

# خواص ساختاری، الکترونی و ارتعاشی ترکیب $BaHfO_3$ در فاز مکعبی

## بر پایه ی محاسبات اصول اولیه

حیدرعلی شفیعی گل<sup>۱\*</sup> و مرتضی فاضل زاده<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۹/۲۶

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۹/۲۲

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۳/۱۹

### چکیده

در این تحقیق، خواص ساختاری، الکترونی و ارتعاشی فاز مکعبی  $BaHfO_3$  به روش شبه پتانسیل، در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با دو تقریب LDA و GGA مورد بررسی قرار می گیرند. اجرای محاسبات در بسته نرم افزاری کوانتوم اسپرسو نشان می دهد که ساختار نواری  $BaHfO_3$  شامل یک گاف نواری مستقیم  $3.67\text{ eV}$  و  $3.88\text{ eV}$  در نقطه ی G (مرکز شبکه وارون) برای تقریب های LDA و GGA است که الکترون های ظرفیت اتم Ba در پایین ترین نوارها، O در بالای نوار ظرفیت و اتم Hf در پایین نوار رسانش بیشترین نقش را دارند. همچنین از مطالعه ی پربند های چگالی بار استنباط می شود که پیوند بین اتم های Ba و O خصلت یونی و بین اتم های Hf و O خصلت یونی-کووالانسی دارند. طیف ارتعاشی  $BaHfO_3$  نشان می دهد که تعداد نوارهای ارتعاشی در بازه ی  $(0-400\text{ cm}^{-1})$  در مقایسه با فرکانس های بالاتر بیشتر بوده و بیشترین تبهگنی های فرکانسی به نقاط R، G و M اختصاص دارند که در این حالت، مدهای با فرکانس بالا، بیشترین نقش را در رفتارهای اپتیکی بلور بازی می کنند. تقارن مکعبی ساختار سبب شده است تا دو تانسور دی الکتریک  $(4/482)$  و قطبش پذیری  $(22/392)$  ماده که پاسخ دینامیکی به میدان های خارجی اند، قطری گردند. اختلاف بار موثر بورن اتم های شرکت کننده (در ترکیب) با مقدار اسمی یونیشان، نتایج حاصل از محاسبات چگالی بار (مبنی بر خصلت یونی-کووالانسی  $BaHfO_3$ ) را تأیید می کند.

واژگان کلیدی: خواص الکترونی، مد ارتعاشی، قطبش پذیری، دی الکتریک، باریم هافنیمات، بار موثر

### ۱- مقدمه

$ABX_3$  ماده ای با ساختار بلوری پروسکایت است که در آن A یک کاتیون یک یا دو ظرفیتی، B یک عنصر واسطه چهار ظرفیتی و X هم آنیونی نظیر اکسیژن، نیتروژن و فلورین می باشد [۱-۳] و خواصی مانند فروالکتریکی [۴-۵]، فعالیت های کاتالیزوری [۶] و ترموالکتریکی [۷] را به همراه دارد. این خواص می توانند در کاربرد های فن آوری از قبیل لیزر، حسگرهای اکسیژن دمای بالا، حافظه های غیر فرار، مواد محرک پیزوالکتریک و خازن با ظرفیت بالا مورد استفاده قرار گیرند [۸-۱۰]. باریم هافنیمات ( $BaHfO_3$ ) از پروسکایت های اکسیدی نوع  $ABO_3$  است که به عنوان ماده ای با درجه حرارت بالا ( $2893\text{ K}$ ) شناخته شده [۱۱]

و به علت عدد اتمی موثر و چگالی بالا ( $64/58$  و  $8/5 \text{ g/cm}^{-3}$ ) می تواند با ضریب شکست بالاتری (نسبت به سایر مواد کاربردی) در محدوده ی اشعه X- پزشکی جهت تصویربرداری مسطح و سی تی اسکن مورد استفاده قرار گیرد [۱۲-۱۳]. در این مقاله سعی شده است که آلیاژ  $\text{BaHfO}_3$  از لحاظ ساختاری، الکترونی و ارتعاشی مورد مطالعه قرار گیرد. بدین منظور، روش محاسباتی در بخش بعدی و نتایج حاصل از محاسبات در بخش سوم ارائه می گردند و نهایتاً، بخش چهارم کار انجام شده را جمع بندی می کند.

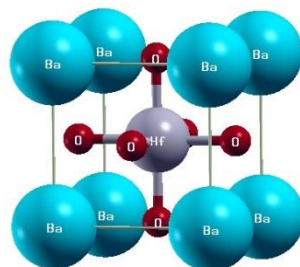
## ۲- روش محاسبات

محاسبات بر پایه تقریب بورن-اوپنهایمر و نظریه تابعی چگالی هوهنبرگ-کوهن [۱۴] بوده و معادلات تک ذره ای برای ساختار الکترونی در روش شبه پتانسیل با فرمول بندی کوهن-شم [۱۵] و به روش خودسازگار در بسته نرم افزاری کوانتم اسپرسو [۱۶] حل می شوند. توابع ویژه الکترونی مربوط به معادلات کوهن-شم با انرژی جنبشی قطع  $90 \text{ Ry}$  بر حسب امواج تخت بسط داده شده و دقت مطلوب  $10^{-7} \text{ eV}$  برای اجرای محاسبات انرژی الکترونی، و  $10^{-3} \text{ eV/\text{Å}}$  برای هر مولفه ی نیروی وارد بر هر اتم در نظر گرفته می شود. همچنین تقریب های چگالی موضعی (LDA) در فرم سپرلی-آلدر (CA) [۱۷] و شیب تعمیم یافته (GGA) [۱۸] برای تابعی انرژی تبادل-همبستگی در محاسبات بکار می روند.

## ۳- نتایج و بحث محاسبات

### ۳-۱- ساختار بلوری

در ساختار مکعبی  $\text{BaHfO}_3$ ، اتم های باریوم در گوشه های یاخته (مکعب) قرار دادی، اتم هافنیم در مرکز و اتم های اکسیژن نیز در مرکز سطوح مکعب قرار دارند که طرحواره ای از آن در شکل ۱ نشان داده شده است. این ساختار متعلق به گروه فضایی  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  است.



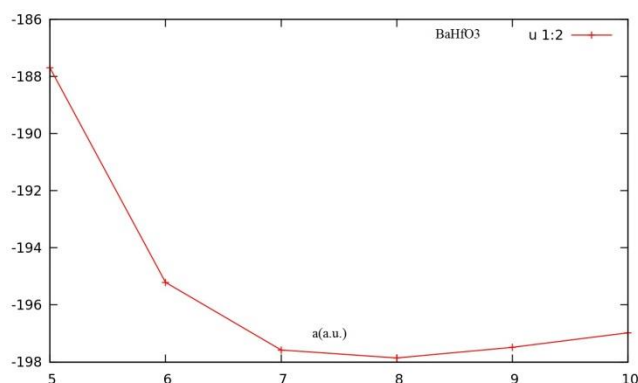
شکل ۱: سلول واحد برای ساختار مکعبی  $\text{BaHfO}_3$ .

اولین گام برای مطالعه نظری خواص فیزیکی یک بلور، بهینه سازی پارامترهایی نظیر ثابت های شبکه، انرژی قطع، تعداد نقاط عددموج و انرژی بر حسب حجم می باشد. برای این منظور، محاسبات فوق با دو تقریب LDA و GGA برای فاز مکعبی باریم هافنیمات انجام شده که نتایج آن در جدول ۱ طبقه بندی گردیده و بطور نمونه نیز، منحنی تغییرات انرژی بر حسب ثابت شبکه (در تقریب GGA) در شکل ۲ رسم شده است.

جدول ۱: مقادیر ثابت‌های تعادلی، مدول حجمی، حجم بهینه و انرژی کل شبکه مکعبی  $\text{BaHfO}_3$ .

تئوری	a (a.u.)	V(a.u.) <sup>۳</sup>	E (Ry)	B (GPa) [۱۵]
GGA	۸/۰۱۵	۵۱۴/۸۸۵	-۲۴۵/۹۰۶۳	.....
LDA	۸/۱۷۰	۵۴۵/۳۳۸	-۱۹۷/۸۵۳	۱۸۶
تجربی [۱۵]	۷/۸۸	۴۸۹/۳۰۳۸		

همانطور که در جدول ۱ مشاهده می شود ثابت شبکه در تقریب GGA به مقدار تجربی نزدیکتر بوده و در مقایسه با LDA برای فاز مکعبی دارای مقدار کوچکتری است که می توان این اختلاف را به تفاوت در انرژی تبادلی-همبستگی دو تقریب GGA و LDA نسبت داد. تعداد k-point بهینه شده برای ساختار  $\text{BaHfO}_3$  با پارامترهای بهینه شده فوق الذکر دارای ابعاد  $4 \times 4 \times 4$  (با جابجایی  $1 \times 1 \times 1$ ) در منطقه اول بریلوئن می باشد که در محاسبات بعدی نیز بکار می روند.

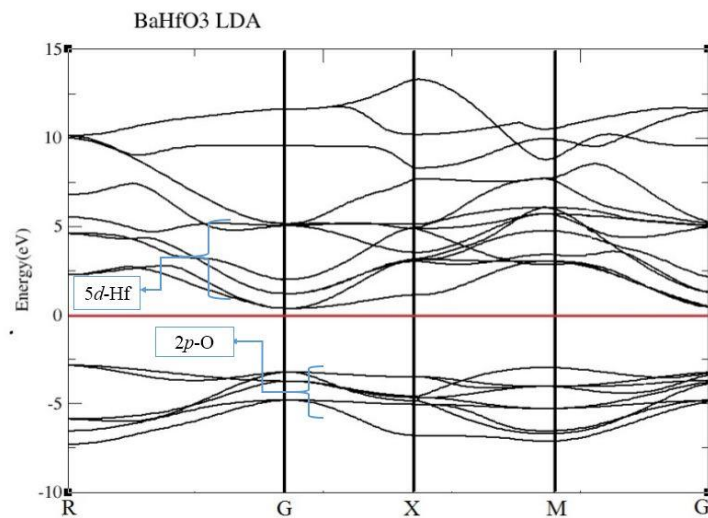


شکل ۲: نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم برای ساختار مکعبی  $\text{BaHfO}_3$  به روش GGA.

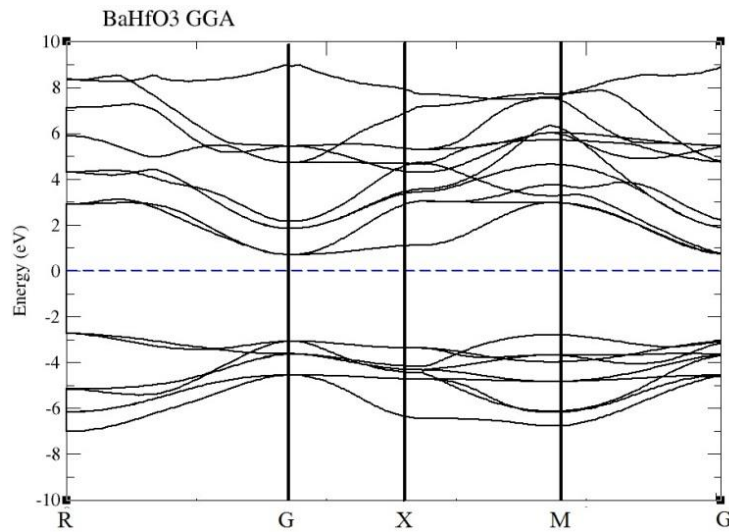
### ۳-۲- خواص الکترونی

#### ۳-۲-۱- ساختار نواری

ساختار نوارهای انرژی بیانگر بازه ی انرژی برای نوارهای مجاز و غیر مجاز (گاف انرژی) است که این ساختار در شکل های ۳ و ۴ برای فاز مکعبی  $BaHfO_3$  و در امتداد نقاط تقارنی اصلی در گستره  $1.0\text{eV}$  تا  $15\text{eV}$  برای تقریب LDA و گستره انرژی  $1.0\text{eV}$  تا  $10\text{eV}$  برای تقریب GGA نشان داده شده اند. در این نمودارها، مقیاس انرژی صفر نشان دهنده مکان انرژی فرمی بوده که با خط افقی نشان داده شده است. همانطور که در شکل ها دیده می شود: ۱- تقاطع نوارهای انرژی در راستای بعضی از محورهای تقارنی بلور از جمله  $M \rightarrow G$  و  $X \rightarrow M$  (که  $G$  مرکز شبکه بریلوئن،  $K=0$ ، می باشد) در مقایسه با سایر محورها بیشتر است که به تقارن توابع موج در آن محدوده ارتباط دارد. ۲- میزان پهن شدگی نوارهای واقع در زیر تراز فرمی (حدود  $5\text{eV}$ ) در مقایسه با نوارهای بالای آن (حدود  $7/5\text{eV}$ ) کمتر است. ۳- تبهگنی نوارهای انرژی در زیر تراز فرمی بیشتر به نقاط  $X$  و  $G$  و برای نوارهای بالای تراز فرمی به  $G$  اختصاص دارند. ۴- در این شکل ها، یک گاف مستقیم (در نقطه  $G$  مرکز شبکه وارون) دیده می شود که اندازه ی آن برابر  $E_g=3/67\text{eV}$  برای تقریب LDA و  $E_g=3/88\text{eV}$  برای تقریب GGA می باشد. ۵- پایین ترین نوارها در ناحیه رسانش که بالای تراز فرمی هستند از اوربیتال های  $5d-Hf$  نشأت گرفته اند در حالی که بیشترین سهم نوار ظرفیت مربوط به اوربیتال های  $O-2p$  می باشند.



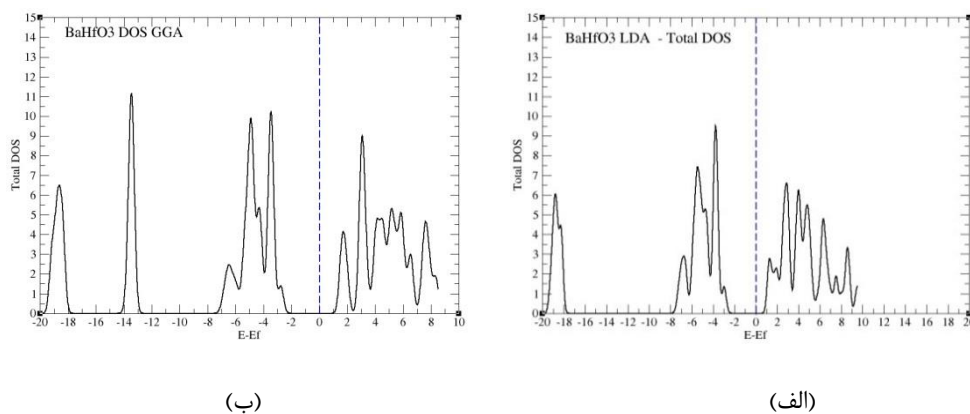
شکل ۳: ساختار نواری  $BaHfO_3$  در فاز مکعبی با تقریب LDA.



شکل ۴: ساختار نواری  $BaHfO_3$  در فاز مکعبی با تقریب GGA.

### ۳-۲-۲- چگالی حالت ها

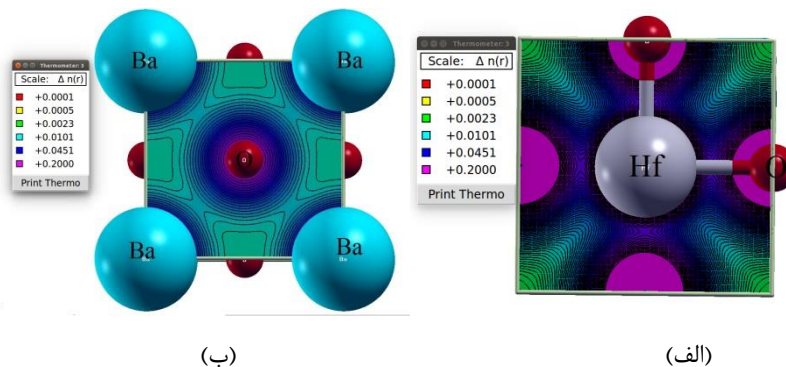
از عوامل اساسی در تعیین خواص الکترونی جامدات، توزیع انرژی الکترون‌های نوار رسانش و ظرفیت است که می‌توان نتایج حاصل از اجرای محاسبات را به صورت منحنی چگالی حالت بر حسب انرژی ارائه کرد. سطح زیر منحنی چگالی حالت بر حسب انرژی، بیانگر تعداد حالت‌های مجاز برای حضور الکترون‌ها در آن بازه انرژی می‌باشد. این کمیت در تحلیل توابع دی‌الکتریک، خواص ترابری و طیف نور گسیل جامدات نقش مهمی ایفا می‌کند. همچنین مقادیر نظری همچون انرژی الکترونی جامد، موقعیت سطوح فرمی و احتمال تونل زنی الکترون‌ها به محاسبات دقیق چگالی حالت‌های الکترونی نیازمند-اند [۲۰]. شکل ۵ چگالی، حالت‌های فاز مکعبی  $BaHfO_3$  را برای دو تقریب LDA، GGA نشان می‌دهد، که در آنها مکان انرژی فرمی (مقیاس انرژی صفر) با خط عمود نشان داده شده است. همانطور که در نمودارها دیده می‌شود، بیشترین سهم اتم‌های باریوم در قسمت پایین طیف، اتم‌های اکسیژن در بالای نوار ظرفیت و اتم‌های هافنیم در پایین نوار رسانش است.



شکل ۵: چگالی حالت‌های کلی برای ساختار مکعبی  $BaHfO_3$  به روش: الف. LDA و ب. GGA.

### ۳-۲-۳- چگالی بار الکترونی

توزیع چگالی بار از ویژگی‌های مهم جامدات است که می‌تواند توصیف خوبی از خواص شیمیایی یک ترکیب را ارائه دهد. بررسی گرایش‌های شیمیایی یک ماده به‌عنوان بخش بسیار مفیدی در مطالعه خواص حالت جامد به شمار می‌آید [۲۰]. در چگالی بار الکترونی کل  $BaHfO_3$  که در شکل ۶ نشان داده شده، توزیع بار اطراف اتم‌های باریوم، هافنیم و اکسیژن گویای این موضوع است که پیوند بین اتم‌های Ba و O خصلت یونی و بین اتم‌های Hf و O خصلت یونی-کووالانسی دارند که این رفتار با توجه به اختلاف الکترونگاتیوی اتم‌های  $Ba(0.90)-O(3.40)$  و  $Hf(1.30)-O(3.40)$  نیز قابل انتظار است.



شکل ۶: چگالی بار الکترونی دو بعدی در فاز مکعبی بین اتم‌های الف (Hf و O) و بین Ba و O.

### ۳-۳- خواص ارتعاشی

#### ۳-۳-۱- مد های فونونی

مد های فونونی به دو دسته ی مد های آکوستیکی ((طولی (LA) و عرضی (TA)) و اپتیکی ((طولی (LO) و عرضی (TO)) تقسیم بندی می شوند که چنانچه P اتم در یاخته بسیط ترکیب وجود داشته باشد، رابطه پاشندگی آن دارای ۳P شاخه خواهد بود که سه تای آنها آکوستیکی و ۳P-۳ تای دیگر اپتیکی هستند. نمودار پاشندگی فونونی، وابستگی فرکانس های فونون ها به بردار موج را در راستای مختلف نشان می دهد که به صورت

$$\omega^2 = \frac{1}{M} \sum C_p (1 - \cos pka)$$

بیان می شود و در آن شیب  $\omega$  بر حسب k در مرز منطقه بریلوئن صفر است و برای امواج کشسانی که در گستره ای از k و در منطقه اول بریلوئن واقع باشند دارای معنای فیزیکی است [۲۱]. همچنین مد های طبیعی ارتعاش،  $\omega$ ، و الگویی جابجایی فونون،  $u$ ، به وسیله فرمول زیر تعیین می شوند:

$$\sum_{s'\beta} D_{sas'\beta}(q)u_{s'\beta}(q) = \omega_q^2 u_{s\alpha}(q)$$

که

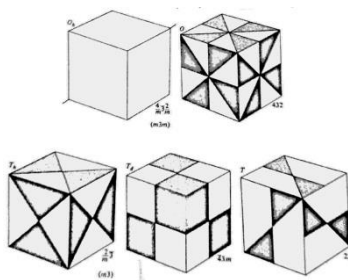
$$D_{sas'\beta}(q) = \frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} \sum_v \frac{\partial^2 E}{u_{\mu s\alpha} u_{\nu s'\beta}} e^{iq(R_\nu - R_\mu)}$$

که  $\frac{\partial^2 E}{u_{\mu s\alpha} u_{\nu s'\beta}}$  ثابت های نیروی داخلی را بیان می کند. بطور کلی می توان این فرمول را برای محاسبه ماتریس دینامیکی بلور بکار برد [۲۱]. نتایج حاصل از محاسبات GGA نشان می دهد که از ۱۵ مد فونونی بدست آمده برای  $\text{BaHfO}_3$ ، ۳ مد آن آکوستیکی و ۱۲ مد دیگر اپتیکی اند [۲۱] که در جدول ۲ ارائه شده اند. همانطور که مشاهده می شود مدهای آکوستیکی دارای فرکانس های پایین و مدهای اپتیکی دارای فرکانس های بالاتری هستند.

جدول ۲: مقادیر فرکانسی مدهای ارتعاشی ( اپتیکی و آکوستیکی )  $\text{BaHfO}_3$  در حالت مکعبی بر پایه GGA .

شماره مد	نوع مد	فرکانس مد ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\omega$
۱	آکوستیکی	۴۳/۵۴۸۳
۲	آکوستیکی	۴۳/۵۴۸۳
۳	آکوستیکی	۴۳/۵۴۸۳
۴	اپتیکی	۱۰۶/۶۸۹۰
۵	اپتیکی	۱۰۶/۶۸۹۰
۶	اپتیکی	۱۰۶/۶۸۹۰
۷	اپتیکی	۳۴۹/۵۹۸۲
۸	اپتیکی	۳۴۹/۵۹۸۲
۹	اپتیکی	۳۴۹/۵۹۸۲
۱۰	اپتیکی	۴۱۱/۱۵۴۸
۱۱	اپتیکی	۴۱۱/۱۵۴۸
۱۲	اپتیکی	۴۱۱/۱۵۴۸
۱۳	اپتیکی	۵۲۹/۲۶۲۵
۱۴	اپتیکی	۵۲۹/۲۶۲۵
۱۵	اپتیکی	۵۲۹/۲۶۲۵

شکل ۷ پنج گروه نقطه ای بلور نگاری مکعبی و جدول ۳ نیز خلاصه مدهای ارتعاشی را برای باریم هافنیمات نشان می دهند.



شکل ۷: اشبای دارای تقارن پنج گروه نقطه ای بلور نگاری مکعبی [۲۲].

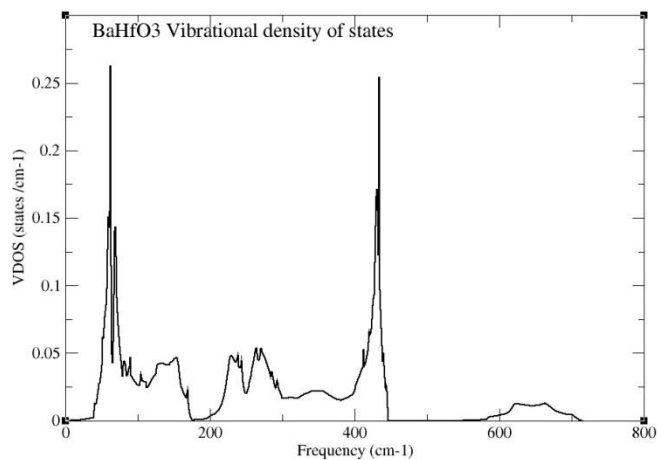
جدول ۳: خلاصه مدهای ارتعاشی (اِپتیکی و آکوستیکی) باریم هافنیمات (در تقریب GGA) با گروه نقطه ای  $O_h$ .

شماره	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	مد	مد	مد
(۱-۳)	۴۳/۵	$T_{1u}$	$G_{15}$	$G_4$
(۴-۶)	۱۰۶/۸	$T_{1u}$	$G_{15}$	$G_4$
(۷-۹)	۳۴۹/۵	$T_{2u}$	$G_{25}$	$G_5$
(۱۰-۱۲)	۴۱۱/۱	$T_{1u}$	$G_{15}$	$G_4$
(۱۳-۱۵)	۵۲۹/۲	$T_{1u}$	$G_{15}$	$G_4$

### ۳-۳-۲- چگالی مدها و نمودار پاشندگی

تعداد مدهای موجود در واحد گستره بسامد را چگالی مدها،  $g(\omega)$ ، می گویند که از رابطه زیر بدست می آید [۴]:

$$g(\omega) = \sum_s \int \frac{ds}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\nabla_s \omega(K)|}$$

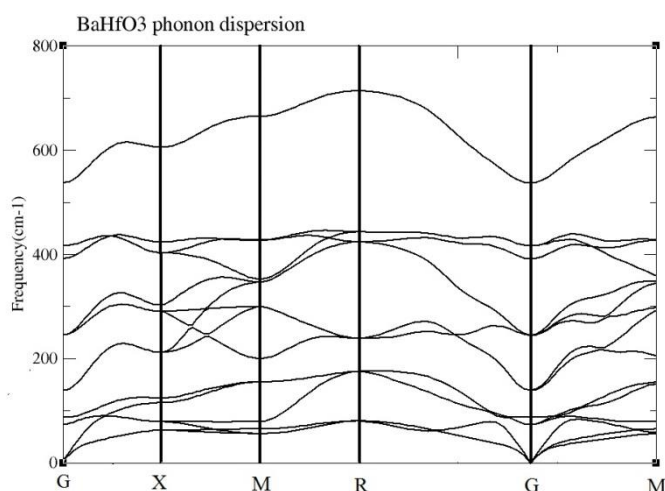


شکل ۸: چگالی حالت های فونونی برای  $BaHfO_3$  در فاز مکعبی با تقریب GGA.



در شکل ۸ که چگالی حالت های فونونی را نشان می دهد دو پیک یکی در فرکانس های پایین  $43\text{cm}^{-1}$  و دیگری در فرکانس های بالا  $411\text{cm}^{-1}$  وجود دارند که معرف مدهای آکوستیکی و اپتیکی ترکیب می باشند. همچنین دو گاف فرکانسی در بازه  $(170-210\text{cm}^{-1})$  و  $(440-580\text{cm}^{-1})$  دیده می شوند. در رابطه بالا معرف سرعت گروه است که به ازای مقادیری از  $\omega$  صفر شده و سبب تکینگی در چگالی مدها می گردد که به تکینگی های وان هاف مشهورند [۲۱] و در چگالی حالت های فاز مکعبی  $\text{BaHfO}_3$  نیز به چشم می خورد.

شکل ۹ منحنی پاشندگی بلور  $\text{BaHfO}_3$  را در فاز مکعبی در تقریب GGA نشان می دهد که در بازه  $(0-400\text{cm}^{-1})$  تعداد و پیچ خوردگی نوارها نسبت به فرکانس های بالاتر خیلی بیشتر بوده و گاف فرکانسی کوچک این بازه نیز با منحنی چگالی حالت ها (در شکل ۸) مطابقت دارد.



شکل ۹: شاخه های اپتیکی و آکوستیکی رابطه پاشندگی برای فاز مکعبی بلور  $\text{BaHfO}_3$  در تقریب GGA.

مشاهده می شود که در لبه ی نقاط با تقارن بالای G، X، M و R، منحنی پاشندگی مدهای آکوستیکی عملاً تخت می شود. با افزایش فرکانس های مجاز ارتعاشی در بلور، نقش مدهای اپتیکی پر رنگتر شده، بطوری که مدهای با فرکانس های بالا می توانند با تابش الکترومغناطیس برهمکنش کرده و نقش اصلی را در بیشتر خواص اپتیکی بلورهای یونی داشته باشند. همچنین بیشترین تبهگنی های مشاهده شده مربوط به نقاط R، G و M هستند که دلالت بر تقارن بالای بلور در نقاط فوق دارد.

### ۳-۳-۳- تابع دی الکتریک و قطبش پذیری

پاسخ یک سیستم به میدان های الکتریکی خارجی، تابع دی الکتریک  $\epsilon$  نامیده می شود که برای محیط های هم سانگرد یک کمیت اسکالر و برای محیط های غیر هم سانگرد با توجه به سمتگیرهای مختلف میدان الکتریکی، یک تانسور مرتبه دو است. بعضی از مولفه های این تانسور، یعنی  $\epsilon_{xx}(\omega)$ ,  $\epsilon_{xy}(\omega)$ ,  $\epsilon_{xz}(\omega)$ ,  $\epsilon_{yx}(\omega)$ ,  $\epsilon_{yy}(\omega)$ ,  $\epsilon_{yz}(\omega)$ ,  $\epsilon_{zx}(\omega)$ ,  $\epsilon_{zy}(\omega)$ ,  $\epsilon_{zz}(\omega)$  بسته به نوع تقارن

محیط می توانند صفر شوند. تقارن مکعبی ساختار مورد بررسی سبب شده تا آرایه های غیر قطری ماتریس دی الکتریک صفر و عناصر قطری آنها نیز با یکدیگر مساوی

$$\epsilon_{\infty} = \begin{pmatrix} 4/482 & 0 & 0 \\ 0 & 4/482 & 0 \\ 0 & 0 & 4/482 \end{pmatrix}$$

باشند که حاکی از تقارن کامل بلور  $BaHfO_3$  در فاز مکعبی دارد. بر همین اساس، قطبش پذیری ترکیب فوق نیز به صورت یک ماتریس قطری ظاهر می شود:

$$P(A^{33} \text{ units}) = \begin{pmatrix} 22/392 & 0 & 0 \\ 0 & 22/392 & 0 \\ 0 & 0 & 22/392 \end{pmatrix}$$

برای یک ملکول، قطبش پذیری توانایی برای قطبی شدن است که جز خواص ماده نیز محسوب می گردد در حالی که برای یک ترکیب، به عنوان پاسخ دینامیکی آن به میدان های خارجی تعریف می شود.

### ۳-۳-۴- بار موثر

یکی از پارامترهای مهم در مطالعه خواص پیزو الکتریک بار موثر است که نخستین بار توسط بورن به عنوان "تعریف دینامیکی بار اتمی" ارائه گردید. بار موثر بورن همراه با ثابت دی الکتریک الکترونی حاکم بر برهمکنش بلند- برد کولنی مسئول جدایی فونون های اپتیکی (LO) و عرضی (TO) است. همچنین بار موثر، خصلت کووالانسی بودن پیوند را نیز آشکار می کند [۲۱] که به صورت زیر محاسبه می گردد :

$$Z_s^{\alpha\beta} = \Omega \frac{\partial p_{\alpha}}{\partial u_s^{\beta}}$$

در جدول ۴ بار موثر اتم های شرکت کننده در فاز مکعبی بلور  $BaHfO_3$  برحسب  $dF/dE$  و  $dP/du$  ارائه شده است.

جدول ۴: بار موثر اتم های شرکت کننده در فاز مکعبی بلور باریم هافنیمات با تقریب GGA.

بار موثر $Z_{s\alpha}^{\beta}$ بر حسب (dF/dE)	بار موثر $Z_{\alpha}^{s\beta}$ بر حسب $(\frac{dp}{du})$
۲/۷۳۷ . . .	۰/۲۷۳۷ . . .
$Z^*(Ba) =$ . ۲/۷۳۷ .	$Z^*(Ba) =$ . ۰/۲۷۳۷ .
. . ۲/۷۳۷	. . ۰/۲۷۳۷
۵/۶۶۹ . . .	۰/۵۶۶ . . .
$Z^*(Hf) =$ . ۵/۶۶۹ .	$Z^*(Hf) =$ . ۰/۵۶۶ .
. . ۵/۶۶۹	. . ۰/۵۶۶
-۴/۱۶۵ . . .	-۰/۴۱۶ . . .
$Z^*(O_x) =$ . -۱/۹۲۰ .	$Z^*(O_x) =$ . -۰/۱۹۲ .
. . -۱/۹۲۰	. . -۰/۱۹۲
-۱/۹۲۰ . . .	-۰/۱۹۲ . . .
$Z^*(O_z) =$ . -۱/۹۲۰ .	$Z^*(O_z) =$ . -۰/۱۹۲ .
. . -۴/۱۶۵	. . -۰/۴۱۶
-۱/۹۲۰ . . .	-۰/۱۹۲ . . .
$Z^*(O_y) =$ . -۴/۱۶۵ .	$Z^*(O_y) =$ . -۰/۴۱۶ .
. . -۱/۹۲۰	. . -۰/۱۹۲

که در آن اتم  $O_x$  دارای مختصات (۰, ۰/۵, ۰/۵)،  $O_y$  دارای مختصات (۰/۵, ۰, ۰/۵) و  $O_z$  دارای مختصات (۰/۵, ۰/۵, ۰) می باشد. از آن جایی که فاصله اتم های اکسیژن - سرب و تیتانیوم، در سه راستای x، y و z فاز مکعبی باریم هافنیمات، مساوی اند، مقدار بار موثر آلیاژ نیز در هر سه راستا برابراند. همانطور که در جدول مشاهده می شود بار موثر اتم های Ba، Hf و O در مقایسه با مقدار اسمی یونی شان (۲، ۴، ۲-) تغییر کرده، که دلالت بر خصلت یونی-کووالانسی ترکیب فوق ناشی از هیبریداسیون اوربیتال های  $2p-O$  با  $5d-Hf$  و  $2s-Ba$  دارد. این تغییرات می توانند عامل بروز تغییرات اساسی در قطبش پذیری، پاسخ قطبی و خصلت های ارتعاشی ترکیب می باشند. هر چه بار موثر هسته کاتیون  $Z^*$  بیشتر باشد قدرت قطبی کنندگی آن نیز بیشتر بوده و بهتر می تواند الکترون های خارجی آنیون های مجاور را به سمت خود جذب کند و در نتیجه خصلت کووالانسی پیوند افزایش می یابد، و از طرف دیگر هر چه خصلت کووالانسی بیشتر باشد نقطه جوش کمتر و حلالیت در حلال های قطبی نیز کمتر می گردد [۲۱].

۳-۴- محاسبه شدت امواج فروسرخ (IR)

امواج فروسرخ در ناحیه طول موجی ۱ میلی متر تا ۷۵۰ نانو میلی متر قرار دارند که طیف‌بینی این امواج، میزان جذب و انتقال فونونها را در محدوده‌ی انرژی فروسرخ نشان می‌دهد که بر اساس شدت و فرکانس می‌باشد. شدت این امواج را می‌توان مستقیماً از مربع بار موثر و الگوی جابجایی فونون محاسبه نمود که از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$I_{IR}(v) = \sum_{\alpha} \left[ \sum_{s\beta} Z_s^{*\alpha\beta} U_s^{\beta}(v) \right]^2$$

در جدول ۵ شدت های فروسرخ برحسب فرکانس ( $\omega$ ) مد های ارتعاشی باریم هافنیمات در تقریب GGA داده شده است.

جدول ۵: شدت های فروسرخ برای فرکانس های مدهای ارتعاشی بلور باریم هافنیمات در فاز مکعبی.

شماره مد	$\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	$I_{IR}((D/A)^2/\text{amu})$
۱	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰
۲	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰
۳	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰
۴	۷۳/۳۵	۶/۷۲۱
۵	۷۳/۳۵	۶/۷۲۱
۶	۸۷/۱۲	۰/۰۱۷
۷	۱۳۹/۰۷	۳۳/۵۶۰
۸	۱۳۹/۰۷	۳۳/۵۶۰
۹	۲۴۴/۹۵	۰/۰۰۰۰
۱۰	۲۴۴/۹۵	۰/۰۰۰۰
۱۱	۲۴۴/۹۵	۰/۰۰۰۰
۱۲	۳۹۱/۸۶	۳/۳۹۱
۱۳	۴۱۶/۳۹	۲/۴۸۹
۱۴	۴۱۶/۳۹	۲/۴۸۹
۱۵	۵۳۷/۴۲	۳۹/۳۶۳

همانطور که در جدول دیده می شود ماکزیمم شدت ها مربوط به فرکانس ( $391/86 \text{cm}^{-1}$ ) و مینیمم شدت ها مربوط به فرکانس ( $0 \text{cm}^{-1}$ ) می باشند.

### ۳-۵- آنتالپی

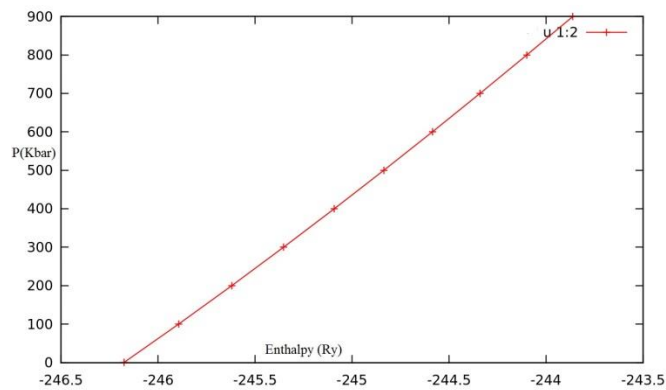
آنتالپی مقدار گرمای سیستم در فشار ثابت است که برای حالت ایده آل به صورت زیر تعریف می شود:

$$H=E+PV$$

که H نمایشگر آنتالپی سیستم، p میزان فشار در مرز و V نماینگر حجم سیستم می باشد. آنتالپی در حقیقت یک تابع حالت است که مقدارش فقط به حالت های آغازی و پایانی فرآیند بستگی دارد [۲۱]. در جدول ۶ آنتالپی بلور باریم هافنیمات در فشارهای مختلف آمده است.

جدول ۶. محاسبه آنتالپی در فشار های مختلف برای فاز مکعبی باریم هافنیمات در تقریب GGA.

فشار (Kbar)	حجم ( $\text{\AA}^3$ )	انرژی (Ry)	آنتالپی (Ry)
۰	۴۲۱/۰۴۷	-۲۴۶/۱۷۵۸	-۲۴۶/۱۷۵۴
۱۰۰	۴۰۸/۷۸۸	-۲۴۶/۱۷۱	-۲۴۵/۸۹۳
۲۰۰	۳۸۹/۰۰۹	-۲۴۶/۱۶۰	-۲۴۵/۶۱۹
۳۰۰	۳۸۸/۴۱۳	-۲۴۶/۱۴۴	-۲۴۵/۳۵۲
۴۰۰	۳۷۹/۷۱۱	-۲۴۶/۱۲۳	-۲۴۵/۰۹۱
۵۰۰	۳۷۱/۸۲۸	-۲۴۶/۰۹۹	-۲۴۴/۸۳۶
۶۰۰	۳۶۴/۵۹۱	-۲۴۶/۰۷۳	-۲۴۴/۵۸۵
۷۰۰	۳۵۷/۹۲۷	-۲۴۶/۰۴۳	-۲۴۴/۳۴۰
۸۰۰	۳۵۱/۷۵۲	-۲۴۶/۰۱۲	-۲۴۴/۰۹۹
۹۰۰	۳۴۶/۰۰۱	-۲۴۵/۹۷۸	-۲۴۳/۸۶۱



شکل ۱۱. نمودار آنتالپی بر حسب فشار برای باریم هافنیمات در فاز مکعبی.

همانطور که در جدول ۶ و شکل ۱۱ دیده می شود روند تغییرات خطی و افزایشی است. از نمودار آنتالپی بر حسب فشار چنین استنباط می شود که وقتی  $\text{BaHfO}_3$  تحت فشار قرار می گیرد فاصله بین ملکول های سیستم کاهش یافته ولی به دلیل افزایش مقدار انرژی در سیستم، آنتالپی نیز افزایش می یابد که در نتیجه کاهش در آنتروپی، افزایش در انرژی آزاد گیبس و افزایش پایداری سیستم را به دنبال دارد.

#### ۴- نتیجه گیری

خواص ساختاری، الکترونی و ارتعاشی ترکیب  $\text{BaHfO}_3$  در فاز مکعبی و با استفاده از بسته نرم افزاری کوانتم اسپرسو مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از ساختار نواری نشان می دهد که ترکیب فوق یک گاف نواری مستقیم در نقطه G دارد که سهم اوربیتال های  $2p-O$  در فرایند انتقال یک الکترون با انرژی E از نوار ظرفیت پر به نوار رسانش خالی از بقیه بیشتر بوده، در حالی که اوربیتال های  $5d-Hf$  بیشترین نقش را در نوار رسانش بر عهده دارند. در  $\text{BaHfO}_3$ ، پیوندهای بین اتم های Ba و O عمدتاً یونی و بین اتم های Hf و O یونی-کووالانسی است که ناشی از اختلاف الکترونگاتیوی آنها است. نتایج حاصل از بار موثر نیز خصلت یونی-کووالانسی ترکیب  $\text{BaHfO}_3$  را تأیید می کند. همچنین ترکیب فوق دارای ۱۵ مد ارتعاشی است (۳ تایی آن آکوستیکی و ۱۲ تایی دیگر اپتیکی هستند) که جز گروه نقطه نگاری  $O_h$  با گروه فضایی  $(m\bar{3}m)$  هستند. در نمودار چگالی حالت های فونونی دو پیک یکی در فرکانس های پایین ( $43\text{cm}^{-1}$ ) و دیگری در فرکانس های بالا حدود ( $411\text{cm}^{-1}$ ) وجود دارند که معرف مد های آکوستیکی و اپتیکی اند. منحنی پاشندگی بلور  $\text{BaHfO}_3$  در فاز مکعبی (با روش GGA) نشان می دهد که پهن شدگی و پیچ خوردگی نوارها در بازه ( $43-400\text{cm}^{-1}$ ) نسبت به فرکانس های بالاتر خیلی بیشتر است. همچنین تقارن مکعبی ترکیب  $\text{BaHfO}_3$  سبب شده است تا تانسور دی الکتریک ( $4/482$ ) و قطبش پذیری ( $22/392$ ) هر دو قطری باشند.

## ۵- مراجع

- [1] J.G. Bednorz, K.A. Muller, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 2289.
- [2] C.B. Samantaray, H. Sim, H. Hwang, *Microelectron. J.* **36** (2005) 725.
- [3] C.B. Samantaray, H. Sim, H. Hwang, *Physica B* **351** (2004) 158.
- [4] P.Baettig, C.F.Schelle, R.Lesar, U.V.Waghmare and N.A.Spaldin, *Chem. Mater.* **17**(2005) 1376.
- [5] H.Wang, B.Wang, Q.Li, Z.Zhu, R.Wang, C.H.Woo, *Phys. Rev. B* **75**(2007) 245209.
- [6] C.SKoonce, M.L.Cohen, J.F.Schooley, W.R.Hosler, E.R.Pfeiffer, *Phys.Rev.* **163**(1967) 380.
- [7] V.E. Henrich, *Rep. Prog. Phys.* **48** (1985) 1481.
- [8] V.E.Henrich, P.A.Cox, *The Surface Science of Metals Oxides*, Cambridge Univ. Press, New York, (1994).
- [9] O. Auciello, J.F. Scott, R. Ramesh, *Phys. Today* **51** (1998) 22.
- [10] E. Mete, R. Shaltaf, S. Ellialtioglu, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 035119.
- [11] M.P.Jorba, G.Tilloca and R.Collongues, *Int.Symp.Magnetohydrodyn. Elec. Power Gen.* **3** (1964) 1185.
- [12] E.V. Van Loef, W. M. Higgins, J. Glodo, C. Brecher, A. Lempicki, V.S. Venkataramani, W.W.Moses, S.E. Derenzo, and K.S., Shah, *IEEE T. Nucl. Sci.* **54**(3),741, (2007).
- [13] <http://physics.nist.gov/cgi-bin/Xcom/xcom2>.
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864
- [15] W. Kohn and L. J. Sham, *phys. Rev. A* **137** (1965) 1697.
- [16] <http://www.quantum-espresso.org/>.
- [17] D. Ceperley and B. Alder. *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 566.
- [18] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 16533.
- [19] A. Bouhemadou, F. Djabi and R. Khenata, *Physics Letters A* **372** (2008) 4527-4531.
- [20] مرادی، اعظم، شفیعی گل حیدر علی؛ خواص بلورهای گالیم نیتريد، پایانامه کارشناسی ارشد دانشگاه سیستان و بلوچستان، زمستان ۱۳۹۲.

- [21] C. Kittel, " *Introduction to Solid State Physics* ", John Wily & Sons, (2005).
- [22] N. Ashcraft, " *solid state physics* ", (1976).
- [23] P. Atkins, " *Physical chemistry* ", 9 Edition, (2006).





