

خواص اپتیکی بلور PbTiO_3 در فاز مکعبی

حمد ا. صالحی*

گروه فیزیک دانشگاه شهید چمران اهواز

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۷/۴/۱۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۸/۹/۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۹/۳/۱۸

چکیده در این مقاله بعضی از خواص اپتیکی از قبیل شدت انتقال بین نواری؛ تابع اتلاف انرژی الکترون و تابع دی الکتریک بلور PbTiO_3 در فاز مکعبی با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT)، با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) محاسبه شده است. با توجه به منحنی تابع اتلاف انرژی (EELS)، انرژی پلاسمون حدود 23 eV محاسبه شده است و نتایج نشان می‌دهد که در انرژی 3.8 eV بیشترین شدت انتقال بین نواری وجود دارد. ضریب شکست استاتیکی PbTiO_3 خالص در فاز مکعبی 2.83 محاسبه شده است که توافق خوبی با نتایج تجربی دیگران دارد.

کلمات کلیدی PbTiO_3 , FP-LAPW، نظریه تابعی چگالی، GGA.

Optical Properties of PbTiO_3 in Paraelectric Phase

H. Salehi*

Department of Physics, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Abstract The optical properties of PbTiO_3 such as interband transition strength, electron energy-loss spectroscopy (EELS) and dielectric function have been studied by first principles using the density functional theory. The calculated EEL spectrum yield plasmon energy of 23 eV and maximum interband transition strength occurs at 3.8 eV . The result also yields a static refractive index of 2.8 for PbTiO_3 in paraelectric phase that are in better agreement with the experimental data.

Keywords Optical Properties, PbTiO_3 , WIEN2k, FP-LAPW, DFT, GGA.

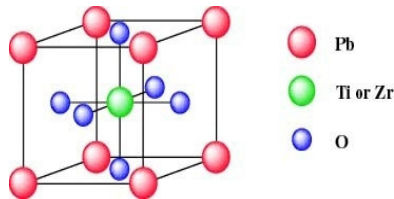
*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: اهواز، دانشگاه شهید چمران، گروه فیزیک.

تلفن: ۰۶۱۱-۳۳۳۱۰۴۰، دورنگار: - پیام نگار: salehi_h@scu.ac.ir

۱- مقدمه

با نرم‌افزار Wien2k صورت گرفته است [۶،۷]. ثابت شبکه که در محاسبات از آن استفاده شده برابر با $a=۳/۹۵\text{\AA}$ است که با بهینه سازی حجم (کمینه سازی انرژی کل برحسب حجم) مقدار آن را $۳/۹۸\text{\AA}$ به دست آوردیم و گروه فضایی آن $Pm\bar{3}m$ (۲۲۱) است [۱]. شعاع کره‌های مافین تین با توجه به طول پیوند آنها و بیشینه بار درون کرات به ترتیب $R_{MT}(Pb) = 2.4au$ ، $R_{MT}(O) = 1.6au$ و $R_{MT}(Ti) = 1.7au$ انتخاب شده‌اند. تعداد ۱۰۰۰ نقطه k جهت محاسبات مورد استفاده قرار گرفته است. همگرایی را بر مبنای انرژی قرار دادیم که با ۱۱ تکرار و با اختلاف انرژی از مرتبه $۰/۰۰۰۱$ ریدبرگ به این همگرایی رسیدیم. برای رسیدن به این همگرایی ۵۵۹ موج تخت تولید شده است. برای جداسازی حالات ظرفیت از حالات مغزه انرژی مرز جدایی بین الکترون‌های ظرفیت و مغزه برابر 6 Ryd - در نظر گرفته شد. در تجزیه و تحلیل داده‌های بدست آمده و جفت‌وجور کردن آنها با خواص اپتیکی مختلط از تبدیلات کرامرز-کرونیگ (KK) استفاده می‌شود. تبدیلات کرامرز-کرونیگ به ما این امکان را می‌دهد که سهم حقیقی تابع پاسخ نوری را با علم به سهم موهومی در تمام بسامدها و بالعکس تعیین کنیم. شکل (۱)، سلول واحد را برای این ساختار نشان می‌دهد.



شکل ۱. سلول واحد $PbTiO_3$ با ساختار مکعبی.

تیتانات سرب یک ماده فروالکتریک با دمای کوری حدود ۴۹۰°C است [۱]. در دمای بالاتر از دمای کوری ساختار مکعبی متقارنی دارد و پارا الکتريک می‌باشد. با کاهش دما حول نقطه کوری یک انتقال فاز از مکعبی به تتراگونال صورت می‌پذیرد. تیتانات سرب از خانواده پروسکایت‌هاست، و جزء مواد شناخته شده‌ای است که خصوصیات پیزوالکتریکی، پیروالکتریکی و فروالکتریکی دارد [۲]. به علت این خواص منحصر به فرد کاربرد گسترده‌ای در الکترونیک و وسایل الکترواپتیکی دارد. بعضی از این کاربردها در حسگرهای مادون قرمز، در رادیو بی‌سیم‌ها، قطعات حافظه‌های کاتوره‌ای غیرفرار، آشکارسازهای مادون قرمز پیروالکتریک؛ مبدل‌های پیزوالکتریک، مبدل‌های پیروالکتریک و مبدل‌های فوق صوتی می‌باشد [۳]. در دماهای خیلی بالا $BaTiO_3$ و $PbTiO_3$ مواد خیلی مشابه هم هستند. اما رفتار فروالکتریکی در آنها متفاوت است. در دماهای پایین؛ $BaTiO_3$ رومبوهدرال دارای قطبش در جهت [۱۱۱] است در حالی که $PbTiO_3$ تتراگونال دارای قطبش در جهت [۱۰۰] است و دارای یک گذار فازی در ۷۶۶K است [۴]. در این مقاله خواص اپتیکی $PbTiO_3$ در فاز مکعبی با استفاده از روش FP-LAPW در چارچوب نظریه تابعی چگالی همراه با تقریب شیب تعمیم یافته انجام گرفته است. نتایج به دست آمده سازگاری خوبی با دیگر نتایج تجربی و نظری دیگران دارد.

۲- روش محاسبات

محاسبات با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی DFT؛ و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) [۵]

۳- نتایج

۳-۱- چگالی حالت‌ها (DOS)

چشمگیری در مورد ویژگی‌های فیزیکی جامدات در بر دارد. تابع دی الکتریک برای توصیف پاسخ بلور به میدان الکترومغناطیسی به کار برده می‌شود. در دهه اخیر؛ طیف نمایی اپتیکی به عنوان مهمترین وسیله تجربی برای تعیین ساختار نواری گسترش یافته است.

از نظریه تابعی چگالی برای به دست آوردن داده‌های اولیه و از تبدیلات کرامرز-کرونینگ برای محاسبه ثابت‌های اپتیکی استفاده کرده‌ایم. تابع دی الکتریک برای توصیف پاسخ بلور به میدان الکترومغناطیسی به کار برده می‌شود و به صورت زیر داده می‌شود.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (۱)$$

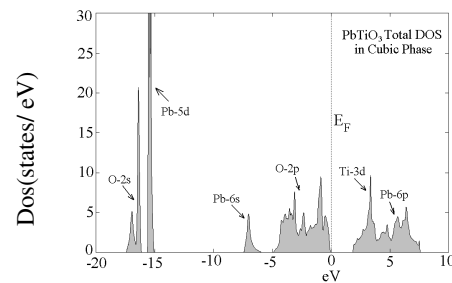
که در آن $\varepsilon_1(\omega)$ سهم حقیقی تابع دی الکتریک و $\varepsilon_2(\omega)$ سهم موهومی تابع دی الکتریک می‌باشد. تانسور دی الکتریک مختلط، در این برنامه از معادلات زیر محاسبه شده است [۹]:

$$\text{Im} \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{c,v} \int dk \langle c_k | p^\alpha | v_k \rangle \langle v_k | p^\beta | c_k \rangle \delta(\varepsilon_{c_k} - \varepsilon_{v_k} - \omega) \quad (۲)$$

$$\text{Re} \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \text{Im} \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (۳)$$

در معادله (۲)، v_k ، c_k به ترتیب تابع موج بلور در نوار رسانش و نوار ظرفیت با بردار موج k می‌باشند و p عملگر اندازه حرکت است. در معادله (۳) مقدار اصلی انتگرال را نشان می‌دهد. شکل (۳) تغییرات سهم حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک را نسبت به انرژی فوتون‌های فرودی نشان می‌دهد. رابطه ضریب شکست با تابع دی الکتریک به صورت زیر است:

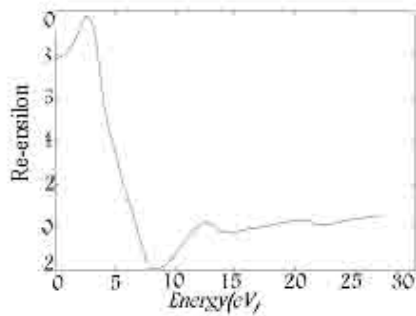
توزیع الکترون در طیف انرژی به وسیله چگالی حالت‌ها توصیف می‌شود. طیف چگالی حالت کل PbTiO_3 در گستره 20eV تا 10eV در شکل (۲) رسم شده است. در نمودار چگالی حالت‌ها مقیاس انرژی صفر نشان دهنده مکان تراز فرمی است، که با خط چین عمودی نشان داده شده است. نوار ظرفیت در ناحیه زیر تراز فرمی با گافی از نوار رسانش که بالای تراز فرمی است جدا شده است. با توجه به این نمودار نوع گاف تشخیص داده نمی‌شود، بلکه تنها مقدارگاف (1.7eV) قابل اندازه‌گیری است. در نوار رسانش یک همپوشانی بین اربیتال‌های $Ti-3d$ و $O-2p$ داریم، که ناشی از پیوند کووالانسی بین $Ti-3d$ و $O-2p$ است [۸]. نوارهای رسانش عمدتاً از اربیتال‌های $Ti-3d$ و $Pb-6p$ و نوارهای ظرفیت با اربیتال‌های $O-2p$ و $Pb-6s$ گرفته‌اند. سهم اربیتال‌های $2p$ اکسیژن در بیشینه نوار ظرفیت، و سهم اربیتال‌های $3d$ تیتانیوم در کمینه نوار رسانش، چشمگیر است.



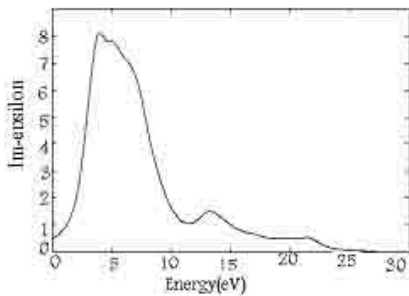
شکل ۲. چگالی حالت‌های کل PbTiO_3 در فاز مکعبی.

۳-۲- تابع دی الکتریک

تابع دی الکتریک $\varepsilon(\omega, k)$ گاز الکترون که در آن وابستگی به بسامد و بردار موج، قوی است؛ پیامدهای



(الف)



(ب)

شکل ۳. الف- سهم حقیقی ب- سهم موهومی تابع دی الکتریک برای سرامیک تیتانات سرب در فاز مکعبی.

۳-۳. شدت انتقال بین نواری ($J_{cv}(E)$)

حاصل ضرب چگالی حالت‌های پیوسته، $J'_{cv}(E)$ و مربع عناصر ماتریسی تکانه شدت انتقال بین نواری $J_{cv}(E)$ است و قواعد انتخاب دوقطبی‌ها را برای انتقال‌ها شامل می‌شود. شدت انتقال بین نواری؛ احتمال انتقال یک الکترون با انرژی E از نوار ظرفیت پر به نوار رسانش خالی است و با تابع دی الکتریک $\epsilon(\omega)$ ؛ رابطه زیر را دارد.

$$J_{cv}(E) = |p_{ij}|^2 J'_{cv}(E) = \frac{m_0^2 E^2}{\lambda \omega^2 e^2 \hbar^2} (\epsilon_r(E) + i\epsilon_i(E)) \quad (5) \text{ رابطه } (5)$$

$$n_{\alpha\alpha}(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon_{\alpha\alpha}(\omega)| + \text{Re}\epsilon_{\alpha\alpha}(\omega)}{2}} \quad \text{رابطه (۴)}$$

$$n_{\alpha\alpha}(\omega) = \sqrt{\frac{|\epsilon_{\alpha\alpha}(\omega)| + \text{Re}\epsilon_{\alpha\alpha}(\omega)}{2}}$$

مقدار حقیقی تابع دی الکتریک در انرژی صفر؛ $\epsilon(0)$ تقریباً برابر با ۸ می‌باشد که جذر آن؛ ضریب شکست استاتیک $PbTiO_3$ را می‌دهد که برابر است با:

مقدار تجربی ضریب شکست به دست آمده در طول موج بینهایت (انرژی صفر) برابر ۲/۹۴ است [۱۰] که با مقدار محاسبه شده توافق خوبی دارد.

مقادیر ضریب شکست استاتیک برای سرامیک تیتانات سرب در فاز مکعبی محاسبه شده در این تحقیق و مقادیر به دست آمده با دیگر روش‌ها در جدول (۱) آمده است. این جدول بیانگر سازگاری خوبی بین مقادیر به دست آمده در این پژوهش با دیگر روش‌ها دارد.

جدول ۱. ثابت دی الکتریک استاتیک و ضریب شکست $PbTiO_3$ در فاز مکعبی و مقایسه آن با نتایج دیگران.

روش	GGA (کار حاضر)	نظری [۱۱، ۱۲]	نظری [۱۳]	تجربی [۱۰]
$\epsilon(0)$	۸	۸/۲۴	۸/۲۸	۸/۶۴
n	۲/۸۳	۲/۸۷	۲/۸۸	۲/۹۴

۳-۴. تابع اتلاف انرژی (EELS)

طیف سنجی اتلاف انرژی الکترون روش توانمندی در تجزیه و تحلیل حالات اشغال شده بالای تراز فرمی با تفکیک جزئی زیر نانومتر است. این طیف دربردارنده تحریک دسته جمعی الکترون‌های ظرفیت (پلاسمون‌ها) به داخل حالات اشغال نشده در نوار رسانش است. رابطه بین تابع دی الکتریک و تابع اتلاف انرژی؛ *EELS* به صورت زیر وجود دارد [۱۴].

$$\text{رابطه (۶)} \quad \epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$$

$$\text{EELS spectrum} = \text{Im}[-1/\epsilon_{\alpha\beta}(\omega)] = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}$$

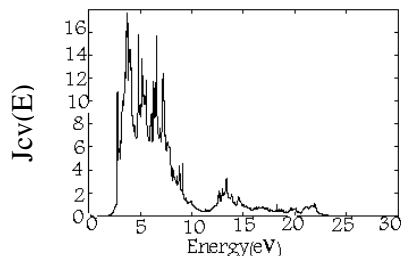
$$L_{\alpha\alpha}(\omega) = -\text{Im}\left(\frac{1}{\epsilon_{\alpha\alpha}(\omega)}\right)$$

یعنی تابع اتلاف انرژی با قسمت موهومی تابع دی با توجه به شکل (۲) و این که اربیتال‌های $5d$ سرب و $2s$ اکسیژن در ته نوار ظرفیت هستند لذا در انرژی‌های پایین مشارکت آنها در پلاسمون‌های حجمی ناچیز است. اگر تنها مشارکت الکترون‌های $4f^{14}, 6s^2, 6p^2$ اتم سرب و $4s^2, 3d^2$ اتم تیتانیوم و $2p^4$ اتم اکسیژن (صرف نظر از مشارکت الکترون‌های $5d^{10}$ اتم سرب و $2s^2$ اتم اکسیژن) را در نظر بگیریم، $N = 34$ و انرژی پلاسمون الکترون آزاد برابر با $23/4\text{eV}$ است. الکتریک رابطه معکوس دارد.

تابع اتلاف انرژی محاسبه شده در شکل (۵) آورده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود اتلاف انرژی الکترون از انرژی‌های حدود 2eV شروع و در انرژی 23eV بیشترین مقدار را دارد، که در واقع همان انرژی مربوط به پلاسمون‌های حجمی است و در انرژی‌های بالاتر از 23eV اتلاف به صفر می‌رسد. اولین قله در $11/7\text{eV}$ و دومین قله در حدود 18eV دیده می‌شود که به ترتیب مربوط به اتلاف ناشی از گذار اربیتال‌های $O-2p$ به $Ti-3d$ و $Pb-6p$

در اینجا e بار الکترون، \hbar ثابت پلانک و p_{ij} مؤلفه‌های ماتریس اندازه حرکت است. سهم موهومی $J_{cv}(\mathbf{E})$ از فرآیند پراکندگی ناشی می‌شود. یکی شدت انتقال بین نواری، $J_{cv}(\mathbf{E})$ ، g.cm^{-3} است. برای مقاصد محاسباتی ضریب $m_0^2 e^{-2} \hbar^{-2}$ را در معادله (۵)، که مقدار آن $(g\text{eV}^2)^{-6}$ $\times 10^8 / 289$ است، معادل واحد قرار می‌دهیم. بنابراین طیف $J_{cv}(\mathbf{E})$ با واحد eV^2 بیان می‌شود که در شکل (۴) نشان داده شده است.

در این شکل مشاهده می‌شود که در انرژی‌های کمتر از گاف نواری؛ $1/7\text{eV}$ ، احتمال انتقال صفر است و برای الکترون‌های با انرژی 23eV بیشترین انتقال وجود دارد که مربوط به گذار اربیتال‌های $O-2p$ به $Ti-3d$ می‌باشد. با توجه به شکل (۲) مشاهده شد که بیشینه نوار ظرفیت اربیتال‌های $O-2p$ و کمینه نوار رسانش با اربیتال‌های $Ti-3d$ شکل گرفته است. بنابراین سهم حالت‌های $O-2p$ در فرآیند انتقال بین نواری از همه بیشتر است و اولین قله مربوط به نوارهای هیبریدی اکسیژن و تیتانیوم می‌باشد. در انرژی‌های بالاتر از 23eV این احتمال به صفر می‌رسد. زیرا در انرژی‌های بالاتر از 23eV چگالی حالت‌ها به سمت صفر میل می‌کند و با توجه به تعریف $J_{cv}(\mathbf{E})$ این شدت صفر می‌شود. شدت انتقال بین نواری با سهم موهومی تابع دی الکتریک متناسب است. با توجه به موقعیت قله‌ها در شکل (۴) و شکل (۳) این تناسب مشهود است.



شکل ۴. شدت انتقال بین نواری الکترون برای سرامیک تیتانات سرب در فاز مکعبی.

جدول ۲. انرژی پلاسمون $\hbar\omega_p$ سرامیک تیتانات سرب از تابع اتلاف انرژی محاسبه شده در فاز مکعبی با این روش و الکترون آزاد.

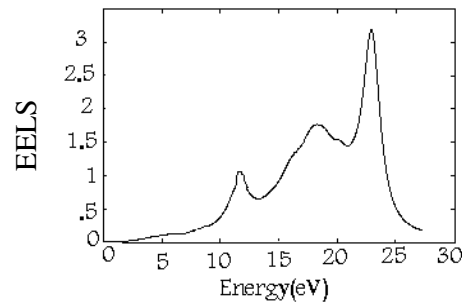
انرژی پلاسمون $\hbar\omega_p$ (eV)	روش‌ها
۲۳	کار حاضر، FP - LAPW, GGA 96
۲۳/۴	الکترون آزاد (صرف نظر از حالت‌های 5d سرب و 2s اکسیژن)
۳۳	الکترون آزاد

اما اگر تمام الکترون‌های ظرفیت اتم‌های سرب، تیتانیوم و اکسیژن را در نظر بگیریم (یعنی $N=50$)، انرژی پلاسمون الکترون آزاد 33eV است. همچنین از داده‌های قاعده جمع می‌بینیم که $N=34$ مقدار مناسبی برای الکترون‌های ظرفیت بر مولکول برای سرامیک تیتانات سرب است.

۴- نتیجه‌گیری

خواص اپتیکی و چگالی حالت‌های سرامیک تیتانات سرب در فاز مکعبی با استفاده از روش FP-LAPW در چارچوب نظریه تابعی چگالی با تقریب شیب تعمیم یافته، GGA، انجام گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که در انرژی $3/8\text{eV}$ بیشترین شدت انتقال بین نواری وجود دارد. هم چنین با توجه به تابع اتلاف، انرژی پلاسمون حدود 23eV محاسبه شده است. ضریب شکست استاتیک PbTiO_3 خالص در فاز مکعبی $2/81$ محاسبه شده است که توافق خوبی با نتایج تجربی دیگران دارد. با صرف نظر از مشارکت الکترون‌های $5d^{10}$ اتم سرب و $2s^2$ اتم اکسیژن، $N=34$ به دست آمد و انرژی پلاسمون $23/4\text{eV}$ محاسبه

می‌باشد. با توجه به شکل‌های (۴) و (۵) مشاهده می‌کنیم که در انرژی‌هایی که تابع اتلاف انرژی بیشینه است، شدت انتقال بین نواری کمینه است و بالعکس یعنی در انرژی 23eV که بیشترین اتلاف انرژی وجود دارد شدت انتقال بین نواری صفر است. در انرژی‌های پایین که اتلاف انرژی کم است شدت انتقال بین نواری بیشینه می‌باشد.



شکل ۵. طیف اتلاف انرژی $\text{Im}[-\epsilon^{-1}(\omega)]$ برای سرامیک تیتانات سرب در فاز مکعبی.

برای الکترون آزاد انرژی پلاسمون را می‌توان با در نظر گرفتن الکترون‌های ظرفیت $4f^{14}, 6s^2, 6p^2$ اتم سرب و $4s^2, 3d^2$ اتم تیتانیوم و $2p^4$ اتم اکسیژن مطابق رابطه‌ی زیر محاسبه نمود.

$$\hbar\omega_p = \hbar \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}} \quad \text{رابطه (۷)}$$

مقدار $\hbar\omega_p$ به دست آمده در این کار و برای الکترون‌های آزاد در جدول (۲) داده شده است.

با توجه به شکل (۲) و این که اربیتال‌های $5d$ سرب و $2s$ اکسیژن در ته نوار ظرفیت هستند لذا در انرژی‌های پایین مشارکت آنها در پلاسمون‌های حجمی ناچیز است. اگر تنها مشارکت الکترون‌های $4f^{14}, 6s^2, 6p^2$ اتم سرب و $4s^2, 3d^2$ اتم تیتانیوم و $2p^4$ اتم اکسیژن (صرف نظر از مشارکت الکترون‌های $5d^{10}$ اتم سرب و $2s^2$ اتم اکسیژن) را در نظر بگیریم، $N=34$ و انرژی پلاسمون الکترون آزاد برابر با $23/4\text{eV}$ است.

گردید که به نظر می‌رسد $N = 34$ مقدار مناسبی برای الکترون‌های ظرفیت بر مولکول برای سرامیک تیتانات سرب است.

مراجع

1. J. Suchanicz and K. Wojcik, "*Materials Science and Engineering B* **104**, (2003) 31-35.
2. X. Chen, H. Yamane, and K. Kaya, *J. Phys.* (1992) 1439-1444.
3. S. de Lazaro, E. Logo, J. R. Sambrano and A. Beltran, *Surface Science* **552**, (2004) 149-159.
4. Cohen, R and Krakauer, H., *Ferroelectrics*, vol. **136**, 1992; pp. 65-83.
5. P. Blaha, D. Singh, P. I. Sorantin and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **46**, (1992) 1321-1325.
6. P. Blaha and K. Schwarz, Wien2k. Vienna University of Technology Austria (2008).
7. K. Schwarz, P. Blaha and G. K. H. Madsen, *Computer Physics Communications*, (2002) 1-6.
8. B. Meyer, J. Padilla and D. Vanderbilt, arxiv: cond-mat, 9908363 **Vo1 25** Aug (1999) 1-13.
9. F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic press, New York (1972). 1P
10. W. Zhong, R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, *phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 3618.
11. U. V. Waghmare and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 6161.
12. Ph. Ghosez, E. Cockayne, U. V. Waghmar and K. M. Rabe, *Arxiv: Cond-mat.mtrl-Sci* (2008).
13. F. Bernardini and V. Fiorentini, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 15292.
14. D. Bagayoko, G. L. Zhao, J. D. Fan and J. T. Wang, *J. Phys. Condens. Matter*, **10** (1998) 5645-5655.