شده است. در این طیف هفت قله بزرگ مشاهده می‌شود که مربوط به سهم اربیتال‌های  $\text{Ca-}3d$ ,  $\text{Ti-}3d$ ,  $\text{O-}2p$ ,  $\text{O-}2s$  می‌باشد. این طیف در ناحیه نوار ظرفیت با انرژی پایین بین  $20\text{ eV}$  تا  $10\text{ eV}$  اربیتال  $\text{O-}2s$  و بین  $5\text{ eV}$  و صفر الکترون ولت با اربیتال‌های  $\text{O-}2p$  و در نواحی نوار رسانش با انرژی میانی صفر تا  $5\text{ eV}$  با اربیتال‌های  $\text{Ti-}3d$  و نواحی با انرژی  $5\text{ eV}$  تا  $10\text{ eV}$  با اربیتال‌های  $\text{Ca-}3d$  شکل گرفته‌اند. اربیتال‌های  $\text{O-}2p$  و  $\text{Ti-}3d$  قله‌های مشابهی دارند، بدین معنی که این دو تراز تقریباً سهم یکسانی در چگالی حالت‌های کل دارند و پیوند شاخصی بین آنها برقرار است. نوارهای رسانش عمدتاً از اربیتال‌های  $d$  اتم‌های  $\text{Ca}$  و  $\text{Ti}$  و نوارهای ظرفیت با اربیتال‌های  $s$  و  $p$  اکسیژن شکل گرفته‌اند. سهم



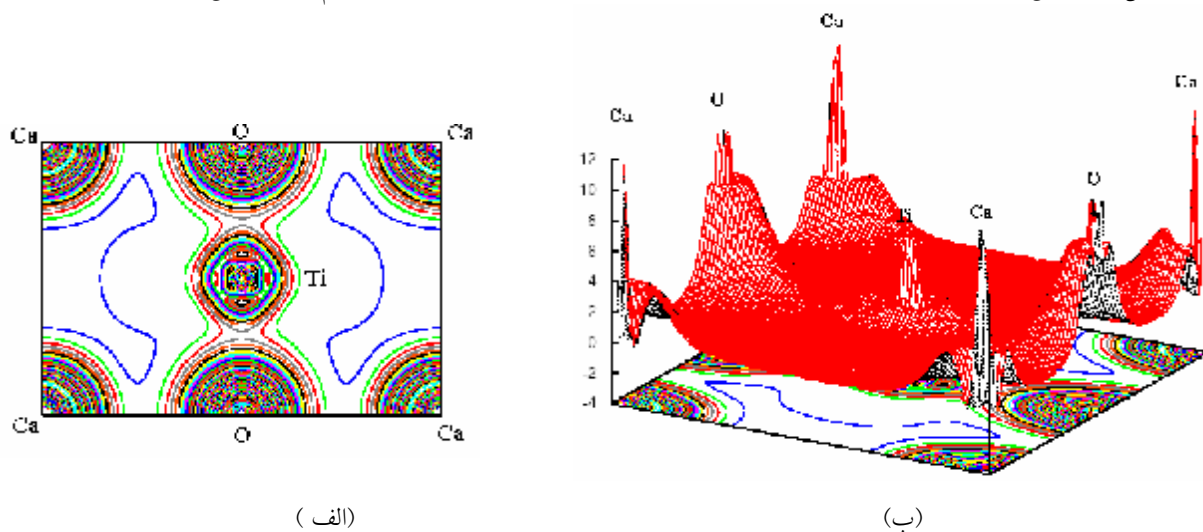
شکل ۴. ساختار نوار انرژی تیتانات کلسیم در فاز مکعبی با تقریب GGA۹۶.

$\text{Ti-}3d$  سرچشمه می‌گیرند. نوارهای بالاتر به اربیتال دوگانه  $\text{Ca-}3d$  و اربیتال سه‌گانه  $\text{Ca-}3d$  مربوط می‌شوند. پس از آنها نوارهای اصلی  $\text{Ca-}4p$  و  $\text{Ti-}4p$  وجود دارد و در آخر نیز نواری که از  $\text{Ca-}4s$  ناشی شده است. نوارهای اصلی  $\text{Ti-}3d$  و  $\text{Ca-}d$  همپوشانی کرده و در ناحیه نوار رسانش به هم پیوند می‌خورند.

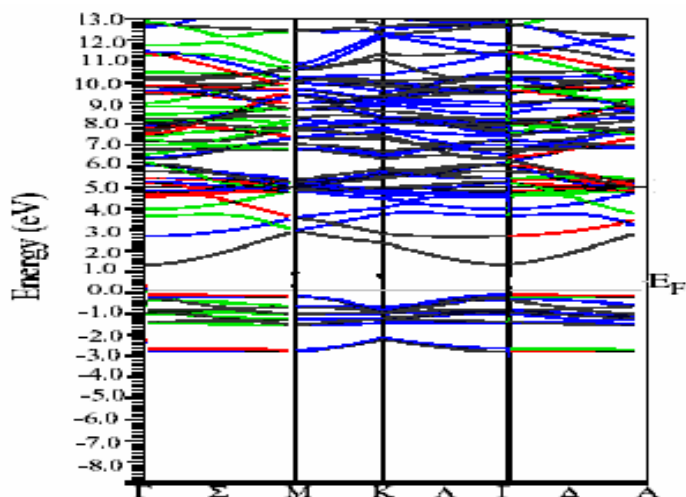
شکل ۲ یک گاف نواری غیرمستقیم برابر با  $2\text{ eV}$  را در امتداد  $\Gamma$ -R نشان می‌دهد. مقدار تجربی گزارش شده در حدود  $3/5\text{ eV}$  است [۵]. در محاسبات نظری ساها این کمیت در حدود  $1/6\text{ eV}$  به دست آمده است [۶]. احتمالاً این اختلاف در محاسبات نظری ساها از به کاربردن تقریب LDA، که براساس روش بستگی قوی اربیتال مافین-تین خطی TB-LMTO پایه‌ریزی شده، ناشی شده است. در جدول ۱ گاف نواری که با تقریب‌های LDA و GGA۹۶ به دست آمده با نتایج نظری و تجربی دیگران مقایسه شده است. این نتایج بدون ضریب اصلاح تجربی است که اگر مقدار این ضریب را به مقدار محاسبه شده اضافه کنیم



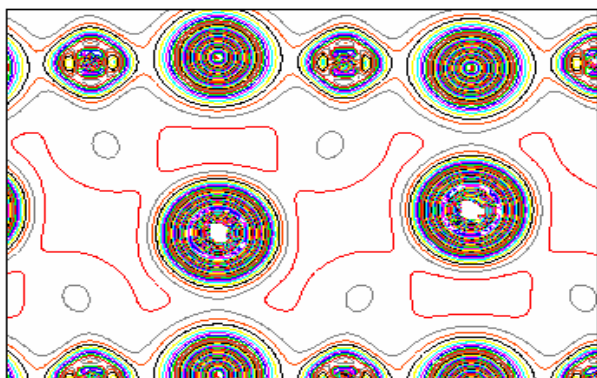
شکل ۴. چگالی بار (الف) دو بعد و (ب) در سه بعد مربوط به صفحه (۱۰۰) برای تیتانات کلسیم در فاز مکعبی با تقریب GGA۹۶.



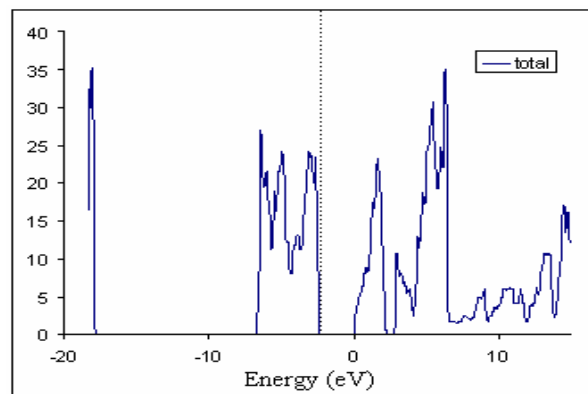
شکل ۵. چگالی بار (الف) دو بعد و (ب) در سه بعد مربوط به صفحه (۱۱۰) برای تیتانات کلسیم در فاز مکعبی با تقریب GGA۹۶.



شکل ۶. ساختار نواری تیتانات کلسیم در فاز ارتورومبیک با GGA۹۶.



(الف)

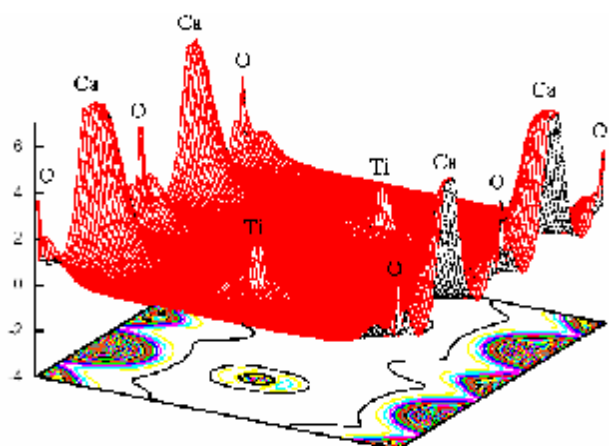


شکل ۷. چگالی کل حالت‌های تیتانات کلسیم در فاز ارتورومبیک با تقریب GGA۹۶.

اربیتهای  $p$  اکسیژن در نوارهای ظرفیت چشمگیر است.

#### د. چگالی بار الکترونی

چگالی بار الکترونی صفحات  $(100)$  و  $(110)$  بلور، در دو و سه بعد، مربوط به فضای حقیقی بلور در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. از توزیع بار حول اتم کلسیم در صفحه  $(110)$  در شکل ۵ چنین استنباط می‌شود که پیوند  $\text{Ca}$  و  $\text{Ti}_2\text{O}$  کاملاً یونی است. از آنجا که طول پیوند کوالانسی غالباً کمتر از پیوند یونی می‌باشد، با مقایسه فاصله اتمی پیوند  $\text{Ca-O}$  و  $\text{Ti-O}$  درمی‌یابیم که پیوند  $\text{Ti-O}$  ماهیت کوالانسی دارد. در واقع چگالی بار الکترونی در صفحه  $(110)$  به وضوح آشکار می‌کند که پیوند  $\text{Ti-O}$  پیوند کوالانسی قوی است و مقدار قابل توجهی از بار الکترونی در این پیوند جای دارد. از شکل دو بعدی صفحه  $(100)$  چنین برمی‌آید که پیوند  $\text{Ca-O}$  کاملاً یونی است. همانند سایر بلورهای پروسکیت فروالکتريک  $\text{ABO}_3$  گونه پیوندی که بین اربیتال  $\text{Ti-}3d$  و  $\text{O-}2p$  برقرار است، تأییدی بر برهمکنش کوالانسی قوی بین  $\text{Ti}$  و  $\text{O}$  است. بدین معنی که پیوند بین اکسیژن و تیتان کاملاً یونی نبوده بلکه سهم کوالانسی آن قویتر است. این پیوند سبب تضعیف پتانسیل کوتاه برد می‌شود و از سوی دیگر خاصیت فروالکتريکی را پایدارتر می‌سازد که می‌تواند منشاء ظهور خاصیت فروالکتريکی در ساختار پروسکیتها باشد.



(ب)

شکل ۸. چگالی بار (الف) در دو بعد و (ب) در سه بعد مربوط به صفحه  $(100)$  تیتانات کلسیم در فاز ارتورومبیک با تقریب GGA۹۶.

#### ۲.۳. نتایج فاز ارتورومبیک

محاسبات فاز ارتورومبیک به علت تعداد زیاد اتمها در یاخته بسیط و نیز مختصات مکانی اتمها، پیچیده‌تر و از نظر زمان طولانی‌تر از فاز مکعبی است. بررسیها نشان می‌دهد تاکنون گزارشی مربوط به تحقیقات درباره فاز ارتورومبیک این پروسکیت منشر نشده است و عمده مطالعات بر روی فاز مکعبی این ماده صورت گرفته است. لذا نتایج این پروژه می‌تواند برای کارهایی آتی سودمند باشد. محاسبات با استفاده از پارامترهای تجربی شبکه  $(a=0/4439, b=7/638, c=5/3700 \text{ \AA})$  آغاز و سپس انرژی کل یاخته بسیط بلور در این فاز برحسب ثابت شبکه و حجم آن کمینه گردید.

**الف. ساختار نوارهای انرژی**

شکل ۶ ساختار نوار الکترونی  $\text{CaTiO}_3$  در فاز ارتورومبیک در طول چندین راستا با تقارن بالا که با تقریب  $\text{GGA}_{96}$  برای برآورد پتانسیل همبستگی- تبادلی به دست آمده، را نشان می‌دهد. مقیاس انرژی برحسب الکترون‌ولت و مبدا انرژی در بیشینه نوار ظرفیت انتخاب شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود به دلیل تراکم نوارهای انرژی در فاز ارتورومبیک امکان تشخیص گاف نواری به سختی میسر است. یک گاف نواری مستقیم در مکان  $\Gamma$  به پهنای  $1\text{eV}$  دیده می‌شود.

**ب. چگالی حالت‌های کل**

نمودار طیف چگالی حالت‌های کل در گستره انرژی  $20\text{eV}$  تا  $15\text{eV}$  در شکل ۷ آورده شده است. در این شکل تراز فرمی در مکان بیشینه نوار ظرفیت انتخاب شده که با خط چین نشان داده شده است. نوارهای ظرفیت و رسانش با گافی در حدود  $1\text{eV}$  از هم جدا شده‌اند.

**ج. چگالی بار الکترونی**

چگالی بار الکترونی مربوط به صفحات  $(100)$ ، در دو و سه بعد در فضای حقیقی، برای تیتانات کلسیم در فاز ارتورومبیک محاسبه و در شکل ۸ نشان داده شده است. از چگالی

**مراجع**

1. P M Woodward, *Acta Crystallography B* **53** (1997) 44.
2. A I Becerro and S A T Redfern, *Solid State Chem.* **167** (2002) 456.
3. S Sacaki, *Acta Crystallography, C* **43** (1987) 1668.
4. S A Redfern, *J. Phys. Condens Matter*, **8** (1999) 8279.
5. K Ueda, H Hyanagi and H Hosono, *J. Phys Condens. Matter* **19** (1998) 3669.
6. K K Saha Tanusri-Dasgupt *Arexiv: Cond-Mat/0203042v1*.
7. X Y Wang, W L Zhong and C L Wang, *Solid State Commun.* **117** (2001) 461.
8. K Ueda, H Yanagi and H Hosono, *Phys: Condens Matter*, **11** (1999) 3535.

**۴. نتیجه گیری**

جزئیات ساختار الکترونی تیتانات کلسیم در فازهای پارالکتریک و فروالکتریک با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل FP-LAPW با تقریب‌های LDA و GGA در چارچوب نظریه تابعی چگالی DFT هوهنبرگ- کوهن- شم مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. محاسبات نشان می‌دهد که تقریب GGA نسبت به تقریب LDA نتایج بهتری را به دست می‌دهد. یک گاف نواری غیرمستقیم در مکان  $\Gamma$ -R به مقدار  $2\text{eV}$  در فاز مکعبی  $\text{CaTiO}_3$  به دست آمده است که سازگاری بهتری با نتایج تجربی دارد. محاسبات فاز ارتورومبیک این ساختار نیز یک گاف نواری مستقیم در نقطه  $\Gamma$  در حدود  $1\text{eV}$  را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از چگالی حالتها و چگالی بار نشان می‌دهد که پیوند Ti-O دارای ماهیت کووالانسی و پیوند Ca-O یونی است و به علاوه بین اربیتال  $\text{Ti-}3d$  و  $\text{O-}2p$  پیوندی برقرار است.