



دانشكده فيزيك

گرایش جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان

بررسی خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی نانولایه BaTiO₃

دانشجو

شايسته امجديان

استاتيد راهنما

دكتر محمد ابراهيم قاضى

دکتر مرتضی ایزدی فرد

بهمن۱۳۹۶

شماره: تاريخ:	باسمەتعالى	A Contraction	
		مديريت تحصيلات تكميلي	

فرم شماره (۳) صور تجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای شایسته امجدیان. با شماره دانشجو یی۹۳۰۳۰۹۴ رشته فیزیک گرایش حالت جامد. تحت عنوان بررسی خواص ساختاری،الکترونی واپتیکی نانولایه BaTiO₃. که در تاریخ ۹۶/۱۱/۹با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

			م <i>لي 2</i> ور) ₪ مردود	فبول (با امتياز ٩ ٨ ٨ درجه ٢
			ى 🗌	وع تحقيق: نظرى 🔳 عمل
	امضاء	مر نبة علمي	نام ونام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	\searrow	دانشيار	آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی	۱ـــ استادراهنمای اول
\langle		دانشيار	أقای دکتر مرتضی ایزدی فرد	۲- استادراهنمای دوم
			~	۳ – استاد مشاور
	Å	استادیار .	آقای دکتر سید ایمان حسینی	۴ – نماینده تحصیلات تکمیلی
	qt	استادیار	خانم دکتر طیبه مولاروی	۵- استاد ممتحن اول
	gfler-	استادیار	آقای دکتر مهدی انصاری راد	۶ استاد ممتحن دوم

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: تاريخ و امضاء و مهر وانشخاره: J. IA خود دفاع نماید (دفاع تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجار مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

٣

این تحفه ناچنر را به تام شهدای میهن و امام این انقلاب تقدیم می کنیم که در سایه تلاش و ایثار ومجامدت آن بزرگمردان ارمغان اسلام، آ رامش خاطروامنیت برایان به دست آمد مابا بهره کیری از این الطاف و توکل بر خدامایم سهمی هرچند کوچک در او پیشرفت این مرز و بوم داشه باشیم . امیدواریم که با این کار اندگی موجبات رضایتمندی آنان را فرایم آورده باشیم و از خداوند قاد علو درجاتشان و نیزیاری ومدد به ما در ادامه این راه تا تحقق آرمان ، پشان راخوا بنیم . این کار کوچک را به پدر وماد بزرگوارم که در بخطه عمر ، در شادی و غم یک دم مراتنها نکذار دند تقدیم می کنم . لطف و مهربانی آنان در زندگی امید نحش و دعای خسیرتان بهواره مدرقه رابهم بود. از زمان تولد پاکنون هرآنچه در توانشان بوده برایم فرابهم ساخته اند و تندباد پای سختی زندگی را بهچون درختی باصلابت به جان خریده اند تاکر دی از غبار غم بر دلم منشیند و در سایه لطفشان نهایی تومند شوم . مپیچ کس به دنیا نیامده ونخوامدآ مدکه تواند شکر خدا و پدروماد را به جای آورد پس بهان بهترکه از خدای توانابخواسیم مارا در شکر این نعات و قدردانی از زحانشان پاری ر اند و مارامد در ساند که بزرگواری مای آنان را پیچ گاه از یاد نسریم . تهمچنین این کار را به براد. انم که در این مدت بی صبری می مرا، صبورانه تحل کر دند وبارفتار خود آرامش لازم رابرایم فراہم ساختند تقدیم می کنم . خداوندا ایثان راهر آ رزو که در دل دارند عطا فرما و سلامتی و پیشرفت و طول عمر باعزت نصيبتان بكردان. تهچنين اين يامان نامه را به تهه آشامان به ويژه پر بزرك وماد بزرك مهربانم تقديم مى كنم كه تهيشه دعاو نيايش آن ، پشوانه – ام در عبور از مثکلات بوده و از این که باره به خاطر درس و امتحان دل آن ، را شکسة ام معذرت می خوانهم . امیدوارم این مدیه کوچک اند کی جبران نامهربانی پهی مراکرده باشد و مقدمه ای برای پاینح به چثمان سال ؛ منظر ایثان باشد. از خداوند برای آن ؛ نیز سلامتی و پیشرفت و صبر و سروزی در مشکلات زندگی را خواینم .

در پایان این پایان نامه را به مردم زلزله زده شهرم کرمانشاه تقدیم می کنم ، من نتوانستم در کنار شاباشم و می دانم درد باورنج بایی زیادی را تحل کردید من را عفوکنید که نتوانستم پابه پای شاوهمراه شمابشم ، تنها این اثر ناچنیر را به شاتقدیم می غایم .

ساسکزاری:

سپاس و ستایش مر خدای را جل و جلاله که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تابان است و انوار حکمت او در دل شب تار، درفشان. آفریدگاری که خویشتن را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید.

بالتنكر فراوان از اسادان رامها پهی فرینچته و فرزاندام جناب آقای دکتر محد ابرامیم قاضی و جناب آقای دکتر مرتضی ایر دی فرد که هر آنچه برای پیشمرفت و تکمیل این پایان نامه نیاز داشتم در اختیار من قرار داد، روصه ورانه مشکلات سرراہم را باکوش جان شنید نه وبا پیشهادات خود مرادر حل سریع آن بایاری نمودند. تواضع و فروتنی ایشان در عین بار علمی فراوانشان را بمواره الکو و سرمثق خود قرار داده و از ایز د منان سلامتی و پیشرفت روز افزون را برای ایثان خواستارم . وازبراد عزیز م جناب آقای دکتر سعید امجدیان که در راه کسب علم و معرفت برای من، آنچه در توان داشتند در طبق اخلاص نهادند و مرا در انجام این پایان نامه پاری رساندند سپاسکزارم واز خداوند بزرگ برای او نیز سلامتی و پیشرفت را خوابینم . از تامی دوستان و عزیزانی که مرادر تهیه این پایان نامه به هرنحوی پاری رسانید نشگر می نایم . ^{ته}چنین از اسانید ارحمند، که زحمت مطالعه و داوری این کار رامتقبل شدند و نیز نماینده محسرم تحصیلات تکمیلی، کال امتنان و سای*ل را دارم* . نیز برخودلازم می دانم، از تامی اسانید بزرگوار کروه فنزیک و تام عزیزانی که در طی این دوره ی تحصیلی مراتثویق ویاری نمودند تشکر وقدردانی نایم. مينون وساسكزارم

. شایسة امجدیان- بهمن ع⁹

تعهد نامه

اینجانب شایسته امجدیان دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه: بررسی خواص ساختاری،الکترونی واپتیکی نانولایه BaTiO₃ تحت راهنمائی آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می شوم.

- تحقيقات در اين پايان نامه توسط اينجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
 - در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « Shahrood University» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایح اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده
 است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاريخ

امضای دانشجو

مالكيت نتايج وحق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
 - استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.
 - •

چکیدہ

در این پایان نامه ساختار الکترونی و خواص اپتیکی تیتانات باریم (BaTiO₃) در دو حالت حجمی و نانولایه بررسی شده است. این محاسبات با استفاده از رهیافت نظریه تابع چگالی (DFT) و تقریب های LDA و GGA توسط کد محاسباتی Wien2k انجام شده است. برای این منظور پس از بهینه سازی های لازم، ساختار نواری و چگالی حالت های کلی و جزئی در هر دو حالت محاسبه شده است. مشاهده شد که هردو ساختار ، دارای گاف نواری مستقیم ولی گاف انرژی نانولایه (۲۰۴۸ eV) کمی بزرگتر از ساختار حجمی(۸۳eV) ، مستقیم ولی گاف انرژی نانولایه (۲۰۴۸ eV) کمی بزرگتر از ساختار حجمی(۱۸۳eV) بیشتر دارای پایداری بیشتری نسبت به ساختار نانولایه است هرچند این اختلاف ناچیز است بیشتر دارای پایداری بیشتری نسبت به ساختار نانولایه است هرچند این اختلاف ناچیز است و نشان می دهد ساختار نانو لایه نیز پایداری خوبی دارد. مطالعه خواص اپتیکی نیز شامل بررسی تابع دی الکتریک، ضرایب شکست و خاموشی، بازتابندگی، ضریب جذب و رسانندگی اپتیکی و اتلاف انرژی نیز انجـام شـد. مطالعه خواص اپتیکی نانو لایه باریم تیتانایت در دو

كلمات كليدى: باريوم تيتانات (BaTiO₃)، نظريه تابع چگالى، كد Wien2k ، خواص ايتيكى، نانولايه. 1. Amjadian, Sh; Ghazi, Mohammad E.; Izadifard, Morteza,, "**Investigation of structural and electronic properties of BaTiO₃ in both bulk and nano layer**", Iranian Physical Conference, 30 August2017, Yazd, Iran.

2. Amjadian, Sh; Ghazi, Mohammad E.; Izadifard, Morteza,, ",**Investigation electrical and optical properties of BaTiO₃ in both bulk and nano layer**", National on Modern Knowledge and Technology in Engineering in the Technology Era Conference, 8 November,2017- Shahid Beheshti University ,Tehran , Iran.

3. Amjadian, Sh; Ghazi, Mohammad E.; Izadifard, Morteza,, "**Investigation electronic and Optical properties of BaTiO₃ nanolayer**", Iranian Physical Computational Conference, 1 February 2017, Shahid Beheshti University -TerantIran.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
•.	مىرىيەت شكار ھا
	-پر سک سکن کا
ق	فهرست جداول
ث	ىقدمە
	فصل اول : نانوساختارها
۲	۱–۱ مقدمه
í	۲-۱ نانو تکنولوژی
ç 	۱–۳ اهمیت ابعاد نانو
۵	۱–۴ انواع نانوساختارها
(۱–۵ روشهای ساخت نانوساختارها
۱	فصل دوم: معرفی باریم تیتانات ومروری بر کارهای انجام شده
•	۱–۲ مقدمه
۱۰	۲–۱–۱ فروالکتریک ها
۱۱	۲-۱-۲ پروسکایت ها
۱۲	۲-۲باریم تیتانات
۱۳	۲- ۳ کاربردها
۴	۲-۴ مروری بر کارهای انجام شده
19	۲–۵ نانو لایه باریم تیتانات

فصل سوم : نظریه تابع چگالی	۲٩
۰۱-۳ مقدمه	٣٠
۳-۲ نوارهای انرژی	٣٠
۲-۲-۱مدل الکترون آزاد	٣٢
۲-۲-۳ مدل الکترون تقریباً آزاد (NFE)	٣٣
۳-۲-۳ مدل بستگی قوی	٣٣
۲-۲-۳ روش یاخته ای	34
۵-۲-۳ روش موج تخت گسترش یافته(APW)	۳۵.
۲-۲-۶ روش شبهپتانسیل	۳۸
۳-۳ نظریه تابعی چگالی(DFT)	٣٩
۳-۳-۱ مدل توماس-فرم	۴.
۳-۳-۲ نظریات هوهنبرگ-کوهن	41
۳-۳-۳ نظریه تابعی چگالی کوهن – شم	47
۳-۳-۴ حل معادله شرودینگر۳	47
۳-۳-۵ تقریب بورن — اپنهایمر	44
۳–۳–۶ تقریب هارتری و هارتری-فوک	49
۳-۳-۷ معادلات کوهن-شم	۴۸
۳-۳-۳ تقریب چگالی موضعیLDA برای انرژی ههمبسته-تبادلی	۵۱
۳-۳-۳ تقريب شيب تعميم يافتهGGAGGA	۵۳
۲-۲-۳ تعمیم به مسائل شامل میدان مغناطیسی	۵١

۵۵۵۵ حل معادلات	۵۵
۳-۳-۱۲روش امواج تخت بهبود یافته خطی۵۶	۵۶
۸-۳-۳ روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل۸	۵۸
فصل چهارم : خواص اپتیکی۵۹	۵۹
۶۰۴ مقدمه	۶.
۶۰ تابع دی الکتریک مختلط $arepsilon(arphi,q)$	۶.
۴-۳ ضریب شکست و ضریب خاموشی۴	97
۴-۴ بازتابندگی	۶۱
۴-۵ ضریب جذب	94
۴-۶ رسانندگی اپتیکی	94
۴-۷ اتلاف انرژی۴	94
فصل پنجم: بررسی خواص الکترونی و اپتیکی باریم تیتانات۷	۶۷
۶۸	۶,
۵-۲ بهینه سازی پارامترهای ورودی	۶٨
۵-۲-۲ بردار شبکه بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون۹	۶٩
۵-۳خواص ساختاری	۶٩
۵–۳–۱طول و زاویه پیوند	٧٠

۲ بهینه سازی پارامترهای شبکه وخواص ساختاری BaTiO ₃ ۳	۳-۵
۴ بررسی خواص الکترونی ساختار حجمی BaTiO ₃ در تقریب GGA	6-۵
۱-۴ ساختار نواری	6-۵
۲-۴ چگالی حالت های کلی(DOS) و جزئی(PDOS) در تقریب GGAGGA.	6-۵
۵ بررسی ساختار الکترونی BaTiO ₃ با استفاده تقریب LDA	۵–۵
۵-۱چگالی حالت ها ی کلی وجزیی در تقریب LDALDA	۵–۵
۶ بررسی کمیت های اپتیکی	۶-۵
۸۴۱-۶ تابع دی الکتریک	۵_۶
۶-۲ ضریب شکست و ضریب خاموشی۸۶	۵-۶
۶-۳ ضریب جذب	۵-۶
۴-۶ بازتابندگی	۵_۶
۹-۵ رسانندگی اپتیکی	۶-۵
۶-۶ اتلاف انرژی۹۱	۵_۶
۷ بررسی ساختار الکترونی و خواص اپتیکی نانو لایه BaTiO ₃	۵–۷
۹۳۹۳ خواص الکترونی	۷-۵
۷-۱-۱ ساختار نواری	۵-۷
۷-۱-۲محاسبه چگالی حالت های کلی و جزئی۹۴	۵–۷
۹۷۹۷ خواص اپتیکی	۵-۷

۹۷	۵-۷-۱-۲-۱ تابع دی الکتریک
٩٨	۵-۷-۱-۲-۲خریب شکست و ضریب خاموشی
٩٩	۵-۷-۱-۲-۳ ضریب جذب
۱۰۰.	۵–۷–۱–۲–۴ بازتابندگی
۱۰۱	۵-۷-۱-۲-۵ رسانندگی اپتیکی
۱۰۲	۵-۷-۱-۲-۶ اتلاف انرژی
۱۰۴	۵-۸ نتیجه گیری
۱۰۶	منابع
	فهرست شکل ها
)سه بعدی	فهرست شکل ها شکل (۱-۱): طرح واره نانوساختارهای الف)بدون بعد، ب)یک بعدی، ج) دو بعدی د
)سه بعدی	فهرست شکل ها شکل (۱–۱): طرح واره نانوساختارهای الف)بدون بعد، ب)یک بعدی، ج) دو بعدی د شکل (۲–۱): حلقه پسماند الکتریکی
۰)سه بعدی۰۰ ۱۱	فهرست شکل ها شکل (۱-۱): طرح واره نانوساختارهای الف)بدون بعد، ب)یک بعدی، ج) دو بعدی د شکل (۲-۱): حلقه پسماند الکتریکی شکل (۲-۲): سلول واحد پروسکایت
۰)سه بعدی۰ ۱۱ ۱۲	فهرست شکل ها شکل (۱-۱): طرح واره نانوساختارهای الف)بدون بعد، ب)یک بعدی، ج) دو بعدی د شکل (۲-۱): حلقه پسماند الکتریکی شکل (۲-۲): سلول واحد پروسکایت شکل (۲-۳) : سلول واحد 3aTiO در حالت حجمی
۰)سه بعدی ۱۱ ۱۲ ۱۵	فهرست شکل ها شکل (۱-۱): طرح واره نانوساختارهای الف)بدون بعد، ب)یک بعدی، ج) دو بعدی ه شکل (۲-۱): حلقه پسماند الکتریکی شکل (۲-۲): سلول واحد پروسکایت شکل (۲-۳): سلول واحد پروسکایت حجمی شکل (۲-۴): نمودار انرژی برحسب حجم برای ساختار مکعبی BaTiO_
۰)سه بعدی۶ ۱۱ ۱۲ ۱۵ ۱۵	فهرست شکل ها شکل (۱-۱): طرح واره نانوساختارهای الف)بدون بعد، ب)یک بعدی، ج) دو بعدی د شکل (۲-۱): حلقه پسماند الکتریکی شکل (۲-۲): سلول واحد پروسکایت شکل (۲-۳) : سلول واحد پروسکایت شکل (۲-۳) : نمودار انرژی برحسب حجم برای ساختار مکعبی BaTiO_
۰)سه بعدی۶ ۱۱ ۱۲ ۱۵ ۱۵ ۱۸	فهرست شکل ها شکل (۱-۱): طرح واره نانوساختارهای الف)بدون بعد، ب)یک بعدی، ج) دو بعدی د شکل (۲-۱): حلقه پسماند الکتریکی شکل (۲-۲): سلول واحد پروسکایت شکل (۲-۳): سلول واحد پروسکایت منگل (۲-۴): نمودار انرژی برحسب حجم برای ساختار مکعبی BaTiO شکل (۲-۵): نمودار چگالی حالت کل برای ساختار مکعبیBaTiO شکل (۲-۵): چگالی حالت های جزیی برای ساختار حجمی BaTiO
۰)سه بعدی ² ۱۱ ۱۲ ۱۵ ۱۵ ۱۸ ۱۸	فهرست شکل ها شکل (۱-۱): طرح واره نانوساختارهای الف)بدون بعد، ب)یک بعدی، ج) دو بعدی ه شکل (۲-۱): حلقه پسماند الکتریکی شکل (۲-۲): سلول واحد پروسکایت شکل (۲-۳) : سلول واحد پروسکایت. می BaTiO در حالت حجمی شکل (۲-۴): نمودار انرژی برحسب حجم برای ساختار مکعبی BaTiO BaTiO شکل (۲-۹): نمودار چگالی حالت کل برای ساختار حجمی BaTiO شکل (۲-۹): چگالی حالت های جزیی برای ساختار حجمی BaTiO

(۲) ، (۲	شکل(۲-۸): ساختارهای بلورین هشت فاز : (الف) pm3m ، (ب) P4mm ، (ج)
	Amm2 (ه) P2mm، (ز) C222 ، (ح) Amm2 (ه) P2mm، ۲۰
۲١.	شکل (۲-۹): ساختار های نواری هشت فازBaTiO ₃
۲۳	شکل (۲-۱۰): چگالی حالت های جزیی هشت فازBaTiO ₃
بخش	شکل(۲–۱۱) : توابع دی الکتریک $arepsilon(\omega)$ هشت فاز BaTiO_3 ، (الف) بخش حقیقی (ب)
74	موهومى
۲۵	شکل(۲–۱۲): نمودار ضریب شکست (۵) هشت فاز BaTiO ₃
۲۶	شکل (۲-۱۳) : مدل شبیه سازی با ابعاد کم نانو صفحه BaTiO ₃
۲۷	شکل (۲-۱۴) : نمودار چگالی حالت کل برای نانو صفحه BaTiO ₃
۳۲	شکل (۳–۱): گافها و نوارهای انرژی
۳۲	شکل (۳-۲): پتانسیل در مدل الکترون آزاد
٣۶	شکل (۳-۳): تقسیم فضای درون یاخته به کرههای موفین-تین و فضای خارج از آنها
۵۱	شکل(۳-۴): تناظر سیستم بسذرهای برهمکنشی و غیر برهمکنشی به وسیله روش کوهن-شم
۶۸	شکل(۵-۱) : نمودار بهینه کردن R _{mt} K _{max} برای الف) حالت حجمی و ب) نانولایه
۶۹	شکل(۵- ۲): نمودار بردار k-point برای BaTiO ₃ در حالت حجمی
٧٠	شکل(۵-۳) : سلول واحد BaTiO ₃ در حالت حجمی
۷۵	شکل(۵-۴): نمودار مربوط به بهینه سازی حجمی در تقریبGGA

۷۵	شکل(۵-۵): نمودارمربوط به بهینه سازی حجمی درتقریبLDA
۷۷	شکل(۵-۶): ساختار های نواری برای ساختارحجمی باریم تیتانات تقریب GGA
بايين و ب)	شکل(۵–۷):نمودار چگالی حالت کلی ساختار حجمی در دو حالت الف) اسپین های بالا و ب
Υ٩.	غیر اسپینی با تقریب GGA
با تقريب	شکل (۵–۸): نمودار چگالی حالت های جزئی برای ساختار حجمی BaTiO ₃
٨٠	GGA
۸۱	شکل(۵-۹): نمودارساختار نواری BaTiO ₃ محاسبه شده با استفاده از تقریب LDA
با تقريب	شکل(۵-۱۰): نمودار چگالی حالت های کلی مربوط به ساختار حجمی BaTiO ₃
۸۲	LDA
با تقريب	شکل (۵–۱۱): نمودار چگالی حالت های جزیی برای ساختار حجمی BaTiO ₃
۸۳	LDA
عاسبه شده	شکل(۵–۱۲): نمودارهای بخش حقیقی تابع دی الکتریک ساختار حجمی برحسب انرژی م
۸۷	در دو راستای[۱۰۰]و[۲۰۰]
سب انرژی	شکل (۵–۱۳): نمودارقسمت موهومی تابع دی الکتریک ساختار حجمیBaTiO ₃ برح
۸۵	محاسبه شده ، با استفاده از دوتقریب GGA وLDA در دو راستای [۱۰۰]و[۲۰۱]
ىبە شدە با	شکل(۵-۱۴) : نمودار ضریب شکست ساختار حجمی برای BaTiO ₃ برحسب انرژی محاد
٨٧	استفاده از دوتقریب GGA وLDA، در دو راستای [۱۰۰]و[۰۰۱]

ژی محاسبه شده با	شکل(۵–۱۵): نمودارضریب خاموشی برای ساختارحجمی BaTiO ₃ برحسب انر
٨٨	استفاده از دوتقریب GGA وLDA ،دردوراستای [۱۰۰]و[۲۰۱]
ژی محاسبه شده با	شکل(۵-۱۶): نمودار ضریب جذب برای ساختار حجمیBaTiO ₃ برحسب انرژ
٨٩	استفاده از دوتقریب GGA و LDA ، دردو راستای [۱۰۰]و[۰۰۱]
انرژی محاسبه شده	شکل(۵–۱۷): نمودار بازتابندگی $R(w)$ برای ساختارحجمی باریوم تیتانات برحسب
٨٩	با استفاده از دوتقریب GGA و LDA ،دردوراستای [۱۰۰]و[۲۰۱]
رژی محاسبه شده با	شکل (۵–۱۸): نمودار رسانندگی اپتیکی برای ساختارحجمیBaTiO ₃ برحسب ان
٩٠	استفاده از دوتقریب GGA وLDA ،دردوراستای [۱۰۰]و[۲۰۰]
به شده با استفاده از	شکل(۵-۱۹): نمودار اتلاف برای ساختار حجمی BaTiO ₃ برحسب انرژی محاسب
۹۱	دوتقریب GGA و LDA ، در دو راستای [۱۰۰] و[۰۰۱]
٩٢	شکل (۵-۲۰) : ابرسلول نانو لایه BaTiO ₃
۹۳	شکل (۵–۲۱) : نانو لایه های BaTiO ₃ با فاصله ۱۰ آنگسترمی از یکدیگر
94	شکل(۵-۲۲): ساختار نواری نانولایه BaTiO ₃
ن الف) اسپینی و ب)	شکل (۵-۲۳) : نمودار چگالی حالت های کلی مربوط به ساختار حجمی برای حالت
٩۵	غیر اسپینی ج) غیر اسپنی در بازه انرژی های بالاتر، با تقریب GGA
٩۶	شکل (۵-۲۴): نمودار چگالی حالت های جزئی برای نانولایه.BaTiO
به BaTiO ₃ دردو	شکل(۵-۲۵) : نمودارهای تابع دی الکتریک برحسب انرژی در ترکیب نانو لای
٩٨	راستای[۰۰۱]و[۰۰۰]، الف) بخش حقیقی ب)بخش موهومی

شکل (۵-۲۶) : الف) نمودار ضریب شکست برحسب انرژی ب) نمودار ضریب خاموشی برحسب انرژی،
برای نانولایه در دوراستا[۱۰۰] و[۰۰۱]
شکل(۵-۲۷): نمودارجذب برحسب انرژی در نانولایه برای دو راستای [۱۰۰] و [۰۰۱]
شکل (۵–۲۸) : نمودار بازتابندگی برحسب انرژی برای نانو لایه در دوراستای [۱۰۰] و[۰۰۱]۱۰
شکل(۵–۲۹) : نمودار رسانندگی اپتیکی برحسب انرژی برای نانولایه در دو راستای [۱۰۰]
و[۰۰۱]
شکل(۵–۳۰) : نمودار اتلاف انرژی برحسب انرژی در نانولایه دردو راستای [۱۰۰] و
١٠٣[٠٠١]

فهرست جداول جدول(۲-۱) : ویژگی های ساختاری در فاز مکعبی..... جدول(۲-۲): پارامترهای محاسبه شده در کارهای تئوری وتجربی برای ساختار مکعبی باریم تيتانات..... جدول (۲-۳) : مقایسه نزدیکترین فاصله بین اتم ها (برحسب au) برای باریم تیتانات...... جدول(۲-۴):گاف نواری محاسبه شده هشت فازBaTiO₃ درکنارداده های تجربی ونظری موجود.....۲۲ جدول (۳-۱) خانواده تقریبهای به کار رفته برای نظریه تابعی چگالی................... جدول(۵-۱): طول وزاویه پیوند محاسبه شده برای در ساختار مکعبی BaTiO₃..... جدول(۵-۲): مقادیر بارکل اتم و بار در داخل کره مافین -تین هر اتم بااستفاده از تقریب ٧١.....GGA جدول(۵-۳): مقادیر بارکل در داخل کره مافین-تین هراتم بااستفاده از تقریب ٧٢....LDA جدول(۵-۴) : پارامترهای ورودی محاسبات.....

جدول(۵-۵): پارامتر های بهینه شده در دوحالت حجمی و نانولایه باریم تیتانات
جدول(۵-۶): مقادیر ثابت شبکه محاسبه شده برای BaTiO ₃ با استفاده از دو تقریب GGA و
٧۴LDA
جدول(۵−۷): مقادیر محاسبه شده B و'B و∘E و∘V در حجم تعادلی
جدول(۵-۸): مقایسه گاف نواری محاسبه شده با نتایج نظری دیگران برای ساختار حجمی باریم
تيتانايت
جدول(۵-۹): مقایسه ساختار حجمی ونانولایه BaTiO ₃ برحسب eVeV

فصل اول

نانوساختارها

۱–۱ مقدمه

در این فصل ابتدا با نانوتکنولوژی و تاریخچه و تعاریف آن آشنا میشویم و در ادامه به معرفی انواع نانوساختارها میپردازیم و پس از آن روشهای مشهور و پرکاربرد ساخت این ساختارها را ذکر خواهیم کرد. این تعاریف در حقیقت مقدمهای برای معرفی نانوساختار است. در این پایاننامه این فصل تنها فصلی است که به کارهای تجربی در زمینه نانو میپردازد.

هدف اصلی در این فصل آشنایی با تعاریف و روشهای بسیار پرکاربرد در نانوتکنولوژی و نیز ربط دادن این تعاریف به موضوع این پایاننامه است، تا بدین وسیله با نانو ساختارها آشنا شویم و نیز با روش ساخت تجربی آن ها آشنا شویم.

۲-۱- نانو تکنولوژی

نانوتکنولوژی دانش و فنی است که اخیراً توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این فناوری که یک رویکرد جدید در تمامی رشتههاست، توانایی تولید مواد، ابزار و سیستمهای نوین را با دست کاری در سطوح اتمی و مولکولی دارد. امروزه حوزه کاربرد این فناوری به تمام علوم کشیده شده و محبوبیت بینرشتهای یافته است. گستره کاربرد آن در علوم پزشکی، فناوری زیستی، مواد، فیزیک، مکانیک، برق، الکترونیک و شیمی به حدی است که میتوان از آن به عنوان یکی از انقلابهای بزرگ تکنولوژی دنیا نام برق، ایزار و میستمهای نوین را با دست کاری در برق، الکترونیک و مولکولی دارد. امروزه حوزه کاربرد این فناوری به تمام علوم کشیده شده و محبوبیت بینرشتهای یافته است. گستره کاربرد آن در علوم پزشکی، فناوری زیستی، مواد، فیزیک، مکانیک، برق، الکترونیک و شیمی به حدی است که میتوان از آن به عنوان یکی از انقلابهای بزرگ تکنولوژی دنیا نام برد. قدمت نانوتکنولوژی و کاربرد آن در طبیعت به ابتدای خلقت حیات باز میگردد چون ساختار حیات موجود زنده را مولکولهای RNA و ژنها تشکیل میدهند. خاصیت این مولکولها این است که میتوانند مشابه خود را تولید کنند و به این خاطر در علم نانو به آنها نانو مولکولها این است که میتوان نرم تن صدفدار و حزونها، صدفهای بسیار سختی را

¹Ribonucleic acid

²Deoxyribonucleic acid

³ Nanoassembler

می سازند که در واحدهای نانوساختاری بسیار محکم به یکدیگر متصل شدهاند. اما از زمانی که انسانها به تولید مواد نانوساختاری و کاربرد آنها در زمینههای مختلف ابراز علاقه نمودند بیش از دو دهه نمی گذرد و انتشار مقالات در این موضوع نسبتاً جدید است. در طول تاریخ بشر از زمان یونان باستان، مردم و به خصوص دانشمندان آن دوره بر این باور بودند که مواد را می توان آنقدر به اجزاءکوچک تقسیم کرد تا به ذراتی رسید که خردنشدنی هستند و این ذرات بنیان مواد را تشکیل می دهند. شاید بتوان دموکریتوس ^۱ فیلسوف یونانی را پدر فناوری و علوم نانو دانست چرا که در حدود می دهند. شاید بتوان دموکریتوس ^۱ فیلسوف یونانی را پدر فناوری و علوم نانو دانست چرا که در حدود نشدنی است، برای توصیف ذرات سازنده مواد به کار برد. با تحقیقات و آزمایش های بسیار، دانشمندان تاکنون تعداد زیادی اتم و ایزوتوپ کشف کردهاند. آنها همچنین پی بردهاند که اتم ها از دارات کوچک تری مانند کوارکها^۲ تشکیل شدهاند.

با این حال این کشفها در تاریخ پیدایش این فناوری پیچیده زیاد مهم نیست. نقطه شروع و توسعه اولیه فناوری نانو به طور دقیق مشخص نیست. شاید بتوان گفت که اولین نانوتکنولوژیستها شیشه گران قرون وسطایی بودهاند که از قالبهای قدیمی برای شکل دادن شیشههایشان استفاده می کرده اند. البته این شیشه گران نمیدانستند که چرا با اضافه کردن طلا به شیشه، رنگ آن تغییر می کند. در آن زمان برای ساخت شیشه ساختمان کلیساهای قرون وسطایی از ذرات نانومتری طلا استفاده می شده که با این کار شیشههای رنگی بسیار جذابی بدست می آمد. این قبیل شیشهها هم اکنون در بین شیشه های بسیار قدیمی یافت می شوند. رنگ به وجود آمده در این شیشهها بر پایهی این حقیقت استوار است که مواد با ابعاد نانو دارای همان خواص مواد با ابعاد میکرو نمی باشـند. ایرانیان نیز در قرنهای چهارم تا هفتم هجری از نانوذرات نقره و مس برای تزیین سفالهای خود استفاده می کردهاند. نظریه

¹Democritus

²Quarks

³Richard Feynman

بعدها آقای اریک درکسلر^۱ که علاقه زیادی به نظریههای فاینمن داشت، سعی در شکوفایی این فرضیات نمود. اولین مقاله وی در زمینه نانوتکنولوژی در سال ۱۹۸۱ و با موضوع نانو تکنولوژی مولکولی به چاپ رسید[۲]. او اولین کسی بود که در سال ۱۹۹۱ از دانشگاه MIT مدرک دکترای نانوتکنولوژی را دریافت نمود. بعدها کشورهای توسعه یافته، برنامهریزیهای گستردهای را برای فعالیت های تحقیقاتی و صنعتی در زمینه نانوتکنولوژی تدوین نمودند.

۱–۳ اهمیت ابعاد نانو

واژه فناوری نانو اولین بار توسط نوریوتاینگوچی استاد دانشگاه علوم توکیو در سال ۱۹۷۴ بر زبانها جاری شد[۳]. او این واژه را برای توصیف ساخت موادی که ابعاد آنها در حد نانومتر بود، به کار برد. در سال ۱۹۸۶ این واژه توسط اریک درکسلر در کتابی تحت عنوان" موتور آفرینش: آغاز دوران فناوری نانو" بازآفرینی و تعریف مجدد شد[۴]. وی این واژه را به شکل عمیق *تر*ی در رساله دکترای خود مورد بررسی قرار داده و بعدها آن را در کتابی تحت عنوان "نانوسیستمها ماشینهای مولکولی چگونگی ساخت و محاسبات آنها" توسعه داد[۵]. نانوکلمهای یونانی به معنی کوچک است و برای تعیین مقدار یک میلیاردیم یا ^۹-۱۰ یک کمیت استفاده میشود. چون قطر یک اتم در ابعاد نانو است، این اصطلاح برای مطالعه عمومی روی ذرات اتمی و مولکولی به کار برده می شود. نانوتکنولوژی در ترجمه لفظ به لفظ، به معنی تکنولوژی بسیار کوچک میباشد. نانوتکنولوژی، فناوری تغییر در خواص مولکولهای تشکیل دهنده مواد است. بشر سعی دارد تا با استفاده از نانوتکنولوژی خواص مولکولها را تنییر دهد تا وقتی که جسمی از این مولکولها درست شود تمام خواص این مولکولها را در خود داشـته باشـد. نانوتکنولوژی مطالعه ذرات در مقیاس اتمی برای کنترل آنهاسـت. هدف اصـلی اکثر مولکولهای تشکیل دهنده مواد است. بشر سعی دارد تا با استفاده از نانوتکنولوژی خواص مولکولها را تخییر دهد تا وقتی که جسمی از این مولکولها درست شود تمام خواص این مولکولها را در خود

¹ Drexler Eric

نانوتکنولوژی در الکترونیک ، زیست شناسی، ژنتیک، هوانوردی و حتی در مطالعات انرژی به کار برده می شود.

در نانوتکنولوژی اولین اثر کاهش اندازه ذرات، افزایش سطح است. افزایش نسبت سطح به حجم نانوذرات باعث می شود که اتمهای واقع در سطح، نسبت به اتمهای درون حجم، بر خواص فیزیکی ذرات بسیار موثرتر باشند. این ویژگی واکنش پذیری نانوذرات را به شدت افزایش می دهد علاوه براین افزایش سطح ذرات فشار سطحی را تغییر داده ومنجر به تغییر فاصله بین ذرات یا فاصله بین اتمهای ذرات می شود. در نانوتکنولوژی تغییر در فاصله بین اتمهای ذرات و هندسه ذرات، روی خواص الکترونیکی ماده هم تاثیر گذار است. در فصول آتی مواردی از این تغییر خواص ناشی از کاهش اندازه ذرات و تعداد اتمهای سطحی را خواهید دید.

در بسیاری از مواقع ابزارهای آزمایشگاهی برای انجام برخی آزمایشات در مقیاس نانومتر مناسب نیستند و انجام این آزمایشها بسیار گران تمام میشود. در این مواقع از نانوتکنولوژی محاسبهای استفاده میشود. در این حالت از رایانه برای شبیه سازی فرآیندها و واکنشهای اتمی و مولکولها استفاده میشود. این حالت نسبت به دو تکنولوژی گفته شده دارای اهمیت زیادیتری است[۲].

۱–۴– انواع نانوساختارها

نانوساختار به ساختاری گفته می شود که اندازه آن حداقل در یک بعد یک تا صد نانومتر باشد. نانوساختارها میتوانند به صورتهای بدون بعد مانند نقطه کوانتومی^۱، یک بعدی مانند نانوسیمها^۲ یا نانولولهها^۳، دو بعدی مانند نانوصفحات یا نانوروبانها^۴ و سه بعدی حجمی باشد که در شکل زیر به صورت طرحواره نشان داده شدهاند:

- ² Nanowires
- ³ Nanotubes
- ⁴ Nanoribbons

¹ Quantum dot



شکل (۱-۱) طرحواره نانوساختارهای الف)بدون بعد، ب)یک بعدی، ج) دو بعدی د)سه بعدی[۳].

نانولولهها به نانوساختارهایی اطلاق میشود که قطر آنها تا حدود ۱۰۰ نانومتر باشد. صرف نظر از استحکام کششی بالا، نانولولهها خواص الکتریکی مختلفی از خود نشان میدهندکه به ساختار آنها وابسته است.

نانوسیم، یک نانوساختار یک بعدی است و به دلیل اینکه دراین ابعاد اثرات کوانتومی مهم هستند ، این سیمها، سیمهای کوانتومی نیز نامیده میشوند. نانوسیمها برای ساخت مدارات الکتریکی در اندازه ها کوچک استفاده میشوند. نانوسیمها را میتوان در ساخت غشاهای جداسازی گازها و سیستمهای میکروآنالیز، تولید سیستمهای میکروالکترومکانیکی سرامیکی و تجهیزات آشکارسازی امواج رادیویی به کار برد.

مواد نانوبلوری حجمی از بلورهایی ساخته شدهاند که شامل چند صد تا چند هزار اتم بوده که در کنار یکدیگر قرارگرفتهاند. ساختار نانوبلورها به دلیل فشردگی اتمها در کنار یکدیگر کمترین انرژی آزاد سطحی را دارد. وقتی اندازهٔ بلور در ماده به سمت نانومقیاس میرود، نسبت اتمهای موجود بر روی مرزها به تعداد اتمهای کل افزایش مییابد. رفتار اتمهای مرزی کاملاً متفاوت از اتمهای داخلی میباشد و رفتار کل ماده را تحت تاثیر قرار میدهد. غالباً این پدیده در فلزات باعث افزایش استحکام، سختی، مقاومت الکتریکی، ظرفیت حرارتی ویژه، بهبود انبساط حرارتی، خواص مغناطیسی و کاهش رسانایی حرارتی و در سرامیکها باعث افزایش چکشخوری، بهبود خواص مکانیکی و حرارتی می گردد.

یک نانوذره، ذرهای است که ابعاد آن در حدود ۲ تا ۱۰۰ نانومتر باشد. نانوذرات علاوه بر نوع فلزی، عایقها ونیمهرساناها، نانوذرات ترکیبی، نظیر ساختارهای هسته-پوسته را نیز شامل میشود. نانوبلورها و نقاط کوانتومی نیمهرسانا زیرمجموعه نانوذرات هستند. چنین نانوذراتی در زمینههای مختلف الکترونیکی و الکتریکی و بیودارویی به عنوان حامل دارو و عوامل تصویربرداری کاربرد دارند.

نانوصفحات، سطوحی تک لایه یا چند لایه با ضخامت ۱ تا ۱۰۰ نانومتر هستند . روکشهای مبتنی بر نانوذرات خواص مختلفی را از خود بروز میدهند. استحکام و مقاومت سایشی جزء خواصی هستند که بیشترین مزیت را در نانوروکشها داشته و شفافیت نیز در مورد آنها حائز اهمیت است. خصوصا در حالتی که افزایش سختی بدون کدر شدن سطح نیاز باشد. استفاده از روکشها روی سطوح سرامیکی، باعث ضدخش شدن و تمیز شدن راحتتر سطوح مذکورمی گردد.

۱-۵ روشهای ساخت نانوساختارها

در رویکرد بالا به پایین برای تولید محصول، یک مادهی تودهای را شکل دهی و اصلاح می کنند. در حقیقت در این روش، یک مادهی بزرگ را برمی داریم و با کاهش ابعاد و شکل دهی به آن، به یک محصول با ابعاد نانو می رسیم. به عبارت دیگر، اگر اندازه یک مادهی تودهای را به طور متناوب کاهش دهیم تا به یک ماده با ابعاد نانومتری برسیم، از رویکرد بالا به پایین استفاده کرده ایم.در روش های پایین به بالا محصولی از مواد ساده تر به وجود می آید، مانند ساخت یک موتور از قطعات آن. در حقیقت کاری که در اینجا انجام می شود، کنار هم قرار دادن اتمها و مولکول ها (که ابعاد کوچکتر از مقیاس نانو

¹ Core-shell

دارند) برای ساخت یک محصول نانومتری است. معمولاً روشهای پایین به بالا ضایعاتی ندارند، هرچند الزاماً این مسأله صادق نیست.

فصل دوم

معرفی باریم تیتانات

ومروری برکارهای انجام گرفته

۲-۱ مقدمه :

اخیرا مواد چند تابعی که در آنها دو یا چند ویژگی مفید در یک ماده وجود دارد بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. دراین میان نیمه رساناهای مغناطیسی به علت داشتن برهمکنش بین درجات آزادی الکتریکی و مغناطیسی اجازه می دهند که هم بار و هم اسپین در میادین الکتریکی همگن به کار روند [۴]. اما دسته دیگر از مواد هستند که به خاطر داشتن همزمان خواص فرومغناطیسی و فروالکتریکی و یا نظم فروالاستیکی مورد توجه قرار گرفته اند که به آنها مواد چند فرویی گفته می شود. این ترکیبات مورد مطالعه تجربی ونظری قرار گرفته اند که به آنها مواد چند فرویی گفته می شود. این ترکیبات مورد مطالعه تجربی ونظری قرار گرفته وکارهای زیادی در این زمینه انجام شده است. ولی هنوز مکانیزم این خاصیت آنها به خوبی شناخته شده نیست. درسال ۱۹۴۵ با کشف خاصیت فرو الکتریکی در BaTiO مواد جدیدی طراحی شدند تا در کاربردهای صنعتی و تجاری مانند خازن با ثابت دی الکتریک بالا، حافظه های لایه نازک فروالکتریک، سنسورهای پیزوالکتریک، و سوئیچها، مورد استفاده قرار گیرند. باتوجه به خواص قابل توجه این مواد، در این فصل به مرورکارهای انجام شده درباره خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی در هر دو حالت حجمی و نانو لایه BaTiO

ابتدا توضیح مختصری درباره بعضی از مفاهیم که با آن ها در این فصل سرو کار داریم، پرداخته و سپس به معرفی باریم تیتا نات وچگونگی ساختار آن و همچنین مطالعاتی که روی این ساختار به صورت تجربی و تئوری صورت گرفته شده است پرداخته ایم.

۲-۱-۱ فروالکتریک ها

فروالکتریک در سال ۱۹۲۱توسط والاسک کشف شد. تعریف ماده فرو الکتریک این است که از یک فاز دمای بالا که مانند یک دی الکتریک معمولی عمل می کند (وقتی یک میدان الکتریکی اعمالی یک قطبش الکتریکی القا می کند و هنگامی که میدان حذف می شود قطبش به سمت صفر میل می کند که به آن فاز فاز پارا الکتریک می گویند.) به یک فاز دمای پایین که دارای حوزه هایی با قطبش خود به خودی است و می توان با اعمال میدان الکتریکی بیرونی قطبش خالص در جهت دلخواه ایجاد کرد (فاز فرو الکتریک)، گذار می کند. شناخته شده ترین فروالکتریک ها BaTiO₃ یا Pb(ZrTi)O₃ با ساختار بلوری پروسکایت هستند. مواد مغناطیس و مواد فروالکتریک زیادی در بین پروسکایت ها وجود دارد. بسیاری از ویژگی های فرو الکتریک ها شبیه فرومغناطیس ها است. با این تفاوت که به جای مغناطش M قطبش P ، به جای میدان مغناطیسی H میدان الکتریکی E و به جای چگالی شار مغناطیسی B جاب جایی الکتریکی D جایگزین می شود. برای مثال مواد فروالکتریک مانند فرومغناطیس ها دارای حوزه می باشند و قطبش و جابه جایی الکتریکی نسبت به میدان الکتریکی اعمالی رفتار پسیاندی^۱ نشیان می دهد (شکل ۲–۱) در نتیجه آن ها هم کاربردهایی در ذخیره اطلاعات دارند[۷]. E_c وادارندگی الکتریکی و P



شكل (۲-۱): حلقه پسماند الكتريكي[۷].

۲-۱-۲ پروسکایت ها

اولین نمونه از پروسکایتها ترکیبی معدنی با فرمول CaTiO₃ بود که در سال ۱۸۳۱ معرفی گردید و به افتخار زمین شناس روسی کنت لو آلکسویچ پروسکی^۲ ، پروسکایت نامیده شد. هنگامی که ساختار اصلی ترکیبات پروسکایت در سال ۱۹۵۷ کشف و ارائه گردید، هیچکس نمی توانست پیشبینی کند که پروسکایت ها بتوانند دارای چنین محدودهی وسیعی از خواص مغناطیسی، الکتریکی و نوری

'Hysteretic respond

²Count Lev Alekseevich Von Perovski

باشند. تنوع گستردهی پروسکایتها به دلیل پایدار بودن ۹۰ درصد از عناصر فلزی جدول تناوبی در قالب ساختمان اکسیدی پروسکایت میباشد که به این دلیل در بین سایر اکسیدهای فلزی مخلوط منحصر به فردی میباشند.پروسکایتها در واقع گروهی از ترکیبات هم شکل با فرمول ساختاری ABO_r هستند که دارای ساختمان مکعبی میباشند. که درآن A یک کاتیون فلزی دو ظرفیتی یا تک ظرفیتی است وB اتم فلزی از فلزات واسطه سه یا پنج ظرفیتی است[۸-۱۰]. در این ترکیبات A -کاتیون بزرگتر- به صورت دوازده تایی و B -کاتیون کوچکتر- به صورت شش تایی در همسایگی با آنیونهای اکسیژن قرار دارند. هر یک از اتمهای اکسیژن به وسیلهی دو کاتیون در موقعیت B و چهار کاتیون در موقعیت A احاطه شدهاند که در ادامه در ساختار BaTiO₃ نشان داده ایم.



شكل(۲-۲): سلول واحد پروسكايت[۹].

۲-۲-باریم تیتانات

باریم تیتانات دارای ساختار مکعبی و گروه تقارنی Pm-3m است. مواد فروالکتریک دارای این مشخصه هستند که با اعمال میدان الکتریکی خارجی، یک قطبش الکتریکی در آنها ایجاد که با حذف میدان باقی می ماند. اما علاقه به این مواد بیشتر به دلیل وجود همزمان چند خاصیت فرویی از قبیل فروالکتریسته و فرو یا پادفرومغناطیسی است. در این میان فروالکتریکهای با ساختار پروسکایتی مهم ترین نوع فروالکتریکها هستند که از لحاظ نظری و تجربی مورد توجه هستند. در واقع ساختار ایده ال BaTiO₃ به صورت پروسکایت مکعبی است و یون های O در نزدیکترین مراکز وجوه به کاتیون B قرار گرفته است و B معمولا فلز واسطه است [۱۱]. کاتیون A ، باریوم ^۲ Ba با عدد همسایگی ۱۲است. این یون ها یک زیر ساختار مکعبی تشکیل می دهند و در گوشه های شبکه مکعبی قرار گرفته اند. وکاتیون B، تیتانایت ^۲ Ti باعدد همسایگی ۶ در مرکز مکعب است [۱۳]. پیوند بین Ba و TT عمدتا یونی است و TiO کوالانسی می باشد که به صورت باریم تیتانات و اکسید تیتانات معرفی می شود.

Pm3m	گروه فضایی
مكعبى	نوع ساختار
۴/۱۳	ثابت شبکه ([°] A)
٣/۴٩	فاصله اتمی (کاتیون- کاتیون)
٣/٧۵	فاصله اتمی (کاتیون – آنیون)
1880	دمای ذوب(C°)
۲۳۳/۱۹	جرم مولی(g/mol)

جدول(۲-۱) : ویژگی های ساختاری در فاز مکعبی BaTiO₃ [۱۲].

۲-۳ کاربردها

باریم تیتانات هنوز هم کاربرد فراوانی دارد و از نظر شیمیایی پایدار است. حوزه عملکرد دمایی وسیعی دارد و مزیت آن سادگی تکنیک های ساخت آن است. این ماده دارای ثابت دی الکتریک بزرگ است ولی مشکل اصلی استفاده از آن به عنوان یک ماده دی الکتریک، تغییرات ناگهانی ثابت دی الکتریکی آن ماده با دماست. به هر حال به دلیل ثابت دی الکتریک بالا و خواص پیزوالکتریکی و فروالکتریکی آن استفاده فراوانی از جمله در سونار زیر آبی ، مینهای صوتی و خازن های سرامیکی و سایر دستگاه های الکترونیکی دارد[۱۱]. باریم تیتانات در حالت سرامیکی عایق است اما با قطبی کردن آن دارای خاصیت پیزوالکتریک می شود. مطالعات فراوانی درباره این ترکیب صورت گرفته که غالبا به صورت تجربی بوده است [۱۴].

۲-۴- مروری برکارهای انجام شده

كوهن^۱ و همكاران خواص الكترونى تركيب BaTiO₃ را با محاسبات FPLAPW در چارچوب BGGA و ADA بررسى كردند. پروسكايت ايده آل آن داراى يک شبكه مكعبى (فاز پاراالكتريك) است كه اغلب با كاهش دما به فاز فروالكتريك با تقارن كمتر در دماى ١٣٠ درجه سانتى گراد تبديل مى شود [۵۵]. سلول واحد آن مكعبى اتم Ba در مكان (٠،٠٠٠)، اتم Ti در مركز با مختصات (۵/٥،٠/٥٠) و سه اتم اكسيژن در سه مركز وجوه با مختصات (۵/٥،٠/٥٠) و (۵/٥،٠/٥٠) و (۵/٥،٠٠٠) و مع اتم عدى مركز با مختصات (۵/٥،٠/٥٠) و سه اتم اكسيژن در سه مركز وجوه با مختصات (۵/٥،٠/٥٠) و (۵/٥،٠٠٠)، اتم Ti در مركز با مختصات (۵/٥،٠/٥٠) و سه اتم اكسيژن در سه مركز وجوه با مختصات (۵/٥،٠/٥٠) و (۵/٥،٠٠٠) و (۵/٥،٠٠٠) و (۵/٥،٠٠٠). و سه اتم الكسيژن در سه مركز وجوه با مختصات (۵/٥،٠/٥٠) و (۵/٥،٠٠٠) و (۵/٥،٠٠٠) و (۵/٥،٠٠٠). و مع الكسيژن در سه مركز وجوه با مختصات (۵/٥،٠/٥٠) و (۵/٥،٠٠٠) و (۵/٥،٠٠٠). و (۵/٥،٠٠٠) و (۵/٥،٠٠٠) و (۵/٥،٠٠٠). و مع الحي الكرب و مع الخول و مع مندون و مع مختصات (۵/٥،٥٠٠) و (۵/٥،٠٠٠) و (۵/٥،٠٠٠) و (۵/٥،٠٠٠). و مع المازى الكرب و مع المازى الحرفي و مع مختصات (۵/٥،٥٠٠) و (۵/٥،٠٠) و (۵/٥،٠٠٠). و (۵/٥،٠٠) و (۵/٥،٠٠). و مع المازى المازى و مع الماز ماز (۲-٢) نشان داده شده است[۶۲]. آنها درابتدا به بهينه سازى حجم ساختار بلورى و هود آن در شكل (۲-٢) نشان داده شده است [۶۲]. آنها درابتدا به بهينه سازى المازى المازى المازى المازى المازى المازى المازى المازى و مود داردو همچنين اين حال در تقريب BaTiO به مقدار تجربى نزديكتر است. اين حال در تقريب BaTiO به معالبات تئورى وجود داردو همچنين اين حال در تقريب LDA اختلاف قابل ملاحظه اى بين حجم تجربى وتئورى و مود داردو همچنين اين حال در تقريب GGA96 به مقدار تجربى نزديكتر است. عابن شبکه با استفاده از روش Wein2 اين اين مازم GGA با مند که با استفاده از نظريه تابع محاسبات با استفاده از كد محاسباتى ايرا و اين اين مالم FPLAPW به حل معادلات مى پردازد. تقريب چكالى و روش امواج تخت بهبود يافته با پتانسيل كامل FPLAPW به حل معادلات مى پردازد. تقريب خرام GGA و مروش امواج تخت بهبود يافته با پتانسيل كامل FPLAPW به ماست كه ماندان مى با ماندان مى مايلان مى مايلان م

¹ Kohen





شکل (۲-۴): نمودار انرژی برحسب حجم برای ساختار مکعبی BaTiO₃ [۱۵].

آنها دریافتند که نتایج به حجم حساسیت زیادی داشته و خطاهای معمول LDA در حجم ممکن است به خطاهای چشمگیری منجر شود. باگایوکو^۱ و همکارانش پروسکایت باریم تیتانایت را با تقریب GGA مورد مطالعه قرار دادند [۱۶]. که با تنظیم پارامتر K درتقریب GGA می تواند حجم موازنه ای را سازگار با آزمایشات بدست آورد [۱۹–۱۹]. برای این منظور انرژی حالت پایه BaTiO₃ را به ازای حجم های مختلف اطراف حجم تعادلی محاسبه کردند. که در جدول (۲-۲) نشان داده شده است، همانطور که در جدول مشاهده می شود ثابت شبکه ای که با استفاده از روش FP-LAPW و با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA96) به دست آورد به مقدار تجربی نزدیکتر است. نتایج مربوط به مقادیر تجربی و نظری طول پیوند در جدول (۲–۳) ارائه شده است. نتایج این جدول بیانگر آن است که نزدیکترین فاصله بین اتم ها در تمام تقریب ها در حالتی که با استفاده از ثابت شبکه تجربی محاسبه شده اند بدون توجه به نوع تقریب یکسان می باشد و همین موضوع را برای حالتی که با استفاده از ثابت شبکه نظری محاسبه شده اند صادق است یعنی نزدیکترین فاصله بین اتم ها به نوع تقریب اعمالی برای پتانسیل تبادلی -همبستگی وابسته نیست و تنها به ثابت های شبکه بستگی دارد.

	FP-LAPW	FP-LAPW	FP-LAPW	Experiment	Theoretical	Experime
	GGA96	GGA91	LDA	al	LDA	ntal
a(au)	۲/۵	٧/٦١	٧/۴۴	V/DY	۷/۴۵	۷/۵۶
B(Gpa)	۱۸۸/۶۲۲۶	184/8200	140/222.	۱۷۳	۱۹۵	-
K(m ² /N)	۵/۳×۱۰ -۱۴	۵/۴×۱۰ -۱۴	۶/٩×۱۰ -۱۴	۶/۴×۱۰ -۱۴	۶/۵×۱۰ -۱۴	-
E ₀ (Ry)	-18438 /82	-18461 /84	-18619/89	_	_	_

جدول (۲-۲): پارامترهای محاسبه شده در کارهای تئوری وتجربی برای ساختار مکعبی باریم تیتانات[۱۵،۱۶].

¹ Bagayoko
	FP-LAPW	FP-LAPW	FP-LAPW	FP-LAPW	FP-LAPW	FP-LAPW	
	ĻGGA ٩۶	GGA۹۶	GGA٩١	GGA٩١	LDA	LDA	تجربى
	ثابت نظری	باثابت تجربى	باثابت نظرى	باثابت تجربى	باثابت نظری	باثابت تجربى	
Ba-O	۵/۳۰۳۳	۵/۳۵۲۸۰	۵/۳۰۳۳	۵/۳۵۲۸۰	۵/۳۰۳۳	۵/۳۵۲۸۰	0/3041
Ti-O	٣/٧۵	۳/۷۸۵	٣/٧۵	۳/۷۸۵	٣/٧۵	۳/۷۸۵	٣/٧٩١
O-Ti	٣/٧۵	۳/۷۸۵	٣/٧۵	۳/۷۸۵	٣/٧۵	۳/۷۸۵	٣/٧٩١

جدول (۲-۳) : مقایسه نزدیکترین فاصله بین اتم ها (برحسب au) برای باریم تیتانات[۱۵،۱۶].

کوهن و همکارانش ساختار الکترونی ، چگالی حالتهای کلی وجزئی بلور BaTiO₃ با ساختار پروسکایت مکعبی را نیز محاسبه کردند. محاسبات با روش امواج تخت بهبود یافته (FP- LAPW) در چارچوب نظریه تابع چگالی(DFT) با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) میورت گرفته است[۱۶،۱۴]. نمودار چگالی حالات باریم تیتانات حاصل از کار این گروه در شکل های و (۲-۵) و (۲-۶) نشان داده شده است.



شکل (۲-۵) : نمودار چگالی حالت کل برای ساختار مکعبی BaTiO₃]۱۶].



شکل (۲-۶) : چگالی حالت های جزیی برای ساختار حجمی BaTiO₃]۱۴]

بررسی نمودار چگالی حالت باریم تیتانات نشان می دهد که قسمت بالایی نوار ظرفیت (نزدیک تراز فرمی) از حالت های d اتم تیتانیم و p اتم اکسیژن ،تشکیل شده است. حالت d اتم تیتانیم ، سهم عمده را در کمینه نوار رسانش دارد که منجر به تشکیل گاف نواری بین این حالت وحالت p ام اکسیژن می شود.

هم چنین آن ها ساختار نواری BaTiO₃ راباتقریب GGA محاسبه نمودند که در شکل (۲-۷) نشان داده است[۱۶]. ساختار نواریBaTiO₃ در فاز پارا الکتریک با تقریب های مختلف مطالعه شده است که نتایج آن در جدول(۲-۴) نشان داده شده است[۱۷]. تعداد نقاط k برای مش بندی در ناحیه اول بریلوئن ۴۰۰ و پارامتر همگرایی برابر ۷ انتخاب شده است و همگرایی بر مبنای انرژی قرار داده شده است.



شکل (۲-۲): ساختار نواری BaTiO₃ با استفاده از تقریب (GGA) [۱۶].

ساختار نواری محاسبه شده در فاز مکعبی برای BaTiO₃ در شکل (۲-۷) نشان داده شده است. مقیاس انرژی برحسب الکترون – ولت است و مبدا انرژی به طور دلخواه ماکزیمم نوار ظرفیت انتخاب شده است. ترکیب یک نیمهرسانا با گاف مستقیم ۱/۸۵ در نقطه ۲ است که از نواررسانش d فلز واسطه (Ti) جدا می شوند[۱۹،۱۸]. مقدارگاف کوچکتر از گاف نواری تجربی ۳eV برای باریم تیتانات است[۲۲].

کیو-جون^۱ و همکاران نیز در سال ۲۰۱۶ به بررسی خواص ساختاری و الکترونی، چگالی حالت و خواص اپتیکی BaTiO₃ پرداختند[۲۳]. از محاسبات نظریه ابتدایی چگالی کارکردی برای تعیین پایداری نسبی و پارامترهای ساختاری این فاز ها با نتایج نظری و تجربی گزارش شده هماهنگ بودند. در مورد ساختارهای نواری، چگالی حالات و پیوند شیمیایی هشت فاز بحث می کنیم. علاوه بر این توزیع الکترونی BaTiO₃ مکعبی را تحلیل کرده و خواص اپتیکی را بدست آوردند.

¹ Qi-Jun Liu



شکل(۲-۸): ساختارهای بلورین هشت فاز : (الف) pm3m ، (ب) P4mm، (ج) P4mm ، (د) P2mm ، (ه) Amm2، (و) R3m ، (ز) C222 ، (ح) P63/mmc اتم های Ba به رنگ سبز و اتم های O به رنگ قرمز هستند. ساختارهای کریستالی BaTiO3 نظیر P2mm ، P4mm ، P4mm ، P4mm ، P2mn ، Amm2 ، C222 ساختارهای کریستالی دریستالی قاز ناشی انتقالات فاز ناشی داده شدند. انتقالات فاز ناشی P4mm از حرارت نشان داده است که BaTiO₃ سه انتقال فاز را تجربه می کند: از max ma

چهار گوشی در دمای $^\circ C$ ۱۳۰-۱۳۰ ، سپس به Amm2 راست گوشه در دمای $^\circ C$ ۵-۸ و در نهایت به R3m لوزی رخ در دمای $^\circ C$ ۶۶- تا ۹۰- صورت می گیرد.

ساختارهای نواری هشت فاز BaTiO₃ در ناحیه بریلوئن در شکل (۲-۹) به نمایش در آمده و مبتنی بر حجم های بهبود یافته از محاسبات GGA است.



شکل (۲-۹): ساختار های نواری هشت فاز BaTiO3 [۲۴].

داده های نظری برای خصوصیات ساختاری، الکترونی و اپتیکی BaTiO₃ اکثرا به فاز مکعبی اختصاص یافته و خصوصیات دیگر فاز ها به ندرت مورد بررسی قرار گرفته اند. نتایج محاسبه شده در کنار داده های تجربی و تحلیل نظری موجود با استفاده از تابع چگالی DFT صورت گرفته است. همانطور که در جدول (۲-۴) نشان داده شده است مقدار گاف نواری برای هشت فاز BaTiO نشان داده شـده اسـت. برای سـاختار مکعبی باریم تیتانات برابر ۱/۷۷eV و مقدار گاف نواری در تجربه ۳/۲۰eV گزارش شده است.

Space group	Present	Theoretical data	Experimental data
Pm3m	1.770 (R-Γ)	2.1–12.0 with different functionals , 1.63 , 1.92, 1.84, 1.86, 1.76, 3.50, 3.42 (R-Г, LDA, PWGGA, PBE, BLYP, P3PW, B3LYP) , 2.02 (Г-М) , 1.918 (Г-Г) , 1.8–1.95 (Г-Г) , 1.95 , 1.83 (R-Г) , 1.9, 1.9, 4.0 (LDA, PBE, PBEO)	3.20
P63/mmc	1.788 (Г- Г)		
P4/mmm	1.784 (А-Г)	3.53 (Х-Г, B3LYP)	3.10
C2221	2.186 (Γ-Γ)		
P4mm	1.819 (A-T)	2.1-4.26 , 2.20 (T-X) , 2.0, 1.9, 4.1 (LDA, PBE, PBE0)	3.40
Amm2	2.386 (T-Γ)	2.1, 2.5, 4.7 (LDA, PBE, PBEO)	
Pmm2	2.412 (Q-F)		
R3m	2.467 (Z-T)	2.2, 2.7, 4.9 (LDA, PBE, PBEO)	

جدول(۲-۴):گاف نواری محاسبه شده هشت فازBaTiO3در کنارداده های تجربی ونظری موجود[۲۴].

در شـكل (۲–۱۰) چگالی حالت های جزیی نشـان داده شـده اسـت. همانطور كه نشان داده شده نوار ظرفیت نزدیک تراز فرمی از حالات O-2p تشكیل شده كه نشان دهنده ی پیوند زنی با Ti-3d بوده و نشـان دهنده پیوند كووالانسـی بین اتم های O و Ti اسـت. اگرچه نوار رسـانش از حالات Ti-3d با ناشـی می شـود. این پیوند بر طبق نتایج DOS پایدار می باشـد. علاوه براین آن ها تابع دی الكتریک ((0)را نیز محاسـبه نمودند. بخش حقیقی وموهومی تابع دی الكتریک به ترتیب در شـكل (۲–۱۱) نشـان داده شده است. قله در حدود Ver در $(0)_1$ مشخصه گذار از تراز P اتم اكسیژن به تراز نشـان داده شده است. قله در حدود Ti-3 می دهد[۲۱].



شکل (۲-۱۰): چگالی حالت های جزیی هشت فازBaTiO₃ [۳۳].

قله های بعدی نشانه گذارهای ناشی از فرکانس های بالاتر می باشند. ترازهای انرژی در این محدوده، رسانندگی اپتیکی بسیار ضعیفی دارند. رسانندگی اپتیکی با نمودار تابع دی الکتریک نسبت عکس دارد. شکل ها نشان می دهد در جایی که نمودار دارای قله است بدان معنا است که انرژی ترازها مانع عبور امواج الکترومغناطیسی و در عوض باعث جذب آن می شوند و به فوتون تبدیل می شوند.



شکل(۲–۱۱) : توابع دی الکتریک (ω) هشت فاز $BaTiO_3$ ، (الف) بخش حقیقی (ب) بخش موهومی [۲۳].

فوتون هایی که دارای انرژی برابر گاف ماده باشند جذب می شوند و ماده در آن به صورت کدر دیده می شوند و ماده در آن به صورت کدر دیده می شود. قسمت موهومی تابع دی الکتریک قله بزرگی را ۴eV نشان می دهد که سازگار خوبی با داده های تجربی در حدود ۴/۳eV دارد[۲۲]. پس می توان نتیجه گرفت که روش FP-LAPW



شکل (۲–۱۲): نمودار ضریب شکست $n(\omega)$ هشت فاز BaTiO₃ [۲۳].

نمودارضریب شکست (۵٫ هشت فاز BaTiO₃ در شکل (است. ضریب شکست ثابت (۱٫۵ عبارتند . از ۲/۱۴۴, ۲/۱۴۴, ۲/۱۴۲, ۲/۱۴۲, ۲/۱۴۴, ۲/۱۴۴ و Amm2 و Amm2 Amm2 می باشد. R3m، P63/mmc، P4/mmm، P4mm P2mm،C222

۲-۵ نانولایه باریم تیتانات



شکل (۲-۱۳) : مدل شبیه سازی با ابعاد کم نانو صفحه BaTiO۳[۲۳].

. مقدار ثابت شـبکه براسـاس این مطالعات[°] a=b= ۳/۹۷۰ A و[°] c=۴/۰۶۶A می باشد. در واقع این گروه نمودار چگالی حالت را برای این ساختار رسم کردند که درشکل (۲-۱۴) مشاهده می شود. مقدار گاف نواری که گزارش کردند در حدود ۲eV می باشد.



شکل (۲-۱۴) : نمودار چگالی حالت کل برای نانو صفحه BaTiO۳[۲۳].

فصل سوم

نظریه تابعی چگالی

۳–۱ مقدمه

در این فصل به بررسی روشهای مختلف محاسبه طیف انرژی می پردازیم، بنابراین مناسب است که ابتدا کمی در مورد نوارهای انرژی صحبت کنیم. در ابتدا به چگونگی ایجاد نوارهای انرژی می پردازیم و سپس به مدلها و روشهای مختلف برای به دست آوردن این نوارها را خواهیم پرداخت. در ادامه این فصل به بررسی کامل نظریه تابعی چگالی که محاسبات در این پایاننامه براساس آن انجام شده است می پردازیم.

۳-۲ نوارهای انرژی

برای درک بهتر و ساده تر نحوه ایجاد نوارهای انرژی از تقریب الکترون مستقل استفاده می کنیم. در این تقریب رفتار الکترون در یک جامد بلوری توسط معادلهی شرودینگر زیر بررسی می شود [۲۶،۲۵]؛

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\left(\vec{r}\right)\right]\psi\left(\vec{r}\right) = E\psi\left(\vec{r}\right) \tag{1-7}$$

که در آن $V(\vec{r})$ پتانسیل بلور است که توسط الکترونها احساس می شود که هم شامل برهم کنش الکترون با تمام اتمها و هم شامل برهم کنش بین الکترونها است. $E = (\vec{r}) \psi(\vec{r})$ به ترتیب ویژه مقدار و ویژه مقدار و ویژه مام اتمها و هم شامل برهم کنش بین الکترونها است. $E = (\vec{r}) \psi(\vec{r})$ به ترتیب ویژه مقدار و الکترون با تمام اتمها و هم شامل برهم کنش بین الکترونها است. $E = (\vec{r}) \psi(\vec{r})$

$$V\left(\vec{r}+\vec{R}\right)=V\left(\vec{r}\right) \tag{(Y-Y)}$$

که درآن $ar{R}$ بردار شبکه است. طبق قضیه بلاخ^۱ حل معادله شرودینگر برای یک پتانسیل تناوبی باید به صورت تابع موج بلاخ زیر باشد:

¹ The Balkh theorem

$$\psi_{\vec{k}}\left(\vec{r}\right) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}}\left(\vec{r}\right) \tag{(47)}$$

این تابع موج یک اوربیتال بلوری است و در اطراف اتم خاصی جایگزیده نیست، بنابراین الکترون متعلق به کل بلور است. تابع $(\vec{r})_{k}$ همان خاصیت تقارن انتقالی شبکه را داراست. اگر الکترون کاملاً آزاد بود، $u_{k}(\vec{r})$ به کل بلور است. تابع موج آن به صورت موج تخت باقی میماند (یعنی همان قسمت نمایی رابطه (۳–۳)، اما وجود $(\vec{r})_{k}$ تابع موج آن به صورت موج تخت باقی میماند (یعنی همان قسمت نمایی رابطه (۳–۳)، اما وجود $(\vec{r})_{k}$ تابع موج آن به صورت موج تخت باقی میماند (یعنی همان قسمت نمایی رابطه (۳–۳)، اما وجود $(\vec{r})_{k}$ تابع موج آن به صورت موج تخت باقی میماند (یعنی همان قسمت نمایی رابطه (۳–۳)، اما وجود $(\vec{r})_{k}$ تابع موج آن به صورت موج تخت باقی میماند (یعنی همان قسمت نمایی رابطه (۳–۳)، اما وجود $(\vec{r})_{k}$ تابع موج آن به صورت موج تخت باقی میماند (یعنی همان قسمت نمایی رابطه (\vec{r})، اما وجود $(\vec{r})_{k}$ تابع موج آن به صورت موج تخت باقی میماند (یعنی همان قسمت نمایی رابطه (\vec{r})، اما وجود $(\vec{r})_{k}$ منهان میدهد که الکترون طبق نظریه دوبروی المان میدهد که الکترون آزاد نیست و با شبکه اندر کنش دارد. از طرفی الکترون طبق نظریه دوبروی ماند المان می دهد که الکترون آزاد نیست و با شبکه اندر کنش دارد. از طرفی الکترون طبق نظریه دوبروی آ

با جایگذاری رابطه (۳-۳) در رابطه (۳-۱) و حذف تابع نمایی از طرفین رابطه داریم:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla + i\vec{k}\right)^2 + V(\vec{r})\right]u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E u_{\vec{k}}(\vec{r}) \qquad (\mathbf{\hat{r}} - \mathbf{\hat{r}})$$

که در واقع معادله موج برای
$$(\vec{r}) = u_{\vec{k}} (\vec{r})$$
 است و شبیه معادله شرودینگر بوده و می توان آن را به طور مشابه
حل کرد. مطابق رابطه بالا هم ویژه تابع و هم ویژه مقدار به \vec{k} بستگی دارند. به ازای هر \vec{k} چندین جواب
برای این معادله به دست می آید که انرژی های گسسته $E_{2,\vec{k}}, E_{1,\vec{k}}$ را تشکیل می دهند. از آن جا که
این انرژی ها به \vec{k} وابسته هستند با تغییر \vec{k} به طور پیوسته تغییر می کنند شکل (۳–۱) :

در شکل (۳–۱) مجموعهای از ترازها، یک نوار انرژی را تشکیل میدهند. انرژی ویژه مقدار به صورت $E_{n,\bar{k}}$ نوشته می شود که اندیس n ضریب نواری نامیده می شود و نماینده نوار nام است. تعداد نوارها معمولاً زیاد است اما فقط پائین ترین نوارها توسط الکترونها اشغال می شود. هر نوار یک ناحیه ی انرژی معمولاً زیاد است می کند که چون در فضای \bar{k} رسم می شود از پائین ترین تا بالاترین مقادیر را در بر می گیرد.

¹ Doubtory Theory



شکل (۳-۱): گافها و نوارهای انرژی

بازههایی از انرژی که نوارهای انرژی را از هم جدا کردهاندگافهای انرژی^۱ نامیده می شوند که نواحی انرژی ممنوعهای هستند که نمی توانند توسط الکترونها اشغال شوند.

۳-۲-۱ مدل الکترون آزاد^۲

این مدل بیش تر در مورد فلزات صحیح است که دارای الکترون رسانشی هستند [۲۷]. در این مدل فرض می شود الکترونهایی که در رسانش شرکت دارند کاملاً آزاد هستند و فقط یک پتانسیل در سطح نمونه بر آنها اعمال می گردد که در شکل زیر نشان داده شده است:



شكل (٣-٢): پتانسيل در مدل الكترون آزاد [٢٧].

¹ Bandgaps

² Free electron model

اثر این پتانسیل این است که الکترونها را داخل نمونه محبوس می کند. همچنین فرض می شود الکترون -ها هیچ برخوردی (جز برخورد با سطح نمونه و بازتاب از آن) را ندارند که این فرض شبیه رفتار یک گاز ایده آل محبوس است و به همین علت این مدل را الکترون آزاد می گویند. درست است که این مدل کاملاً با واقعیت سیستمها متفاوت است اما به دو علت زیر موفقیتهای زیادی را در توصیف ویژگیهای فلزات داشته است.

۳-۲-۲ مدل الكترون تقريباً آزاد' (NFE)

در این مدل پتانسیل ناشی از مغزهای یونی نیز در نظر گرفته می شود اما فرض می شود پتانسیل بلور آن قدر ضعیف است که عملاً الکترون ها همچون یک ذره آزاد عمل می کنند. وقتی پتانسیل ضعیف باشد می توان اثر آن را به عنوان یک اختلال در نظر گرفت چون لازمه ی استفاده از نظریه اختلال ضعیف بودن پتانسیل اختلالی است.

$^{ m au}$ مدل بستگی قوی $^{ m au}$

در این مدل فرض بر این است که پتانسیل بلور قوی باشد. در نتیجه وقتی یک الکترون در خلال حرکتش در درون شبکه توسط یک یون به دام میافتد و قبل از آن که به یون دیگری تونل بزند مدت زیادی در اطراف یون اول باقی میماند. در زمانی که الکترون در دام یک یون است عمدتاً در اطراف آن یون منفرد دور میزند، یعنی تابع حالت آن اساساً مربوط به یک اوربیتال اتمی است و از اتمهای دیگر متأثر نیست. این مدل بیشتر در مورد فلزات واسطه که دارای تراز ۳۵ هستند به کار میرود، چون در این فلزات اوربیتالهای یک اتم فقط مقدار کمی از اتمهای دیگر متأثر میشوند.

¹ Nearly-Free-Electron Model(NFE)

² Tight-bonding model

۳-۲-۴ روش یاختهای ۱

قدیمی ترین روشی است که برای محاسبات نواری مورد استفاده قرار گرفته است. این روش در سال ۱۹۳۲ توسط ویگنر^۲ و سایتس^۳ معرفی شد. در این روش بلور به یاختههای واحد تقسیم می شود و هر اتم در وسط یاخته خود قرار می گیرد. این یاخته را یاخته ویگنر-سایتس می نامند که با رسم صفحات عمود منصف خطوطی که یک اتم را به همسایگانش وصل می کند و با در نظر گرفتن حجم محصور بین این صفحات ساخته می شود [۲۸–۳۰]. الکترون درون یک یاخته خاص فقط از پتانسیل یون درون آن تأثیر می پذیرد چون تأثیر پتانسیل یونهای سایر یاخته ها، به علت پوششی که الکترونهای رسانشی آنها ایجاد می کنند قابل چشم پوشی است. بنابراین معادله شرودینگر را در یک یاخته حل می کنند و شرط تناوبی بودن تابع موج را بر شکل یاخته اعمال می کنند.

با حل معادله شرودینگر تابع موجی که به دست میآید در مغز یونی نوسان می کند ولی در خارج از آن مقدار ثابتی را به خود می گیرد. بنابراین تابع موج در اغلب قسمتهای یاخته و یا به عبارت بهتر در اغلب نقاط بلور مانند یک موج تخت رفتار می کند، که این رفتار نشان دهنده وجود یک پتانسیل ثابت در اغلب نقاط بلور است و تنها در خود مغزهای یونی پتانسیل قابل ملاحظهای بر الکترون اعمال می گردد. این نتیجه به خوبی نشان می دهد که چرا مثلاً در سدیم می توان الکترونهای رسانشی را الکترونهای آزادی با تابع موج تخت در نظر گرفت. از نظر ریاضی این مطلب، نتیجه ای از اعمال شرط تناوبی بودن تابع موج در یاخته است. روش یاخته ای علی رغم مفید بودن آن بیش از حد ساده است و در حال حاضر از آن استفاده نمی شود. یکی از اشکالات عمده آن این است که وقتی برای حل معادله شرودینگر یاختهی ویگنر-سایتس را با یک کره جایگزین می کنیم ساختار بلور را کاملاً نادیده می گیریم.

¹ The Cellular Methed

² Wigner

³ Seitz

APW) روش موج تخت گسترش یافته (APW)

این روش از نتایج روش یاختهای استفاده می کند ولی به گونهای فرمول بندی شده که از نارسایی های آن اجتناب شود. از آن جایی که در اغلب فضای باز بین مغزهای یونی پتانسیل مؤثر بلور ثابت است، روش APW با فرض وجود چنین پتانسیلی شروع می شود. این پتانسیل را پتانسیل موفین-تین^۲ می-نامند که پتانسیل یک یون آزاد در مغز یونی است. این پتانسیل در خارج از مغز یونی صفر است. بنابراین تابع موج برای بردار موج \vec{k} را می توان به صورت زیر در نظر گرفت:

$$w_{k} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}.\vec{r}} & r > r_{s} \\ \text{Atomic Fuction} & r < r_{s} \end{cases}$$
 (2 - 7)

که r_s شعاع مغز یونی است. همان گونه که مشاهده می شود تابع موج در خارج از مغز یونی یک موج تخت است چون در آن ناحیه پتانسیل ثابت است. در داخل مغز یونی تابع موج یک تابع شبه اتمی است که از حل معادله شرودینگر برای اتم آزاد به دست می آید. این تابع اتمی به گونه ای انتخاب می-شود که در سطح کره ای که مغز یونی را تشکیل می دهد به طور پیوسته به موج تخت تبدیل شود که در این روش به عنوان شرط مرزی اعمال می گردد. تابع w_k شکل بلاخ را ندارد ولی با در نظر گرفتن ترکیب خطی زیر این کمبود را جبران می کنند:

$$\Psi_{k} = \sum_{G} a_{\vec{k}+\vec{G}} w_{\vec{k}+\vec{G}}$$
 (۶–۳)
جمع روی تمام بردارهای شبکهی وارون است و ضریب $a_{\vec{k}+\vec{G}}$ توسط این شرط که باید Ψ_{k} به گونهای
باشد که انرژی کمینه شود تعیین می گردد. این روش برای محاسبه ساختار نواری بسیار مورد استفاده
قرار می گیرد. ما نیز در انجام محاسبات خود در این پایان نامه از این روش بهره جستهایم، به همین
خاطر در پایان این بخش بار دیگر آن را به طور کامل مورد بررسی قرار دادهایم.

¹ Augmented Plane Wave

² Muffin-tin

روش APW توسط اسلیتر ^۱ در سال ۱۹۳۷ پیشنهاد شد [۳۰–۳۲]. در این روش از امواج تخت به عنوان مجموعه پایه استفاده می شود. همانطور که می دانیم در ناحیه دور از هسته، الکترون ها کم و بیش آزادند و الکترون های آزاد به وسیله امواج تخت توصیف می شوند. امواج تخت نیز ویژه توابع هامیلتونی با پتانسیل صفر می باشند. با این توصیف اطراف هر اتم یک کره در نظر می گیریم. این کره، کره موفین-تین^۲ نام دارد. به این وسیله فضا به دو ناحیه تقسیم می شود. همان طور که در شکل ۳–۳ ملاحظه می شود قسمتی که توسط کرات موفین-تین اشغال شده است، ناحیه موفین-تین نامیده می شود که در شکل با S_{α} مشخص شده است، فضای باقیمانده خارج این کره ها به ناحیه درون شبکهای معروف است که در شکل با I نشان داده شده است.



شکل (۳-۳): تقسیم فضای درون یاخته به کرههای موفین-تین و فضای خارج از آنها

در این روش پایهها به صورت زیر تعریف میشوند:

$$\phi\left(\vec{k}_{n},\vec{r}\right) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left(i\vec{k}_{n},\vec{r}\right) & \vec{r} \in I \\ \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} A_{lm}\left(\vec{k}_{n}\right) u_{l}\left(\vec{r},E\right) Y_{lm}\left(\vec{r}\right) & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases}$$

$$(\forall -\forall)$$

که V حجم یاخته بسیط است و $\vec{k_n}$ برداری در کل فضای وارون است و محدود به ناحیه اول بریلوئن نمی شود یعنی:

¹ Slater

² Muffin tin sphere

$$\vec{k}_n = k + \vec{g}_n$$
 (۸-۳)
که \vec{g}_n بردار شبکه وارون و \vec{k} برداری در منطقه اول بریلوئن است و (R, E) جواب شعاعی
شرودینگر به ازای انرژی E در پتانسیل کروی داخل کره موفین-تین است. بنابراین توابع موج در
رابطه کوهن – شم را بر حسب این توابع پایه دوگانه بسط میدهیم یعنی :

$$\psi_k\left(\vec{r}\right) = \sum_{\vec{k}_n = |k|}^{\vec{k}_n = \max} c\left(\vec{k}_n\right) \phi\left(\vec{k}_n, \vec{r}\right) \tag{9-1}$$

برای به دست آوردن ضرایب $cig(ec{k}_nig)$ باید از روش وردشی استفاده نمود:

$$\left\langle E\right\rangle = \frac{\left\langle \psi \left| H \right| \psi \right\rangle}{\left\langle \psi \left| \psi \right\rangle} \tag{1.57}$$

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c\left(\vec{k}_n\right)} = 0 \tag{11-7}$$

توابع موج در مرز کره موفین-تین باید پیوسته باشند پس برای به دست آوردن ضرایب بسط می توان تابع موج تخت را برحسب هارمونیکهای کروی و توابع بسل بسط داد.

$$\exp(i\vec{k}_{n},\vec{r}) = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} i^{l} j_{l}(k_{n}r) Y_{lm}^{*}(k_{n}) Y_{lm}(\vec{r})$$
(1Y-Y)

$$A_{lm}(k_{n}) = \frac{4\pi i^{l} j_{l}(k_{n}R) Y_{lm}^{*}(k_{n})}{u_{l}(R,E)}$$
(1)\mathbf{v} - \mathbf{v})

با اعمال این شرایط مقدار A بدست می آید ولی هنوز مقدار E نامعین است. در حالت کلی تعداد جملات رابطه فوق نامحدود است و این مسئله باعث می گردد تا تعداد محدودی ضریب A برای شرط مرزی داشته باشیم. به عبارتی ما مجبوریم که فقط یک مقدار مشخصی را برای K_{max} بپذیریم و به نوعی محدودیت را بر توابع اعمال کنیم. این محدودیت برای توابع ناحیه I به صورت مقدار معینی برای همخص می گردد. در حالت کلی میان کوچکترین شعاع کره موفین-تین و K_{max} ارتباطی به صورت زیر وجود دارد:

$$R \times K_{\text{max}} = l_{\text{max}}$$

در روش APW با دو چالش مواجه هستیم یکی اینکه تابع شعاعی (R, E) به ازای برخی انرژیها روی مرز کره موفین-تین صفر شده لذا A_{lm} مبهم خواهد شد و جواب مجانبی خواهیم داشت. دوم اینکه چون انرژی در (R, E) باید همان ویژه مقدار کوهن-شم باشد لذا جملات در دترمینان تشکیل معادلاتی غیرخطی را میدهند. بنابراین با یک بار قطری کردن دترمینان به جواب نخواهد رسید و محاسبات باید به ازای K های مجاز و در هر یک از نوارها تکرار گردد. پس در نهایت حجم محاسبات بالا رفته و زمان زیادی صرف خواهد شد.

۳-۲-۶ روش شبه پتانسیل

در این روش نیز مانند روش موج تخت گسترش یافته به دنبال تابع موجی هستیم که در داخل مغز یونی سریعاً نوسان کند ولی در سایر نقاط سلول ویگنر-سایتس به صورت موج تخت باشد. در روش شبه پتانسیل این تابع موج به صورت زیر است:

$$w_k = \phi_k - \sum_i a_i v_i \tag{10-T}$$

که ϕ_k یک موج تخت و v_i یک تابع اتمی است و جمع روی i یعنی جمع روی همه لایههای اتمی که الکترون مدهاند. تابع ϕ_k عمود بر تابع v_i انتخاب می شود تا اطمینان حاصل کنیم که الکترون اوربیتالی را پر می کند که قبلاً پر نشده است و در نتیجه اصل طرد پائولی^۲ رعایت می شود.

اگر w_k را در معادله شرودینگر جایگزین کنیم داریم:

¹ Pseudo-potential method

¹ Pauli's exclusion principle

$$\begin{bmatrix} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \end{bmatrix} w_{\vec{k}} = E(\vec{k}) w_{\vec{k}}$$

$$\begin{bmatrix} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V' \end{bmatrix} \phi_{\vec{k}} = E(\vec{k}) \phi_{\vec{k}}$$

$$\longrightarrow V' = V - \sum_i b_i \langle v_i | V | v_i \rangle$$
(19-7)

در رابطه بالا پتانسیل مؤثر با V بیان میشود و V که از V کوچک تر است، شبه پتانسیل نام دارد. این رابطه نشان میدهد که پتانسیل مؤثر توسط توابع اتمی حذف میشود و شبه پتانسیل ضعیف تر V باقی میماند و الکترونهای رسانشی آزادی بیش تری مییابند. حالا می توان درک کرد چرا مدل الکترون آزاد برای سدیم تا حد زیادی جواب گو است. این روش برای محاسبه ساختار نواری بسیاری از فلزات و نیمهرساناها به کار می رود [۳۵،۳۴].

۳−۳ نظریه تابعی چگالی^۱(DFT)

نظریه تابعی چگالی یک روش یا مدل مکانیک کوانتومی است که در فیزیک و شیمی برای بررسی ساختار الکترونی (به طور کلی حالت پایه) سیستمهای بسذرهای به ویژه اتمها ، مولکولها و یا فازهای چگالیده به کار میرود. چون در این نظریه ویژگیهای سیستم بسالکترونی با استفاده از توابعی که وابستگی فضایی به چگالی الکترون دارند تعیین می گردد، به آن نظریه تابعی چگالی گفته میشود. این نظریه مشهورترین و روانترین روش موجود در فیزیک ماده چگال ، فیزیک محاسباتی و شیمی محاسباتی است . DFT در سال ۱۹۷۰ به خاطر کاربردش در فیزیک حالت جامد خیلی مشهور شد ، اگرچه تا سال ۱۹۹۰ دقت کافی را برای محاسبات شیمی کوانتومی را پیدا نکرد، یعنی تا زمانی که تقریبهای موجود در آن به قدر کافی برای ارائه مدل بهتر برهم کنشهای همبسته و تبادلی⁷ اصلاح نشده بودند. در بسیاری از موارد نتایج محاسبات TPT برای سیستمهای حالت جامد با دادههای

² Functional density theory

² Exchange and correlation interactions

برهم کنشهای درون مولکولی به وسیله نظریه تابعی چگالی به ویژه برای نیروهای واندروالس^۱ (مسأله پراکندگی) ، انتقال بار، حالتهای انتقالی، سطوح انرژی پتانسیل کروی و دیگر سیستمهای شدیداً همبسته و در محاسبه گاف نواری در نیمهرساناها وجود دارد . توسعه روشهای DFT جدید برای غلبه بر این مشکلات (با استفاده از تبدیلات تابعی یا در بر گرفتن جملات اضافی) یک موضوع مطالعاتی در این عصر است.

اگرچه ریشـههای ادراکی نظریه تابعی چگالی در مدل توماس- فرمی^۲ (T-F) قرار دارد اما پایهی ثابت نظری آن براساس نظریات هوهنبرگ و کوهن^۳ (H-K) استوار است[۳۶]. نظریههای اصلی هوهنبرگ-کوهن فقط روی حالتهای پایه غیرتبهگن در غیاب میدان مغناطیسـی کاربرد دارند، اگرچه این دو نظریه برای شامل شدن این موارد نیز تعمیم داده شدهاند[۲۷–۴۰]. ابتدا به سراغ مدل توماس-فرمی میرویم و در آنجا به این نتیجه میرسیم که میتوان انرژی سیستم بسذرهای را بر حسب توابعی که وابسـته به چگالی الکترون هسـتند نوشـت که ایده اولیه برای شـروع TFT است. در ادامه به معرفی نظریات مختلف مرتبط با DFT میپردازیم و در انتها معادله شـرودینگر بسذرهای را با استفاده از این نظریات و تقریبها حل میکنیم[۴۱].

۳-۳-۱ مدل توماس-فرم

پیشنیاز نظریه تابعی چگالی مدل توماس-فرمی است که در سال ۱۹۲۷توسط توماس^۴ و فرمی^۵مطرح شد[۴۳-۴۳] و یک نظریه مکانیک کوانتومی است و برای ساختار الکترونی سیستم بسذرهای نیمه-کلاسیکی، اندکی بعد از معرفی معادله شرودینگر گسترش یافت. آنها چگالی الکترونی را به جای تابع موج دستگاه بسالکترونی به عنوان متغیر اساسی مسئله به کار بردند. مزیت این کار در آن است که

² The forces of van der Waals

² Thomas-Fermi model

³ Hohenberg-Kohn theorems

⁴ Liewellyn Thomas

⁵ Enrico Fermi

چگالی الکترونی بر خلاف تابع موج دستگاه بس الکترونی کمیتی قابل اندازه گیری است، از طرفی چگالی الکترونی فقط تابع یک متغیر فضایی است و در حالی که تابع موج به تعداد زیادی متغیرهای فضایی و اسپینی وابسته است. انرژی تابعی از چگالی الکترون است:

$$E = T + U_{eN} + U_{ee}$$

$$= C_F \int [n(\vec{r})]^{5/3} d^3r + \int n(\vec{r}) V_N(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}'$$
(1V - **v**)

رابطه فوق، رابطه تابعی انرژی توماس–فرمی نام دارد. حال با استفاده از اصل وردش^۱ و روش ضرایب نامعین لاگرانژ^۲ و تحت قید ثابت بودن تعداد ذرات این انرژی را کمینه می سازند تا به حالت پایه دست یابند. صحت معادلات توماس–فرمی مشروط است چون هم تابع انرژی جنبشی نتیجه شده، به این علت که تعداد الکترونها در المانها یکسان فرض شده یعنی توزیع الکترونی یکنواخت است، تقریبی است و هم این روش تلاش نکرده انرژی تبادلی^۳ یک اتم را به عنوان یک نتیجه اصل پائولی بیان کند.

H-K) نظریات هوهنبرگ-کوهن[†] (H-K)

 $v_2(\vec{r})$ الف) اگر دو سیستم الکترونی داشته باشیم که یکی در پتانسیل $v_1(\vec{r})$ و دیگری در پتانسیل $v_2(\vec{r})$ باشند و دارای چگالی حالت پایه مشابه $n(\vec{r})$ باشند آن گاه لزوماً داریم:

$$v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r}) = const \tag{1A-W}$$

نتیجه اینکه چگالی حالت پایه به صورت یکتا، پتانسیل و دیگر ویژگیهای سیستم بسذرهای را تعیین میکند. تابع هوهنبرگ-کوهن به صورت F[n] = T[n] + U[n] تعریف میشود که یک تابع عمومی چگالی است نه یک تابع وابسته به پتانسیل خارجی. نظریه اول نشان میدهد که ویژگیهای حالت

³ Lagrange coefficients

⁴ Indeterminate Lagrange

⁵ Exchange energy

⁴ Hohenberg–Kohn

پایه یک سیستم بس الکترونی به وسیله یک چگالی الکترونی تعیین می گردد که فقط به مختصات سه بعدی فضا وابسته است . این بیان، پایهای را برای کاهش مسألهی بس ذرهای *N* الکترونی با *3N مختصات* فضایی به مسألهای با سه مختصهی فضایی با استفاده از توابع چگالی الکترونی بنا می کند. این قضیه می تواند برای ایجاد نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان ⁽ (TDDFT) که حالتهای برانگیخته را توصیف می کند گسترش داده شود .

ب) برای هر عدد صحیح مثبت N (تعداد الکترونها) و پتانسیل $V(ec{r})$ داریم:

$$E_{(v,N)}[n] = F[n] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d^3r$$
 (19-7)

که درآن [n] تابع هوهنبرگ-کوهن است. مقدار کمینه رابطه بالا چگالی حالت پایه را برای الکترون واقع در پتانسیل میدهد. سپس کمینه مقدار $[n]_{(v,N)}$ ، انرژی حالت پایه این سیستم را میدهد. یعنی نظریه دوم (H-K) یک تابع انرژی را برای سیستم معرفی و ثابت میکند که حالت پایه چگالی الکترونی این تابع انرژی را مینیمم میکند .

۳-۳-۳ نظریه تابعی چگالی کوهن – شم^۲ (KSDFT)

در چارچوب نظریه تابعی چگالی کوهن –شم که توسط کوهن^۳ و شم^۶ در سال ۱۹۶۵ ارائه شد، مسأله سخت برهم کنش الکترونها در سیستم بسذرهای واقع یک پتانسیل خارجی پایا، به مسأله سرراست حرکت الکترونهای غیربرهم کنشی واقع در یک پتانسیل مؤثر کاهش مییابد. پتانسیل مؤثر شامل اثر یک پتانسیل خارجی (برهم کنشهای همبستگی) و اثر برهم کنشهای کولنی بین الکترونها (یعنی برهم کنشهای تبادلی) می شود . مدلسازی دو برهم کنش تبادلی و همبسته سبب ایجاد مشکل و

¹ Time-dependent density functional theory

² Kohn–Sham DFT

³ Walter Kohn

⁴ Lu Jeu Sham

سختی در KSDFT میشود . تقریب آسانتر تقریب چگالی موضعی^۱ (LDA) است که بر پایه انرژی تبادلی دقیق برای یک گاز الکترونی یکنواخت است و به وسیله مدل توماس-فرمی بیان میشود. حال که نظریههای مختلف تعریف و بیان شد به سراغ هدف اصلی خود یعنی حل معادله شرودینگر می-رویم[۴۲].

۳-۳-۴ حل معادله شرودینگر

اتمها ، مولکولها ،خوشهها یا جامدات سیستمهایی هستند که بر حسب برهم کنش بین الکترونها و هستهها نوشته می شوند. برای این سیستمهای بس ذرهای که شامل الکترونها با مختصات \overline{r}_i و ممنتوم هستهها نوشته می شوند. برای این سیستمهای بس ذرهای که شامل الکترونها با مختصات \overline{r}_i و ممنتوم \overline{P}_i و بار e - e و هسته با مختصات \overline{R}_i و ممنتوم \overline{P}_i و بار $z_I e$ هستند و با نیروی کولنی برهم کنش متقابل دارند، هامیلتونین غیرنسبیتی به صورت زیر است:

$$H_{tot} = \sum_{i} \frac{P_{i}^{2}}{2m_{i}} + \sum_{I} \frac{P_{I}^{2}}{2M_{I}} + \sum_{i} V_{nucl}(\vec{r}_{i}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^{2}}{\left|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}\right|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{z_{I} z_{J} e^{2}}{\left|\vec{R}_{I} - \vec{R}_{J}\right|}$$
(Y - Y)

که درآن

$$V_{nucl}\left(\vec{r}\right) = -\sum_{I} \frac{z_{I} e^{2}}{\left|\vec{r} - \vec{R}_{I}\right|} \tag{1-7}$$

است. در رابطه (۳–۲۱) جمله اول نشاندهنده انرژی جنبشی الکترونها، جمله دوم انرژی جنبشی هستهها، جمله سوم انرژی پتانسیل برهم کنش بین هستهها و الکترونها، جمله چهارم انرژی پتانسیل دافعه هسته-مله سوم انرژی پتانسیل دافعه مسته-هسته می باشد. همان طور که دافعه بین الکترون-الکترون و جمله پنجم انرژی پتانسیل دافعه هسته-هسته می باشد. همان طور که دیده می شود جملات خود-برهم کنشی با قرار دادن $J \neq j, I \neq J$ حذف شدهاند. همچنین اسپین و ممان مغناطیسی ذرات را در نظر نگرفته ایم.

¹ local-density approximation

حل معادله بسالکترونی به علت برهمکنش الکترون-الکترون مشکل است و بایستی ابتدا آن را به یک دسته معادلات تکذره تبدیل کرد. دو روش برای تبدیل معادله بسالکترونی به معادلات تک ذره وجود دارد. در روش اول متغیر اساسی تابع موج است و تقریبهایی نظیر هارتری^۱ و هارتری-فوک^۲ بر این اساس استوارند. در روش دوم متغیر اساسی چگالی ابر الکترونی است، نظیر روشهای توماس-فرمی و نظریهی تابعی چگالی که فرمولبندی کوهن-شم براساس آن میباشد. مزیت روش دوم اینست که:

الف) چگالی ابر الکترونی را در آزمایشگاه میتوان تعیین کرد در صورتی که تابع موج قابل تعیین نیست. ب) چگالی فقط تابعی از یک متغیر (\vec{r}) است در حالی که تابع موج تابعی از N متغیر $(\vec{r_1}, \vec{r_2}, ..., \vec{r_N})$ است. در ادامه به توضیح این تقاریب خواهیم پرداخت.

۳-۳-۵ تقریب بورن – اپنهایمر ۳

اولین و روشن ترین نکته در هامیلتونین رابطه (۳–۲۳) اختلاف زیاد جرم الکترون و هسته است که به ما اجازه می دهد ساده ترین تقریب یعنی تقریب بورن اپنهایمر که جملهی مربوط به انرژی جنبشی هسته ها را حذف می کند به کار بندیم. با این کار ما هسته ها را ثابت فرض می کنیم. نادیده گرفتن انرژی جنبشی هسته ها به معنای این نیز هست که دافعه یه هسته ها را برای هر پیکربندی ثابت فرض کرده ایم که مقدارش با افزایش حجم نمونه افزایش می یابد.

بنابراین هامیلتونین بسذرهای برای یک سیستم N الکترونی با فرض هستههای ثابت به فرم زیر است:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i}^{N} \nabla_{i}^{2} + \hat{V}_{ext} + \sum_{i < j}^{N} \frac{1}{\left| \vec{r}_{i} - \vec{r}_{j} \right|}$$
(YY - Y')

که در آن جرم الکترون و \hbar^2 برابر یک در نظر گرفته شده است. در حل مسأله، پتانسیل مورد علاقه برهم کنش ساده بین الکترونها و هستههای اتم است که به صورت زیر تعریف می شود:

¹ Hartree approximation

² Approximation Hartree–Fock

³ Born–Oppenheimer approximation

$$\hat{V}_{ext} = -\sum_{\alpha}^{N} \frac{Z_{\alpha}}{\left|\vec{r}_{i} - \vec{R}_{\alpha}\right|} \tag{(YY - Y)}$$

که درآن $\vec{r_i}$ مکان اتم i ام و بار هسته واقع در $\vec{R_{\alpha}}$ مقدار Z_{α} است. در حقیقت ما باید معادله ویژهمقداری زیر را حل کنیم:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2}....\vec{r}_{N}) = E\Psi(\vec{r}_{1},\vec{r}_{2}....\vec{r}_{N})$$
(YF - T)

جواب معادله فوق برای مجموعهای از Ψ ها است که پادمتقارن باشند یعنی با تعویض مکان هر دو الکترون، Ψ در یک منفی ضرب شود. پایین ترین ویژه مقدار انرژی E_0 ، انرژی حالت پایه واحتمال یافتن یک الکترون در مجموعه مختصات $\{\vec{r}_i\}$ برابر با $2|\Psi_0|$ است.

انرژی میانگین کل برای یک حالت مشخص شده با Ψ معین، مقدار چشمداشتی H است یعنی:

$$E[\Psi] = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dr = \left\langle \Psi \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle$$
(Yo - Y)

این انرژی بالاتر از انرژی حالت پایه مربوط به Ψ_0 است یعنی براساس اصل وردش داریم:

$$E[\Psi] \ge E_0 \tag{(YP-Y)}$$

اولین حل معادله ویژهمقداری (۳–۲۴) استفاده از نظریه هارتری است که بیان می کند تابع موج کل حالت پایه سیستم N الکترونی به صورت حاصل ضرب ساده N اوربیتال اسپینی تک الکترونی است. تقریب بهتر که متضمن اصل طرد پائولی نیز هست، نظریهی هارتری-فوک^۱ است که می گوید تابع موج کل حالت پایه سیستم N اوربیتال اسپینی تک الکترونی است. الکترونی به صورت حاصل ضرب پادمتقارن ساده ی N اوربیتال اسپینی تک الکترونی است.

۳-۳-۶ تقریب هارتری و هارتری-فوک

¹ Hartree Fook

در تقریب هارتری تابع موج کل سیستم بسالکترونی به صورت حاصلضرب توابع موج تک الکترونی
$$\phi_i(ec{r}_i)$$
 در نظرگرفته میشود یعنی:

$$\Psi(\vec{r}_1\vec{r}_2....\vec{r}_N) = \prod_i^N \phi_i(\vec{r}_i) \tag{(YV-Y)}$$

با این تعریف، مقدار چشمداشتی هامیلتونین به صورت زیر نشان داده می شود:

$$\left\langle \hat{H} \right\rangle = \left\langle \Psi \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle = \left\langle \hat{K}^{el} \right\rangle + \left\langle \hat{U}^{el-el} \right\rangle + \left\langle \hat{V} \right\rangle \tag{YA-T}$$

که درآن K^{el} انرژی جنبشی الکترونها، \hat{U}^{el-el} انرژی پتانسیل الکترونها ناشی از برهم کنش الکترون-الکترون و \hat{V} انرژی پتانسیل الکترونها ناشی از هستهها می باشند که با معدلات زیر داده می شوند:

$$\hat{K}^{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i} \nabla_{i}^{2}$$

$$\hat{U}^{el-el} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^{2}}{\left|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}\right|}$$

$$\hat{V} = -\sum_{i,j} \frac{ze^{2}}{\left|\vec{r}_{i} - \vec{R}_{j}\right|}$$
(Y9-7)

که درآن $ec{R}_i$ مکان هستهها و $ec{r}_i$ مکان الکترونها را نسبت به مبدأ نشان میدهد.

$$f(\phi, \phi^*) = \left\langle \hat{H} \right\rangle - E \sum_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r}$$
 (۳۰–۳)
حال با مشتق گیری از این تابع نسبت به $\phi_i(\vec{r}') \phi_i(\vec{r}') = \phi_i(\vec{r}')$ و برابر صفر قرار دادن رابطه
به دست آمده و نیز استفاده از قید زیر:

¹Self-consistent method

 $\int \phi_i(\vec{r}) \phi_i^*(\vec{r}) d\vec{r} = 1$

وپس از انجام محاسبات و ساده سازی داریم:

$$-\frac{1}{2}\nabla^{2}\phi_{l}\left(\vec{r}\right)+\sum_{i}\int\phi_{i}^{*}\left(\vec{r}'\right)\frac{e^{2}}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|}\phi_{i}\left(\vec{r}'\right)\phi_{l}\left(\vec{r}\right)d\vec{r}'-\sum_{i}\frac{ze^{2}}{\left|\vec{r}-\vec{R}_{i}\right|}\phi_{l}\left(\vec{r}\right)=\varepsilon_{l}\phi_{l}\left(\vec{r}\right) \qquad (\mathbf{r}\mathbf{r}-\mathbf{r})$$

که اگر چگالی احتمال حضور الکترون iام در مکان ′r را به صورت زیر تعریف کنیم:

$$\rho_i\left(\vec{r}''\right) = \phi_i^*\left(\vec{r}''\right)\phi_i\left(\vec{r}''\right) \tag{(77)}$$

آن گاه معادله هارتری به صورت زیر به دست میآید:

$$-\frac{1}{2}\nabla^{2}\phi_{l}\left(\vec{r}\right)-e\left(\sum_{i}\int\frac{-e\rho_{i}\left(\vec{r}'\right)}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|}d\vec{r}'\right)\phi_{l}\left(\vec{r}\right)-e\left(\sum_{i}\frac{ze^{2}}{\left|\vec{r}-\vec{R}_{i}\right|}\right)\phi_{l}\left(\vec{r}\right)=\varepsilon_{l}\phi_{l}\left(\vec{r}\right) \qquad (\mathbf{r}\mathbf{r}-\mathbf{r})$$

که در این معادله عبارت داخل پرانتز جمله دوم پتانسیل ناشی از سایر الکترونها در مکان الکترون *ا*ام و عبارت داخل پرانتز جمله سوم پتانسیل ناشی از همه مغزهای یونی در مکان الکترون *ا*ام است.

اکنون با استفاده از روش خودسازگار ابتدا یک $(\vec{r}_i) \phi$ حدس زده شده و با استفاده از رابطه (۳–۳۶))چگالی احتمال نوشته میشود. سپس با جایگذاری این مقادیر در معادله هارتری (معادله ۳–۳۸) یک)چگالی احتمال نوشته میشود. سپس با جایگذاری این مقادیر در معادله هارتری (معادله ۳–۳۸) یک $\phi_i(\vec{r}_i) \phi$ جدید و یک ویژه مقدار ε_i به دست میآید. باز این $(\vec{r}_i) \phi$ را در معادله هارتری جایگذاری میکنیم و این روش را تا زمانی که شرط زیر در *n* امین تکرار برقرار شود ادامه میدهیم تا به مقادیر انرژی و حالت پایه سیستم دست یابیم:

$$\frac{\varepsilon_i^{(n)} - \varepsilon_i^{(n-1)}}{\varepsilon_i^{(n)}} << 1$$
(rd - r)

اما در تقریب هارتری-فوک الکترونها، فرمیونهایی در نظر گرفته می شوند که تابع موج کل آنها پاد متقارن است و این تابع موج با استفاده از دترمینان اسیلتر^۱ به صورت زیر ساخته می شود:

$$\Psi\left(\vec{r}_{1},\ldots,\vec{r}_{N}\right) = \begin{vmatrix} \phi_{1}\left(\vec{r}_{1}\right) & \phi_{1}\left(\vec{r}_{2}\right) & \ldots & \phi_{1}\left(\vec{r}_{N}\right) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{N}\left(\vec{r}_{1}\right) & \phi_{N}\left(\vec{r}_{2}\right) & \cdots & \phi_{N}\left(\vec{r}_{N}\right) \end{vmatrix}$$
(\$\mathbf{v}\mathcal{P} - \mathbf{v}\$)

سپس با محاسبه مقدار چشمداشتی هامیلتونی و تکرار روشهای قبلی به معادله هارتری-فوک زیر میرسیم:

$$-\frac{1}{2}\nabla^{2}\phi_{l}(\vec{r}) + \frac{1}{2}\sum_{i}\int\phi_{i}^{*}(\vec{r}')\frac{e^{2}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\phi_{i}(\vec{r}')\phi_{l}(\vec{r})d\vec{r}' \qquad (\mathbf{r}\mathbf{v}-\mathbf{r})$$

$$-\sum_{i}\frac{ze^{2}}{|\vec{r}-\vec{R}_{i}|}\phi_{l}(\vec{r}) - \underbrace{\frac{1}{2}\sum_{i}\int\phi_{i}^{*}(\vec{r}')\frac{e^{2}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\phi_{i}(\vec{r})\phi_{l}(\vec{r}')d\vec{r}'}_{v_{exc}} = \varepsilon_{l}\phi_{l}(\vec{r})$$

همان گونه که مشاهده می گردد معادله بالا نیز شبیه معادلهی هارتری است، فقط جمله چهارم اضافه گردیده که آن را پتانسیل تبادلی V_{exc} می گویند و ناشی از در نظر گرفتن اثرات جابهجایی الکترونها است.

۳-۳-۷ معادلات کوهن-شم

کوهن-شم با توجه به دو قضیه هوهنبرگ-کوهن به بررسی معادلات هامیلتونی در دستگاههای بس الکترونی پرداختند. در معادله هامیلتونی (۳–۲۵) دیدیم که تابع انرژی دارای سه جمله انرژی جنبشی، برهمکنش با پتانسیل خارجی و برهمکنش الکترون-الکترون است. آنها از تعریف چگالی حالات م کار را شروع کردند:

¹ Estelter

$$\begin{cases} \int \rho(\vec{r}) d^{3}\vec{r} = N \\ \int \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i}) d^{3}\vec{r} = \sum_{i=1}^{N} 1 = N \end{cases} \longrightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i}) d^{3}\vec{r} \qquad (\texttt{TA} - \texttt{T}) \end{cases}$$

که می توان جمله برهم کنش با پتانسیل خارجی را به صورت زیر تعریف کرد:

$$V_{ext}\left[\rho\right] = \sum_{i=1}^{N} \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) V_{ext}(\vec{r}) d^3 \vec{r} = \int \rho(\vec{r}) V_{ext} d^3 \vec{r} \qquad (\mathbf{r}\mathbf{q} - \mathbf{r})$$

به این ترتیب سه جمله معادله (۳–۲۶) را به صورت زیر بر حسب چگالی حالات الکترونی بازنویسی کردند:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{ee}[\rho]$$
(F-T)

جمله انرژی جنبشی و برهم کنش الکترون –الکترون هنوز نامشخصاند که اگر تقریبهای خوبی استفاده کنیم کمینه انرژی ممکن را به دست میآوریم. کوهن و شم برای این دو جمله یک سیستم N الکترونی مجازی بدون برهم کنش ذرات پیشنهاد دادند که تابع موج آن به وسیلهی N اوربیتال *أ*م تعیین میشود. انرژی جنبشی سیستم ذرات غیربرهم کنشی و چگالی حالت پایه به صورت زیراند:

$$T_{s}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i}^{N} \left\langle \phi_{i} \left| \nabla^{2} \right| \phi_{i} \right\rangle$$
(F1-T)

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i}^{N} \left|\phi_{i}\right|^{2} \tag{FY-T}$$

ساختن چگالی برحسب مجموعه اوربیتالها تضمین می کند که چگالی، موضعی بماند و از یک تابع موج پادمتقارن ساخته شود. جمله برهم کنش الکترون الکترون همان برهم کنش کولنی کلاسیکی یا انرژی هارتری است یعنی:

$$V_{H} = \int \frac{\rho(\vec{r}_{1})\rho(\vec{r}_{2})}{|\vec{r}_{1} - \vec{r}_{2}|} d\vec{r}_{1} d\vec{r}_{2}$$
(FT - T)

بنابراین می توانیم تابع انرژی را به صورت زیر بازنویسی کنیم:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho]$$
(FF - T)

که انرژی همبستگی-تبادلی $E_{xc}\left[
ho
ight]$ به صورت زیر تعریف میشود:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - V_H[\rho])$$
(F2-T)

با به کارگیری اصل وردش تحت قید ثابت بودن تعداد کل ذرات داریم:

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left[E - \mu \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right] = 0 \Longrightarrow \mu = \frac{\partial E}{\partial \rho}$$

$$\mu = -v_s(\vec{r}) + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho}$$

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho}$$
(F9 - T)

$$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{v}_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc} \end{bmatrix} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho}$$
(FV - T)

 V_{exc} یک پتانسیل موضعی است که به صورت مشتق انرژی همبسته-تبادلی تعریف میشود، یعنی معادلات کوهن-شم رفتار یک الکترون را که در پتانسیل مؤثر محلی واقع است، توصیف می کند. معادلات کوهن-شم ظاهری مشابه با معادلات هارتری-فوک دارند اگر پتانسیل تبادلی غیر محلی با پتانسیل همبسته-تبادلی V_{exc}

روش کوهن-شم یک تناظر دقیق بین چگالی و انرژی حالت پایه سیستم فرمیونهای غیربرهم کنشی و سیستم واقعی بسذرهای توصیف شده به وسیله معادله شرودینگر ایجاد می کند که در شکل زیر به صورت طرحواره نمایش داده شده است.



شکل(۳-۴): تناظر سیستم بسذرهای برهمکنشی و غیر برهمکنشی به وسیله روش کوهن-شم

حال که معادلات کوهن-شم را به دست آوردیم باید از تقریبهای گوناگون آن را حل کنیم. در ادامه به توضیح چند تقریب میپردازیم.

۳-۳-۸ تقریب چگالی موضعی^۱ LDA برای انرژی ههمبسته-تبادلی

اولین ایده برای پیادهسازی نظریه تابعی چگالی برای یک مسأله مشخص، استفاده از سیستم گاز الکترونی همگن بود. در این سیستم الکترونها تحت تأثیر یک پتانسیل ثابت قرار دارند، بنابراین چگالی بار ثابت است و سیستم به وسیله یک مقدار ثابت یعنی چگالی الکترون *N/V= م* مشخص می گردد. توماس و فرمی گاز الکترونی همگن را مورد بررسی قرار دادند. اوربیتالهای این سیستم امواج تخت هستند. در این شرایط وابستگی انرژی جنبشی و انرژی تبادلی به چگالی گاز الکترونی بیرون کشیده میشود و بر حسب یک تابع محلی چگالی بیان می گردد. با استفاده از چگالی برای انرژی جنبشی و تبادلی گاز الکترونی همگن غیر برهم کنشی داریم:

¹ local-density approximation

$$T[\rho] = 2.87 \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad , \quad E_{xc}[\rho] = 0.74 \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \tag{FA-T}$$

$$E_{xc}[\rho] \approx \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}$$
(F9-T)

میتوان قسمتهای همبسته و تبادلی را جدا ساخت:
$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$$
 (۵۰–۳)

$$\mathcal{E}_{c}\left(\rho\right) = -C\rho^{1/3} \tag{(d)-r)}$$

¹ Monte-Carlo ² Elastic modulus
GGA تقريب شيب تعميم يافته GGA

انرژی همبسته-تبادلی در بسیاری از حالتها نه تنها به چگالی موضعی در ناحیه مربوطه، بلکه به چگالی در نواحی مجاور نیز بستگی دارد. GGA به عنوان تقریب مرتبه صفرم در بسط نیمه کلاسیکی ماتریس چگالی بر حسب چگالی و مشتقاتش در نظر گرفته میشود. در GGA تابع انرژی هم به چگالی و هم مشتق مرتبه اول آن وابسته است که به فرم زیر است:

$$E_{xc}[\rho] \approx \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho, \nabla \rho) d\vec{r}$$
 (dy-m)

از آن جایی که GGA توصیف بهتری نسبت به LDA برای انرژی پیوندی مولکولها دارد سبب شد DFT در دهه ۱۹۹۰ در میان شیمیدانها خیلی زود گسترش یابد. اخیراً توابعی که علاوه بر چگالی موضعی شیب آن وابستگی صریح به لاپلاسین چگالی نیز دارند، توسعه یافتهاند [۴۷–۴۵]. این گونه توابع را اغلب توابع meta-GGA مینامند که دارای شکل زیر هستند:

$$E_{xc}[\rho] \approx \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla \rho|, \nabla^2 \rho, \tau) d\vec{r}$$
 (df - f)

که درآن چگالی انرژی جنبشی ۲ به صورت زیر تعریف می شود:

$$\tau = \frac{1}{2} \sum_{i} \left| \nabla \phi_{i} \right|^{2} \tag{df} - \textbf{r}$$

در جدول زیر خانواده تقریبهای به کار رفته برای نظریهی تابعی چگالی و مراتب وابستگی انرژی همبسته-تبادلی را آمده است[۴۸].

وابستگى	تقريب
$ abla^2 ho, au$	Meta-GGA

¹ Generalized gradient approximation

abla ho	GGA
ρ	LDA

۳-۳-۱۰ تعمیم به مسائل شامل میدان مغناطیسی

فرمول بندی DFT که در بالا توصیف شد در حضور یک پتانسیل برداری یعنی میدان مغناطیسی به صورت زیر تقسیم بندی می شود. در چنین حالتی نگاشت یک به یک بین چگالی الکترونی حالت پایه و توابع موج از بین می رود. تعمیم به مسائل شامل تأثیرات میدان مغناطیسی ما را به دو نظریه متفاوت رهنمون می سازد: نظریه تابعی چگالی جریان (CDFT) و نظریه تابعی چگالی میدان مغناطیسی^۲ (BDFT). در هر دو این نظریه ها توابع همبسته و تبادلی استفاده شده باید شامل جملاتی فراتر از چگالی الکترون باشد. در (CDFT) که به وسیله ویگنال^۳ و راسل^۴ توسعه یافته، توابع وابسته به فراتر از چگالی الکترون باشد. در (CDFT) که به وسیله ویگنال^۳ و راسل^۴ توسعه یافته، توابع وابسته به چگالی الکترون و چگالی جریان پارامغناطیسی هستند[۴۹]. در BDFT که به وسیله سالبری، گریسی و هریس^۵ گسترش یافته، توابع به چگالی الکترونی و میدان مغناطیسی وابسته اند که فرم توابع وابسته به فرم میدان مغناطیسی است[۵۰]. درهر دو این نظریات توسعه توابع به فرم معادل ADFT سخت است

۳-۳-۱۱ حل معادلات

صرف نظر از روشهای H-F یا DFT می توان معادله یک دستگاه بس الکترونی را به صورت زیر نوشت:

¹ Current density functional theory

² Magnetic field functional theory

³ Vignale

⁴ Rasolt

⁵ Salsbury, Grayce and Harris

$$\underbrace{\left(-\frac{\hbar}{2m}\nabla_{m}^{2}+\frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}}\int\frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,d\vec{r}'+V_{\alpha}+V_{ext}\right)}_{H_{sp}}\phi_{m}\left(\vec{r}\right)=\varepsilon_{m}\phi_{m}\left(\vec{r}\right)$$

$$(\Delta\Delta-\mathbf{r})$$

که درآن H_{sp} هامیلتونین تک ذرهای است.

در روش HF ، V_{lpha} ، HF در روش ψ_{a} ، اورربیتال های تک الکترونی هستند که قسمت تبادلی در آن به صورت دقیق آمده اما اثرات همبسته لحاظ نشده است.

در DFT ، V_{α} میلگر همبسته-تبادلی در تقریب LDA و GGA و یا دیگر تقریبهاست که در آن قسمت همبسته و تبادلی هردو وارد شده اما به صورت تقریبیاند و ϕ_m ها نیز اوربیتالهای تکذرهای ریاضیاتی هستند.

فرم مشابه معادلات هارتری-فک و کوهن-شم به این معنی است که روش ریاضیاتی حل آنها یکی ϕ_p^a است. حل معادله به این معنی است که ما میخواهیم ضرایب لازم c_p^m را برای بیان ϕ_m^a بر حسب ϕ_p^a پیدا کنیم یعنی:

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P c_p^{\ m} \phi_m^{\ b} \tag{4.4}$$

توابع $_{m}^{\phi}$ به یک فضای تابعی که دارای بینهایت بعد است وابسته است. بنابراین P در اصل بینهایت است. به طور خاص با یک دستگاه توابع پایه محدود کار می کنیم. با انتخاب یک پایه و در نتیجه یک مقدار متناهی برای P می توان معادله (۳–۵۹) را به عنوان یک مسأله ویژهمقداری در نظر گرفت. به ازای هر m داده شده و جایگذاری رابطه ۳–۵۹ در رابطه ۳–۵۸ واثر دادن (p_i^b) از سمت چپ داریم:

$$\begin{pmatrix} \cdots & \cdots & \cdots \\ \vdots & \left\langle \phi_{i}^{b} \left| H_{sp} \right| \phi_{j}^{b} \right\rangle - \varepsilon_{m} \left\langle \phi_{i}^{b} \left| \phi_{j}^{b} \right\rangle & \vdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{bmatrix} c_{1}^{m} \\ \vdots \\ c_{p}^{m} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}$$
 (5V - Y')

با قطری کردن این ماتریس، P ویژهمقدار با P مجموعه از c_i^m ها که هر مجموعه برابر با یک ویژه حالت است به دست میآید. هرچه P بزرگتر باشد تقریب بهتری برای ویژهمقادیر داریم اما قطری کردن ماتریس بالا بیشتر طول می کشد.

مجموعه پایهها باید کارا باشد یعنی P باید کوچک باشد. به علاوه خوب است توابع پایه از نظر ریاضیاتی ساده باشند چون هم پیشرفت نظریه و هم کار محاسباتی سادهتر می گردد. روشهای مختلفی برای بیان این پایهها وجود دارد که در ادامه بیان می کنیم.

LAPW 'روش امواج تخت بهبود يافته خطى LAPW

در راستای تکمیل روش APW و رفع ایرادهایی که بر آن روش وارد بود(مشکل مجانبی و غیرخطی شدن معادلات در دترمینان) روش امواج تخت بهبود یافته خطی توسط آندرسون در ۱۹۷۵ پیشنهاد شد[۵۱]. در این روش تابع موج در بلور به صورت زیر بسط داده می شود:

$$\phi\left(\vec{k}_{n},\vec{r}\right) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left(i\left(\vec{k}+\vec{K}\right).\vec{r}\right) & \vec{r} \in I \\ \\ \sum_{lm} \left(A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \ u_{l}^{\alpha}\left(\vec{r}',E_{0}\right) + B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \ \dot{u}_{l}^{\alpha}\left(\vec{r}',E_{0}\right)\right) Y_{lm}\left(\vec{r}\right) & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases}$$

$$(\Delta \Lambda - \Psi)$$

ملاحظه می شود که تابع موج دیگر به انرژی E کوهن-شم وابسته نیست و E_0 یک مقدار ثابت است و با انتخاب هوشمندانه به راحتی معادلات حل می شوند. در روابط فوق \dot{u}_i^{lpha} مشتق بخش شعاعی تابع موج نسبت به انرژی است.

یکی از مزیتهای روش LAPW در این است که با یک بار قطری کردن ماتریس هامیلتونی ویژه مقادیر مختلف به ازای *K*ی مشخص به دست میآید و مشکل مجانبی هم در این روش برطرف خواهد شد. برای دستیابی به ضرایب *A*_{lm} و *B*_{lm} باید از شرایط مرزی پیوستگی ویژه توابع و مشتق آنها در مرز کره موفین-تین بهره جست. در این روش محدودیت تعداد توابع پایه همانند روش APW به صورت

¹ Linear Augmented Plane Wave

رابطه تجربی $K_{\max} \times K_{\max}$ (min) کوچکترین شعاع کره موفین-تین است. برای تعیین E_l از یک رابطه تجربی به نام رابطه ویگنرسایتس استفاده می شود. البته باید توجه داشت که رابطه (۳–۶۹) تعریف نهائی تابع موج در روش LAPW نیست. چون ما نمی توانیم یک E_0 کلی را برای همه حالتهای دستگاه در نظر بگیریم اما می توانیم یک مجموعه خوش تعریفی را برای حالتهای تا E = I (عدد کوانتومی مداری) داشته باشیم و برای *I* های بالاتر از آن یک مقدار ثابت و مشخص را در نظر بگیریم. تعریف نهائی توابع پایه در این روش به صورت زیر بیان می شود:

$$\phi_{k}\left(\vec{r}\right) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left(i\left(\vec{k}+\vec{K}\right).\vec{r}\right) & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} \left(A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \ u_{l}^{\alpha}\left(\vec{r}',E_{l}^{\alpha}\right) + B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \ \dot{u}_{l}^{\alpha}\left(\vec{r}',E_{l}^{\alpha}\right)\right) Y_{lm}\left(\theta,\phi\right) & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases}$$

$$(\Delta 9 - \Psi)$$

با یک مقدار مشخص شده برای E_l^{α} توابع پایه یک بار و برای همه Iها تعریف می شوند و دیگر مانند روش APW لازم نیست که به ازاء هر E توابع پایه محاسبه شده و به دنبال آن عناصر ماتریسی تشکیل شود.

FPLAPW أروش أمواج تخت بهبود يافته خطى با پتانسيل كامل' FPLAPW

در این روش پتانسیل وارد بر الکترون در حالت کلی و بدون شکل خاصی در نظر گرفته می شود و چون پتانسیل نیز مانند موج در اطراف هسته تغییرات زیادی دارد و در فواصل دورتر نسبتاً هموار است لذا در داخل کره موفین-تین پتانسیل را می توان بر حسب هارمونیک های کروی بسط داد و در خارج کره نیز به صورت بسط فوریه نوشت یعنی:

¹ Full Potentional Linear Augmented Plane Wave

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{G=0}^{G_{\text{max}}} V(\vec{G}) \exp(i\vec{G}.\vec{r}) \\ \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm} \end{cases}$$
(\$\varphi - \varphi)

در بسط پتانسیل اگر تنها جملات مربوط به $G\!=\!0$ و $l\!=\!m\!=\!0$ را نگه داریم به همان پتاسیل موفین-

تين مىرسيم.

بررسي خواص ايتيكي

۴–۱ مقدمه

پارامترهایی نظیر ثابت دی الکتریک ، رسانندگی و تراوایی توصیف کننده میزان قطبش محیط می باشند. ثابت های اپتیکی نظیر ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) برای توصیف انتشار و پاشندگی امواج الکترومغناطیس در ماده ، به کار می روند. در این فصل به توصیف کمیت های اپتیکی نظیر ثابت دی الکتریک ، رسانندگی، اتلاف و... می پردازیم.

$arepsilon(\omega,q)$ تابع دی الکتریک مختلط (arepsilon,q

برای بررسی رفتار الکتریکی و اپتیکی هرماده تابع دی الکتریک آن مورد بررسی قرار می گیرد. تابع دی الکتریک، پاسخ بلور به یک میدان الکترومغناطیسی خارجی با انرژی ħæ می باشد. بخش حقیقی تابع دی الکتریک در انرزی صفر، معرف ثابت دی الکتریک استاتیک نمونه می باشد فرکانسی که به ازای آن رفتار تابع دی الکتریک ازمقدار مثبت به مقدار منفی تغییر وضعیت می دهد، فرکانس پلاسـمایی نامیده می شود[۵۲]. به ازای مقادیر مثبت تابع دی الکتریک، ماده رفتار دی الکتریکی وبه ازای مقادیر منفی ، رفتار فلزی از خود نشـان می دهد. در الکتروســتاتیک تابع دی الکتریک (۵) بر حسب میدان الکتریکی E و قطبیدگی P یعنی چگالی گشتاورهای دو قطبی، به صورت زیر تعریف می شود:

$$D(\omega) = \varepsilon_0 E(\omega) + P(\omega) = \varepsilon(\omega)\varepsilon_0 E(\omega) \tag{1-4}$$

از رابطه (۴–۱) داریم:

(۵-۴)

$$\varepsilon(\omega) = \frac{D(\omega)}{\varepsilon_0 E(\omega)} = 1 + \frac{P(\omega)}{\varepsilon_0 E(\omega)} \tag{(Y-f)}$$

برای مثال پاسخ دی الکتریک به طول موج بلند، $\mathcal{E}(\omega,q)$ یا $\mathcal{E}(\omega)$ گاز الکترون، از معادله حرکت یک الكترون آزاد در ميدان الكتريكي بهدست ميآيد.

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -eE \tag{(-f)}$$

اگر X و E دارای وابستگی زمانی $e^{-i\omega t}$ باشند، خواهیم داشت:

$$x = \frac{eE}{m\omega^2} \tag{(f-f)}$$

$$m\omega^2 x = -eE$$

گشتاور دو قطبی یک الکترون برابر است با
$$\frac{E}{m\omega^2} - ex = -e^2 \frac{E}{m\omega^2}$$
 و قطبیدگی که به صورت گشتاور
دو قطبی در واحد حجم تعریف می شود برابر است با:
 $p = -nex = -\frac{ne^2}{m\omega^2}E$

در این رابطه n تراکم الکترون هاست. پس تابع دیالکتریک گاز الکترون آزاد چنین خواهد بود:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{ne^2}{\varepsilon_o m\omega^2} \tag{9-4}$$

بسامد پلاسما با رابطه زیر تعریف میشود:

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_o m} \tag{Y-F}$$

پلاسما محیطی است که تراکم بارهای منفی و مثبت آن مساوی است ولااقل یک نوع از بارها متحرک است. در یک جامد، بارهای منفی الکترونهای رسانش با یک تراکم مساوی از بارهای مثبت مغزهای یونی موازنه میشوند. تابع دیالکتریک را به صورت زیر مینویسیم [۵۳].

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{A-f}$$

ثابت دی الکتریک تحت تأثیر ساختار بلوری و تقارنهای موجود در آن تغییر میکند.

تابع دىالكتريك مختلط به صورت زير تعريف مى شود [۵۴]:

$$\varepsilon_{ij}(\omega) = \varepsilon_{ij}^{''}(\omega) + i\varepsilon_{ij}^{'''}(\omega)$$
روابط کرامرز کرونیگ برای دو مولفه از تابع دی الکتریک مختلط با روابط (۴–۱۱) و (۴–۱۲) بیان می
شود:

$$\varepsilon_{ij}(\omega) = \operatorname{Re} \varepsilon_{ij}(\omega) = \delta_{ij} + \frac{2}{\pi} P \int_{0}^{\infty} \frac{\omega \operatorname{Im} \varepsilon_{ij}(\omega)}{\omega^{2} - \omega^{2}} d\omega$$
(11-f)

$$\varepsilon_{ij}^{"}(\omega) = \operatorname{Im} \varepsilon_{ij}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{c,v} \int dk \langle c_k | p^i | v_k \rangle \langle v_k | p^j | c_k \rangle \delta(\varepsilon_{ck} - \varepsilon_{vk} - \omega)$$
(17-f)

در این معادله P بخش کوشیی انتگرال و $\langle v_k \rangle | e_k \rangle | v_k \rangle$ بیانگر حالت الکترون در نوار ظرفیت و نوار رسانش می باشد. برای فلزات با در نظر گرفتن سهم انتقالات درون نواری قسمتهای حقیقی و موهومی تانسور دی الکتریک از روابط زیر به دست می آید [۵۵]:

$$\operatorname{Re} \varepsilon_{ij}^{[\operatorname{int} ra]}(\omega) = 1 - \frac{\omega_{Pl,ij}^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}$$
(1)\mathbf{T-F})

$$\operatorname{Im} \mathcal{E}_{ij}^{[\operatorname{int} ra]}(\omega) = \frac{\Gamma \omega_{Pl,ij}^{2}}{\omega(\omega^{2} + \Gamma^{2})}$$
(14-4)

که درآن ${}^{\varpi_{P}}$ فرکانس پلاسمون و Γ طول عمر پهن شدگی^۲ می باشد. با دانستن قسمت موهومی تابع دی الکتریک به کمک روابط کرامرز – کرونیگ و می توان کلیه ثابتهای اپتیکی دیگر را بهدست آورد.

۴-۳ضریب شکست و ضریب خاموشی

$$n_{ii}(\omega) = \sqrt{\frac{\left|\varepsilon_{ii}(\omega)\right| + \operatorname{Re}\varepsilon_{ii}(\omega)}{2}}$$
(1Δ-۴)

$$k_{ii}(\omega) = \sqrt{\frac{\left|\varepsilon_{ii}(\omega)\right| - \operatorname{Re}\varepsilon_{ii}(\omega)}{2}}$$
(19-4)

¹ Intraband transitions

¹ lifetime broadening

مقدار ضریب شکست در انرژی صفر، ضریب شکست استاتیک نامیده می شود. نمودار ضریب شکست بر حسب انرژی فوتون همان نمودار پاشندگی است. در مواردی که ضریب شکست با افزایش انرژی کم می شود، جذب اتفاق افتاده و پاشندگی نا بهنجار داریم مقدار ضریب شکست در انرژی صفر، ضریب شکست استاتیک نامیده می شود. اگر ضریب شکست بر حسب انرژی، زیاد شود ماده شفاف است و پاشندگی بهنجار داریم [۵۶].

۴-۴ بازتابندگی

محاسبه ضریب بازتاب نور ، تحت تابش عمودی بر روی یک ساختار بلوری می تواند اطلاعات جامعی را در مورد یک سیستم در اختیار ما قرار دهد. ضریب بازتاب، (۵)R، تابعی مختلط است که در سطح بلور به صورت نسبت میدان الکتریکی بازتابنده، (E(inc)، به میدان الکتریکی فرودی، (E(inc)، تعریف شده و با رابطه (۴–۱۸) داده می شود:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega) - 1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega) + 1}} \right|^2 \tag{1A-F}$$

ضریب شکست، (ω) ، و ضریب خاموشی، $k(\omega)$ ، در بلور با ر ابطه (۴–۱۹) به ضریب بازتاب، تحت تابش عمودی، مربوط می شوند[۵۷]:

$$R(\omega) = \frac{(-1+n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2}$$
(19-4)

۴–۵ ضریب جذب

ضریب جذب یک ماده تعداد فوتون های جذب شده بر واحد طول است. در اثر جذب فوتون ، الکترون های نوار ظرفیت برانگیخته می شوند و به نوار رسانش می روند. به جذب فوتون توسط الکترون ها جذب بین نواری می گویند. ضریب جذب با رابطه (۴–۲۰) به قسمت های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک مربوط می شود.

$$I(\omega) = \sqrt{2} \frac{\omega}{c} \left[(\varepsilon 1(\omega)^2 + \varepsilon 2(\omega)^2)^{1/2} - \varepsilon 1(\omega) \right]^{1/2}$$
 (7.-4)

۴-۶ رسانندگی اپتیکی

رسانندگی اپتیکی مربوط به گذارهای بین نواری است که با معادله (۴–۲۱) داده شده است:

$$\sigma(\omega) = \binom{\iota\omega}{4\pi} (1 - \varepsilon_2(\omega)) \tag{71-F}$$

یک فوتون می تواند الکترون را از حالت اشغال شده در نوار ظرفیت به حالت اشغال نشده در نوار رسانش برانگیخته کند، به این گذار بین نواری رسانندگی اپتیکی و به جذب فوتون توسط الکترون ها جذب بین نواری گفته می شود. در نمودار رسانندگی، نقاطی که شاهد حضور قله هستیم، بیشترین میزان جریان رسانشی الکترون ها وجود دارد. قله ها در قسمت حقیقی رسانندگی اپتیکی، قسمت موهومی تابع دی الکتریک، ضریب خاموشی و در انرژی های مشابه اتفاق می افتد.

۴-۷ اتلاف انرژی

طیف اتلاف انرژی با رابطه زیر داده می شود [۵۸]:

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega)^2 - \varepsilon_2(\omega)^2)}$$
(YV-F)

 اتلاف انرژی می تواند ناشی از تحریک الکترون های تک انرژی در جامد (همانند حالت جذب فوتون ها) و یا تحریک دسته جمعی الکترون های ظرفیت باشد. این تحریک دسته جمعی الکترون ها و نوسانات چگالی بار را پلاسمون می نامند.

 فرکانس پلاسما ، فرکانس نوسان دسته جمعی گاز الکترونی و فرکانس آستانه بین انتشار امواج در درون ماده و انعکاس قوی از سطح آن می باشد. بنابراین الکترون های فرودی مقداری انرژی معادل مضرب صحیحی از انرژی پلاسمونی از دست می دهند تا پلاسمون ها را تحریک کنند. این پلاسمون ها به صورت قله های متوالی در طیف اتلاف انرژی الکترو ن ها ظاهر می شوند [۶۰،۵۹].

فصل پنجم

بررسی خواص الکترونی و اپتیکی

باریم تیتانات(BaTiO₃)

۵–۱ مقدمه

در این فصل نتایج حاصل از مطالعه ساختار الکترونی و اپتیکی ساختار حجمی و نانولایه باریم تیتانات (BaTiO₃) ارائه شده است. برای بررسی ساختار الکترونی، چگالی حالت های کلی و جزئی و ساختار نواری و نیز برای بررسی خواص اپتیکی ، قسمت های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک، ضریب جذب و خاموشی، بازتابندگی و رسانندگی واتلاف انرژی محاسبه شدند. محاسبات با استفاده از روش امواج بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل در چارچوب نظریه تابعی چگالی(DFT) با تقریب های PBE-GGA و LDA با استفاده از کد محاسباتی WIEN2K انجام شده اند.

۵-۲ بهینه سازی پارامترهای ورودی

در هر کار محاسباتی به منظور افزایش دقت وسرعت همگرایی و همچنین کاهش زمان انجام محاسبات لازم است تعدادی از پارامترهای ورودی بهینه شود. از جمله این پارامترها Kpoint و RmtKmax هستند که باید بهینه شوند. پارامتر kpoint بردار شبکه بندی یا تعداد نقاط در فضای وارون را مشخص می کند. پارامتر RmtKmax که برابر حاصلضرب دومقدار Rm که کوچکترین شعاع کره مافین - تین یاخته واحد است و Kmax که برابر بزرگترین بردار k در بسط موج تخت است. برای ساختار BaTiO3 محاسبه و درشکل (۵–۱) انرژی برحسب RmtKmax برای هردو ساختار حجمی و نانولایه نشان داده شده است.



شکل(۵-۱) : نمودارهای بهینه کردن R_{mt}K_{max} برای: الف) ساختار حجمی BaTiO₃ ب) نانولایهBaTiO₃. نتایج این بهینه سازی نشان داد که مقدار R_{mt}K_{max} برای ساختار حجمی BaTiO₃ برابر ۷ و برای نانولایه های آن برابر ۶ می باشد.

K-۲-۵بردار شبکه بندی و تعداد نقاط K در فضای وارون

برای ادامه محاسبات لازم است تعداد نقاط و بردار مش بندی در فضای وارون k بهینه شود تا سرعت همگرایی و همچنین دقت نتایج افزایش یابد[۱۸]. نمودار انرژی برحسب نقاط K در شکل (۵-۲) برای ساختار حجمی نشان داده شده است.



شکل (۵- ۲): تغییرات انرژی برحسب بردار k-point برای ساختار حجمی BaTiO3.

با توجه به نتایجی که بدست آمد می بینیم برای ساختار حجمی پس از مقدار ۶۰۰ مقدار انرژی ثابت شده است. و برای ساختار نانولایه نیز همین مقدار در نظر گرفته شد که به ازای آن تغییرات انرژی کل ناچیز است. بنابراین مش بندی شبکه وارون برای ساختار حجمی با تقسیم بندی ۷×۷× ۷ و برای نانولایه ۱×۶× ۶ صورت پذیرفت.

۵-۳خواص ساختاری

باریم تیتانایت در حالت حجمی دارای ثابت های شــبکه تجربی برابر A° می برابر Pm-3m می الشد [۱۴]. سلول واحد ساختار حجمی BaTiO₃ که دارای ساختار مکعبی و گروه تقارنی Bm-3m می باشد در شکل (۵–۳) نشان داده شده است. موقعیت اتمها در سلول واحد به صورت (۰،۰۰۰) Ba ، Ba می باشد در شکل (۵–۳) نشان داده شده است. موقعیت اتمها در سلول واحد به صورت (۰،۰۰۰) عنور می باشد در شکل (۵–۳) نشان داده شده است. موقعیت اتمها در سلول واحد به صورت (۱۰،۰۰) عنور می باشد (۱۰ می باشد در شکل (۵–۳) نشان داده شده است. موقعیت اتمها در سلول واحد به صورت (۱۰،۰۰) عنور می باشد در شکل (۵–۳) نشان داده شده است. موقعیت اتمها در سلول واحد به صورت (۱۰،۰۰) می باشد. باریوم یک می باشد در شکل (۵–۳) و (۱۰،۰/۵۰۰) می باشد. باریوم یک می باشد در بازیو میک می باشد در بازیو میک (۵/۱۰) می باشد. موقعیت از می باشد در از می باشد. بازیو میک (۵/۱۰) می باشد. بازیو میک می باشد در بازیو میک می باشد در بازیو میک می باشد. بازیو میک می باشد در بازیو میک (۵/۱۰) می باشد. بازیو میک می باشد در بازیو میک (۵/۱۰) می باشد. بازیو میک می باشد در آرایش الکترونی Sa = 1



شکل(۵-۳) : سلول واحد BaTiO₃ در حالت حجمی.

بردار موج برای بسط پتانسیل و چگالی بار در ناحیه بین جایگاهی برابر با (⁻⁻.a.u) ۲ = G_{max} انتخاب شد و انرژی جداسازی بین حالتهای مغزه و ظرفیت Ry - در نظر گرفته شده و باتوجه به آن الکترون ها به سه گروه الکترون های مغزه ظرفیت و شبه مغزه تقسیم شدند. برای انجام محاسبات شعاع های کره مافین تین در اتم های Ba و Ti و O به ترتیب (a.u) R_{mt}=۲/۲ و (a.u) R_{mt}=۱/۷۰ (a.u) نیز وجود نداشته وهیچ نشتی باری از مغزه نیز وجود نداشته باشد.

۵–۳–۱ طول و زاویه پیوند

مقدار طول وزاویه پیوند بین اتم های Ba وTi وO محاسبه شدند. نتایج بدست آمده در جدول (۵-۱) گزارش شده است.

37/4927	طول پيوند Ba-Ti (A°)
۲/۸۵۱۸	طول پيوندA°)Ba-Oطول پيوند
۷۰/۵۲	زاويه پيوندBa-Ti-Ba(°)

جدول(۵-۱): طول و زاویه پیوند محاسبه شده برای ساختار مکعبی BaTiO₃

54/12	زاويه پيوندBa-Ti-O)

هم چنین با استفاده از دوتقریب GGA و LDA و با وارد کردن پارامترهای ضروری مقدار بار کل در داخل کره مافین – تین هر اتم محاسبه شد. این نتایج در جدول (۵–۲) و (۵–۳) گزارش شده است.

اتم	بار کل(e)	بارداخل کره مافین-تین(e)
Ba	۵۶	۴۵/۹۹۷
Ti	77	۱۰/۰۰۰
0	٨	۲/۰۰۰

جدول(۵-۲): مقادیر بارکل اتم و بار در داخل کره مافین -تین هر اتم بااستفاده از تقریب GGA.

جدول(۵-۳): مقادیر بارکل در داخل کره مافین-تین هراتم بااستفاده از تقریب LDA.

اتم	بارکل(e)	بار داخل کره مافین-تین(e)
Ba	۵۶	<u>ዮ</u> ۵/۹۹۹

Ti	٢٢	۱۰/۰۱۷
Ο	٨	۲/۰۲۳

BaTiO₃ بهینه سازی پارامترهای شبکه وخواص ساختاری BaTiO

محاسبات با ثابت شبکه تجربی ۳ ۳/۹۹۹۲۴ آغاز شد و پس از بهینه سازی پارامترهای مورد نیاز برای انجام محاسبات، وسپس بهینه سازی انرژی نسبت به حجم، ثابت شبکه نظری با استفاده از دو تقریب GGA وADL محاسبه شد. پیش از بررسی خواص الکترونی لازم است ساختار و موقعیت اتم ها بهینه شوند. برای این کار موقعیت اتم ها دائما تغییر داده می شود و در وضعیت های متفاوت نیروی بین آنها تا زمانیکه انرژی کل ساختار و سیستم به ازای موقعیت اتم ها و یون ها کمینه شود ادامه می-یابد.در جدول (۵–۴) مهم ترین پارامترهای ورودی برای انجام محاسبات گزارش شده اند. برای استخراج خواص ساختار حجمی و نانولایه BaTiO₃ انرژی کل در حجم های مختلف محاسبه شدند. پارامتر های بهینه شده در دوحالت حجمی و نانولایه باریم تیتانات در جدول (۵–۵) آمده است. در این معیاری از سختی بلور است و نیز انرژی بستگی برای هر دو ساختار گزارش داده شده است. انرژی

محاسبات.	ورودى	بارامترهای	; : ((۴–۵)	جدول(
----------	-------	------------	-------	-------	-------

FP-LAPW	روش پتانسیل کامل	WIN2K	تقريب كد
۶۰۰	تعدادنقطه k	GGA	تابع ھمبستگی-تبادلی

-vRy	انرژی جداسازی	LDA	تابع ھمبستگی-تبادلی
۱۲ (a.u. ⁻¹)	G _{max}	[Xe] 6s ²	آرايش لايه ظرفيت باريوم
Υ×Υ×Υ	بردار شبکه بندی فضای k (ساختارحجمی)	[Ar] $3d^2 4s^2$	آرايش لايه ظرفيت تيتانيوم
۶×۶×۱	بردار شبکه بندی فضای k (نانو لایه)	$1s^2 2s^2 2p^4$	آرایش لایه ظرفیت اکسیژن

جدول(۵-۵): پارامتر های بهینه شده در دوحالت حجمی و نانولایه باریم تیتانات.

ساختار	a(A°)	b (A°)	c (A°)	B(GPa)	E _c (ev/atom)
BaTiO ₃ حجمی	4/• 22	4/•47	4/• 22	188/228	-34/282
نانولايه BaTiO ₃	٣/٩۶	٣/٩۶	14/88	۵۸/۴۴	-82/22

با بهینه سازی انرژی نسبت به حجم بلور درشکل های (۵–۴) و (۵–۵) ثابت شبکه نظری با استفاده از دوتقریب GGA و LDA محاسبه شدند. در جدول (۵–۶) این نتایج به همراه نتایج تئوری گزارش شده توسط گروه های تحقیقاتی دیگر گزارش شده است. نتایج به دست آمده برای پارامتر شبکه در این کار با نتایج دیگران سازگاری دارد.

جدول (۵-۶): مقادیر ثابت شبکه محاسبه شده برای ساختار حجمی BaTiO₃ با استفاده از دو تقریب GGA و LDA.

نتيجه اين كار	نتيجه اين كار	نتيجه	نتيجه	مقدار
تقريب	تقريب	کارهای دیگران	کارهای دیگران	تجربی گنارش
(A°)GGA	(A°)LDA	تقريب GGA([°] A)	تقريب LDA([°] A)	ترارین شدہ ([°] A)
		[10.18]	[10.18]	[\Y]
۴/•۳۲	٣/٩٣٣	37/987	37/941	٣/٩٩٩

برای رسم نمودار انرژی برحسب حجم، از معادله حالت مورناگان^۱ استفاده می شود. معادله مورناگان رابطه انرژی و فشاررا بدست می دهد که از دو رابطه (۵–۱) و(۵–۲) زیر بدست می آید. دراین رابطه B معرف مدول حجمی، 'B مشــتق مدول حجمی، E معرف انرژی حالت پایه و ۷۰ معرف حجم یاخته می باشند:

$$E = E^{\circ} + \frac{1}{14703.6} \left[\frac{BV}{B'} \left[\frac{1}{B'-1} \left[\frac{V_{\circ}}{V} \right] + 1 \right] - \left[\frac{BV_{\circ}}{B'-1} \right] \right]$$
(1- Δ)

$$\mathbf{P} = \frac{B}{B'} \left[\left[\frac{V_{\circ}}{V} \right] - 1 \right] \tag{7-\Delta}$$

بعد از محاسبه ثابت شبکه و بااستفاده از بهینه سازی حجم، مدول حجمی B (که انرژی لازم برای تغییر شکل معین در بلور است)، مشتق مدول حجمی B' نسبت به فشار V° (حجم تعادلی، حجمی که به ازای آن انرژی کل سلول واحد کمینه می شود)،محاسبه شدند. نتایج بدست آمده در جدول (۷-۵) گزارش شده است

¹ Murnaghan



شکل(۵-۴): نمودار مربوط به بهینه سازی حجمی در تقریب GGA.



شکل(۵-۵): نمودارمربوط به بهینه سازی حجمی درتقریبLDA

کمیت	نتيجه اين كار	نتيجه اين كار	نتیجه کارهای دی ^ع ا	نتیجه کارهای دی ^ی را
	تقريب GGA	تقريبLDA	ديكران	وتمراق
			تقريبGGA	تقريب LDA
			[18]	[18]
B(GPa)	188/2787	187/8278	۱۸۸/۶۲۲۶	۱۴۵/۷۷۷۰
В'	-۲/۴۱	-1/89	-T/YA -1/91	
E∘(Ry)	-18438/04	-18419/88	-18438/83	-18419/89
V∘ (a.u) ^r	46./42	41 · /VV	447/VV	417/29

جدول(۵–۷): مقادیر محاسبه شده برای پارامترهای \mathbf{B} و \mathbf{B}' و \mathbf{V} در حجم تعادلی.

6-4 بررسی خواص الکترونی ساختار حجمی BaTiO₃ در تقریب GGA

برای بررسی خواص الکترونی و اپتیکی باریم تیتانات ابتدا ساختار را بهینه کردیم. با بدست آوردن پارامترهای بهینه شده ساختار شامل موقعیت اتم ها و ثابت های شبکه به بررسی خواص الکترونی و اپتیکی ساختار پرداخته شد. قابل ذکر است در اینجا چون موقیعت های تقریبی نیستند و در جایگاه های ثابتی هستند نیازی به بهینه کردن موقعیت های اتم نیست. در بخش خواص الکترونی ساختار نواری، چگالی حالت های کلی (DOS) و جزئی (PDOS) و در بخش خواص اپتیکی، قسمتهای حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک، ضریب جذب، ضریب خاموشی، بازتابندگی و رسانندگی اپتیکی ساختار را محاسبه شدند.

۵-۴-۱ ساختار نواری

با بررسی ساختار نواری می توان اطلاعاتی در مورد مقدار گاف نواری، مستقیم یا غیر مستقیم بودن آن

و روند تغییرات آن حاصل کرد. برای محاسبه ساختار نواری ابتدا محاسبات خودسازگار انجام می شود تا انرژی فرمی بدست آید. نکته مهم پس از انجام محاسبات خودسازگار، انتخاب مسیر مناسب انتگرال گیری در فضای وارون در ناحیه کاهش ناپذیر بریلوئن به منظور محاسبه نوارهای انرژی می باشد، این مسیر بیشترین تقارن را دارا می باشد. نقطه T در مرکز منطقه بریلوئن است. در تمام نمودارهای ساختار نواری، سطح انرژی صفر بیانگر موقعیت تراز فرمی می باشد. در نیمرساناهای ذاتی چگالی الکترون ها و حفره ها باهم برابرند و تراز فرمی در وسط گاف نواری بین نوار ظرفیت و نوار رسانش قرار دارد. در نیمرسانای نوع n چگالی الکترون ها بیش از چگالی حفره هاست و تراز فرمی به نوار است. در نیمرسانای نوع g چگالی حفره ها بیشتر از چگالی الکترون ها بوده پس تراز فرمی به نوار نواری نمونه های مورد مطالعه



شکل(۵-۶): ساختار های نواری برای ساختار حجمی باریم تیتانات تقریب GGA.

نتیجه محاسبه ساختار نواری باریم تیتانات درحالت حجمی در شکل(۵- ۶) نشان داده شده است. این نمودار نشان می دهد که ساختار دارای گاف نواری مستقیم و برابر ۱۸۷۲۷است. دلیل اختلاف بین گاف نواری با مقادیر تجربی (۳/۲ eV) می تواند ناشی از ضعف نظریه تابع چگالی در محاسبه دقیق جمله تبادلی همبستگی باشد، البته مقدار گاف نواری بدست آمده با مقادیر گزارش شده در کارهای تئوری دیگران در توافق است[۱۶].

GGA جگالی حالت های کلی(DOS) و جزئی(PDOS) در تقریب

یکی دیگر از کمیت های محاسبه شده در این پژوهش چگالی حالات جزئی و کلی برای ساختار حجمی باریم تیتانات می باشد. منظور از چگالی حالات یک سیستم تعداد حالت های الکترونی قابل دسترس در واحد حجم در واحد انرژی است. یک چگالی حالت بزرگ در یک تراز انرژی به معنی زیاد بودن تعداد حالتهای قابل دسترس برای اشغال شدن است. چگالی حالتهای کلی، مجموعه ای از چگالی حالتهای جزئی اتمهای تشکیل دهندهی آن و چگالی حالتهای کلی یک اتم، مجموعه ای از چگالی حالتهای اوربیتالهای اتمی آن اتم میباشد. آنالیز چگالی حالتهای کلی یک اتم، مجموع چگالی حالتهای جزئی ترکیب نشان می دهد که کدام اتمها نقش بیشتری در شکل گیری ترازهای انرژی داشتهاند و از روی چگالی حالتهای جزئی اتمها حتی میتوان سهم اوربیتالی آنها در شکل گیری ترازهای انرژی داشتهاند و از روی مشخص نمود. چگالی حالتهای اطراف تراز فرمی از اهمیت خاصی برخوردار است، چون بسیاری از خواص از جمله رسانش الکتریکی به آنها وابسته است. نمودار چگالی حالتهای کلی ساختار حجمی مهانگونه که قبلا اشاره شد در این نمودارها سطح انرژی صفر، موقعیت تراز فرمی را نشان میده که که است. همانگونه که قبلا اشاره شد در این نمودارها سطح انرژی صفر، موقعیت تراز فرمی را نشان میده که



شکل(۵-۷): نمودار چگالی حالت کلی ساختار حجمی در دو حالت الف) اسپین های بالا و پایین و ب) غیر اسپینی با تقریب GGA.

با توجه به شکل (۵–۷– ب) مقدار گاف نواری ۷۷ ۱/۸۷ می باشد. بررسی نمودار چگالی حالت ها در شکل (۵–۷–الف) نشان می دهدکه چگالی حالتهای برای اسپین بالا و اسپین پایین متقارن بوده که حاکی ازعدم وجود خاصیت مغناطیسی این نمونه می باشد. نمودار چگالی حالت های جزئی برای دو اتم Ba و Ti برای ساختار حجمی BaTiO₃ در شکل(۵–۸) رسم شده است. همانطور که در دو نمودار مشاهده می شود، در نوار رسانش بیشترین سهم در چگالی حالت ها ، مربوط به اوربیتال های ۳۵ اتم Ba، بعد از آن ۲۲ اتم O و مقدار کمی هم اوربیتال ۴۵ اتم Ba است. در نوار ظرفیت بیشترین سهم در چگالی حالتها ، برای ساختار حجمی، مربوط به اوربیتال های ۲۲ اتم O، بعد از آن ۵۵ اتم Ba است. حالت های اطراف تراز فرمی در هر دو نوار رسانش و ظرفیت ناشی از هیبریداسیون اوربیتال های ۳۵–

Ti و C-CP می باشد. با توجه به نمودار چگالی حا لت ها ، نقش اوربیتال های ۳۵ و ۴S اتم O ، در بازه انرژی رسم شده بسیار ناچیز می باشد و می توان نتیجه گرفت که این حالت ها در ناحیه مغزی توزیع شده اند که این موضوع به جایگزیدگی الکترون های این اوربیتال ها اشاره دارد. نتایج بدست آمده در توافق با نتایج گزارش گروه کوهن و همکاران می باشد[۱۶].



شکل (۵-۸): نمودار چگالی حالت های جزئی اتم های موجود برای ساختار حجمی BaTiO₃ محاسبه شده با تقریب. GGA.

۵-۵ بررسی ساختار الکترونی BaTiO3 با استفاده از تقریب LDA

نمودار ساختار نواری BaTiO₃ محاسبه شده با استفاده از تقریب LDA در بازه انرژی AeV تا ۱۴ eV در شکل (۵–۹) ، نشان داده شده است. گاف نواری به دست آمده در این تقریب مستقیم و در حدود ۱/۸۳ eV می باشد. بررسی ساختار نواری ، اطلاعات مفیدی را برای تحلیل رفتار اپتیکی ماده فراهم می آورد.



شکل(۵-۹): نمودار ساختارنواری BaTiO₃ محاسبه شده با استفاده از تقریب LDA.

مقایسه ساختارهای نواری محاسبه شده با تقریب LDA و تقریب GGA نشان می دهد که با تغییر تقریب های بکار رفته مقدار گاف اندکی تغییر می کند. گاف نواری بدست آمده با تقریب LDA حدود ۴۰meV کمتر از تعداد آن با استفاده از تقریب GGA است. در جدول(۵-۸) مقایسه ای بین گاف نواری بدست آمده در این پژوهش با کارهای تجربی و نظری انجام داده شده است.

گاف نواری	اين پژوهش(GGA)	اين پژوهش(LDA)	نظری (GGA)	نظری(LDA)	تجربى
	Г	Г	Г	Г	Г
Band Gap	١/٨٧	١/٨٣	١/٨۵[١۶]	١/٨[١۶]	٣/٢[١٧]

جدول (۵-۸): مقایسه گاف نواری محاسبه شده با نتایج دیگران برای ساختار حجمی باریم تیتانات.

LDA اچگالی حالت های کلی وجزیی در تقریب-۵-۵

نمودار چگالی حالت های کلی ساختار حجمی BaTiO₃ با استفاده از تقریب LDA در شکل (۵-۱۰) نشان داده شده است. نمودار چگالی حالت محاسبه شده با تقریب LDA نشان می دهدکه نوار رسانش و نوار ظرفیت ۱/۸۳eV از هم فاصله دارند.



شکل(۵-۰۱): نمودار چگالی حالت های کلی مربوط به ساختار حجمی BaTiO₃ با تقریب LDA.



شکل (۵–۱۱): نمودارهای چگالی حالت های جزیی برای ساختار حجمی BaTiO₃ با تقریب LDA.

این نمودار هم با تفاوت ناچیزی در گاف مشابه نمودار در تقریب GGA می باشد. با نگاهی دقیق تر به نمودار چگالی حالت های جزئی اتم های Ti , Ba و O در شکل (۵–۱۱) نقش اوربیتال های وابسته به اتم باریوم و تیتانیم و اکسیژن را می توان مشاهده کرد. با دقت در نوار ظرفیت مشاهده می کنیم که این نوار شامل، اوربیتال های ۳۵ اتم تیتانیوم و اوربیتال ۲۹ در اتم O می باشد. حالت های مشاهده شده در محدوده ی انرژی نزدیک تراز فرمی مربوط به هیبریداسیون اوربیتال های ۲۷ اتم O و ۳۵ اتم تیتانیوم و ۴۵ اتم باریوم است که اوربیتال های ۲۷ اتم O اثر بیشتری دارند. در نوار O اتم نیز شاهد نقش موثر اوربیتال های ۳۵ اتم تیتانیوم هستیم.

۵-۶ بررسی کمیت های اپتیکی

۵-۶-۱ تابع دی الکتریک

نمودارهای بخش حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک برای هر دوتقریب GGA و GGA محاسبه و درشکل های(۵–۱۲) و (۵–۱۳) نشان داده شده است. در قسمت حقیقی تابع دی الکتریک محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA قله هایی درانرژی های Y/۵eV و ۷۵–۷۲ و ۹۵ مقایسه آن با کارهای دیگران که در فصل دوم به آن اشاره شد سازگاری خوبی دارد[۲۳]. قله در انرژی V9 ۲/۵ منخصه گذار از تراز ۲۲ اتم اکسیژن به تراز ۳۵ اتم تیتانیم می باشد که در نقطه Γ رخ می دهد.



شکل(۵-۱۲): نمودارهای بخش حقیقی تابع دی الکتریک ساختار حجمی برحسب انرژی محاسبه شده با استفاده از دوتقریب GGA وLDA، در دو راستای[۱۰۰]و[۲۰۰].

در قسمت حقیقی تابع دی الکتریک محاسبه شده با استفاده با تقریب LDA قله ها در انرژی های دیگری رخ می دهند.

بخش حقیقی تابع دی الکتریک در انرژی صفر، معرف ثابت دی الکتریک استاتیک (0=0) ٤ می باشد که مقدار آن درتقریب GGA براب VPV و در تقریب LDA برابر VFeV است. بررسی رفتار تابع دی الکتریک نشان می دهدکه در هر دو راستای [۱۰۰] و[۲۰۱] مقادیر توابع دی الکتریک تابع دی الکتریک نشان می دهدکه در هر دو راستای [۱۰۰] و [۲۰۱] مقادیر توابع دی الکتریک نشان می -باشند که این نشانگر همسانگرد بودن ساختار مورد مطالعه است. بررسی شکل (۵–۱۲) نشان می دهد که در هر دو راستای [۱۰۰] و [۲۰۱] مقادیر توابع دی الکتریک نشان می -باشند که این نشانگر همسانگرد بودن ساختار مورد مطالعه است. بررسی شکل (۵–۱۲) نشان می دهد که قسمت حقیقی تابع دی الکتریک با افزایش انرژی از محدوده انرژی ۷۰/۲۲ در تقریب OGA و ۷۹۱۱در تقریب LDA منفی می شود. فرکانسی که در آن قسمت حقیقی تابع دی وضعیت ماده رفتار مثبت به منفی تغییر علامت می دهد فرکانس پلاسایی نامیده می شود.در این وضعیت ماده رفتار فلزی از خود نشان می دهد فرکانس پلاسایی نامیده می شود.در این تیتانات تا انرژی حدود V معار ۲۰۲۱ در تقریب GGA و V۹۱ در تقریب LDA دارای رفتار دی وضعیت ماده رفتار فلزی از خود نشان داده و لذا در مقابل نور فرودی کدر خواهد شد. بنابراین باریم الکتریکی است و از آن به بعد رفتار فلزی از خود نشان می دهد. نمودار های قسمت های موهومی تابع دی دی الکتریکی است و از آن به بعد رفتار فلزی از خود نشان می دهد. نمودار های قسمت های موهومی تابع دی الکتریکی است و از آن به بعد رفتار فلزی از خود نشان می دهد. نمودار های قسمت های موهومی تابع دی الکتریک درشکل (۵–۱۳) برای تقریب های GGA و کا۱ در تقریب می شود. در استاهای [۱۰۰] و [۱۰۰]



شکل (۵–۱۳): نمودارهای قسمت موهومی تابع دی الکتریک ساختار حجمیBaTiO3 برحسب انرژی محاسبه شده با استفاده از دوتقریب GGA و LDA ،در دو راستای [۱۰۰]و[۰۰۱].

لبه جـذب در انرژی حـدود گـاف نواری محـاسـبه شـده در قسـمت موهومی تابع دی الکتریک IDA بیز در این نمودارها دیده می شود ۱/۸۷eV برای تقریب GGA و ۱/۸۳ برای تقریب LDA نیز در این نمودارها دیده می شود قله های مشاهده شده در نمودارهای قسمت موهومی تابع دی الکتریک نشانگر گذارهای مجاز بین حالتهای الکترونی از نوار ظرفیت به نوار رسانش است.

۵-۶-۲ ضریب شکست و ضریب خاموشی

ثابت دی الکتریک مختلط یک جامد با رابطه زیر داده می شود:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{7-a}$$

که قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک وابسته به ثابت های اپتیکی ضریب شکست (۵) و ضریب خاموشی (k(۵) هستند که با روابط زیر داده می شوند:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2(\omega) \cdot k^2(\omega) \tag{(-0)}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega)$$
 ($\Delta - \Delta$)

مقادیر ضریب شکست، خاموشی و بازتاب با استفاده از روابط اپتیکی محاسبه شده است. جذر تابع دی الکتریک در انرژی صفر، ضریب شکست در انرژی صفر ضریب شکست استاتیک را می دهد:

$$n_{x}(0) = \sqrt{Re\varepsilon_{x}(0)} \tag{9-a}$$

$$n_{z}(0) = \sqrt{Re\varepsilon_{z}(0)} \tag{Y-\Delta}$$

دانستن ضریب شکست یک ماده اپتیکی برای استفاده آن در ساخت قطعات اپتیکی حائز اهمیت است[۵۲]. نمودارهای ضریب شکست محاسبه شده با استفاده از تقریب های GGA و LDA در شکل (۵-۱۴) نشان داده شده است.



شکل(۵–۱۴): نمودارهای ضریب شکست ساختار حجمی شده برای BaTiO₃ برحسب انرژی محاسبه شده با استفاده از دوتقریب GGA و LDA در دو راستای [۱۰۰]و[۱۰۰].

مقدارضریب شکست استاتیک با استفاده از تقریب های GGA و LDA به ترتیب برابر eV و ۲/۶ eV و GGA به ترتیب برابر LDA و در بد بدست آمد. که با مقایسه نمودارها پی می بریم که ضریب شکست در تقریب GGA نسبت به تقریب LDA سازگاری بهتری با کارهای دیگران دارد[۲۳].

نمودار ضریب شکست (۵) n برحسب انرژی فوتون همان نمودار پاشندگی است. هرگاه ضریب شکست با افزایش انرژی و فرکانس ، زیاد شود ماده شفاف خواهد بود و در مواردی که ضریب شکست با افزایش انرژی کم شود جذب اتفاق می افتد[۵۳]. تمامی قله های ایجاد شده در طیف ضریب شکست به قله های قسمت موهومی تابع دی الکتریک مربوط می شوند. ضریب خاموشی (۵) محاسبه شده با استفاده از تقریب های GGA و LDA در دو راستای [۱۰۰]و[۱۰۰] درشکل های (۵–۱۵) نشان داده شده است. ضریب خاموشی معیاری از میزان جذب فوتون در ماده است. درصورت هر چه کوچکتر بودن ضریب خاموشی عبور امواج الکترومغناطیسی از درون ماده راحت تر انجام شده و برای ضریب خاموشی بزرگتر، نفوذ امواج به درون محیط دشوارتر خواهد بود[۵۶]. در نمودار ضریب خاموشی شاهد حضور قله هایی هستیم که نشانگر بیشترین مقدار جذب فوتون فرودی در این نواحی انرژی است.



شکل(۵–۱۵): ضریب خاموشی برای ساختار حجمی BaTiO3 بر حسب انرژی محاسبه شده با استفاده از دوتقریب GGA وLDA ، در دو راستای [۱۰۰]و[۰۰۱]. رفتارضریب خاموشی محاسبه شده توسط تقریب های LDA وGGA در انرژی های مختلف قدری با یکدیگر متفاوت است. اگرچه در انرژی های نزدیکی لبه جذب و بالاتر شاهدافزایش ضریب خاموشی در هر دوتقریب هستیم.

۵-۶-۳ ضریب جذب

در شکل(۵-۱۶) منحنی ضریب جذب برای ساختار حجمیBaTiO₃ بر حسب انرژی فوتون فرودی محاسبه شده با هر دو تقریب GGA کل نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می کنیم تا یک انرژی آستانه که لبه جذب نامیده می شود جذبی صورت نمی گیرد. این رفتاردر هر دو تقریب مشاهده می شود. بعد از گذار از لبه جذب، ضریب جذب شروع به افزایش می کند و قله هایی در طیف های جذب در موقعیت های انرژی Vo ۴/۵ و Vo ۵/۱۰برای تقریب GGA و Vo و Vo ۱۱در تقریب LDA ظاهر می شود. هیچ تفاوتی در طیف های جذب محاسبه شده در دو راستای [۱۰۰] و (۱۰۰] مشاهده نمی شود یعنی جذب فوتون ها برای گذار بین ترازهای مختلف انرژی به صورت همسانگرد صورت می پذیرد. رفتار منحنی های جذب در ناحیه انرژی محاسبه شده مشابه رفتار ضرایب خاموشی می باشد.


شـکل(۵-۱۶): نمودارهای ضـریب جذب برای سـاختار حجمیBaTiO3 برحسـب انرژی محاسـبه شـده با استفاده از دوتقریب GGA و LDA ، در دو راستای[۱۰۰]و[۱۰۰].

قله های اصلی نمودار نشان دهنده گذارهای الکترونی از تراز اشغال شده نوار ظرفیت به تراز اشغال نشده در نوار رسانش می باشند، قله های مشاهده شده در طیف های جذب همچنین متناظر با موقعیت انرژی قله های مشاهده شده درطیف موهومی تابع دی الکتریک است.

۵-۶-۴ بازتابندگی

نمودار بازتابندگی اپتیکیR(w) محاسبه شده در محدوده انرژیV۱۴ eV- در شکل(۵- ۱۷) نشان داده شده است.



شکل(۵–۱۷): نمودارهای بازتابندگی(۵)R برای ساختارحجمیBaTiO₃ برحسب انرژی محاسبه شده با استفاده از دوتقریب GGA وLDA دردوراستای [۱۰۰]و[۱۰۰].

با توجه به نمودار طیف بازتابندگی ،مقدار بازتابندگی در انرژی صفر در راستاهای x و z که در تقریب GGA برابر eV و برای تقریب LDA حدود eV ۵، می باشد. مقدار بازتابندگی در تقریب GGA تا حدود انرژی ۸eV و در تقریب LDA تا حدود انرژی ۴eV روند افزایشی داشته و سپس مقداری کاهش و دوباره افزایش می یابد. قله های غالب بازتابندگی در تقریب GGA در موقعیت –های ۴/۴eV و ۴/۴eV در موقعیت های ۷/۴ eV و ۸eV و ۱۹۷ ودر تقریب LDA رخ می دهد.

۵-۶-۵ رسانندگی اپتیکی

الکترون های حالت های اشغال شده، در اثر جذب فوتون، به حالت های اشغال نشده در بالای تراز فرمی برانگیخته می شوند. به این نوع گذار بین نواری رسانندگی اپتیکی و به جذب فوتون توسط الکترونها، جذب بین نواری گفته می شود. نمودار رسانندگی $\sigma(\omega)$ ساختار حجمی BaTiO₃ محاسبه شده با جذب بین نواری گفته می شود. نمودار رسانندگی $\sigma(\omega)$ ماختار حجمی GGA محاسبه شده با استفاده از تقریب های GGA و LDA در هر دو راستای x و z در شکل (۵– ۱۸) نشان داده شده است.



شکل (۵–۱۸): نمودارهای رسانندگی اپتیکی برای ساختار حجمیBaTiO₃ برحسب انرژی محاسبه شده با استفاده از دوتقریب GGA وLDA ،دردوراستای [۱۰۰]و[۱۰۰].

همانطور که قبلا بیان شد، قسمت حقیقی رسانندگی با قسمت موهومی تابع دی الکتریک متناسب است. شروع رسانندگی اپتیکی از انرژی هایی خواهد بود که متناظر با گاف نواری است. رسانندگی اپتیکی در تقریب GGA از انرژی حدود ۲ eV برای راستای x و z شروع شده و با افزایش انرژی فوتون، رسد. رسانندگی اپتیکی افزایش پیدا کرده و در گستره انرژی ۴eV و ۱۰eV به بیشترین مقدار خود می رسد. بیشترین میزان رسانندگی در تقریب LDA در انرژی های حدود AeV و ۱۹۷۷ رخ می دهد. در گستره انرژی های پائین تر از گاف نواری ، انرژی فوتون های فرودی برای برانگیختگی الکترون ها به نوار رسانش کافی نبوده در نتیجه رسانندگی اپتیکی دراین نواحی انرژی صفر است. با توجه به نمودار های ضریب جذب و رسانندگی، مشاهده می شود در انرژی هایی که بیشترین ضریب جذب اتفاق می افتد، بیشینه رسانندگی اپتیکی را مشاهده می شود.

۵-۶-۶ اتلاف انرژی

برای توصیف اتلاف انرژی در مورد الکترون های سریعی که در ماده حرکت می کنند نمودار اتلاف انرژی براساس معادله (۴–۲۷)رسم شده است. مطابق شکل (۵–۱۹) قله های اتلاف انرژی در تقریب GGA در انرژی های ۵eV و بین۱۴eVو در تقریب LDA در انرژی های حدود ۸/۵eV و۱۹۷–۱۱eV رخ می دهد.



شکل(۵–۱۹): نمودارهای اتلاف برای ساختار حجمی BaTiO₃ برحسب انرژی محاسبه شده با استفاده از دوتقریب GGA وLDA ،دردوراستای [۱۰۰]و[۱۰۰].

در بعضی نواحی انرژی که اتلاف بیشینه است (انرژی از حدود ۱۰eV به بعد در تقریب GGA و حدود

LDA به بعد در تقریب LDA) قسمت حقیقی تابع دی الکتریک منفی است.

۵−۷ بررسی خواص الکترونی و اپتیکی نانو لایه BaTiO3

باتوجه به آن که تقریب GGA نسبت به تقریب LDA سازگاری بهتری بانتایج تجربی دارد در نتیجه برای بررسی نانولایه از تقریب GGA استفاده گردید. نتایج حاصل از مطالعه ساختار الکترونی و خواص اپتیکی نانو لایه BaTiO₃ در ادامه ارائه شده است. برای بررسی ساختار الکترونی، چگالی حالتهای کلی و ساختار نواری و برای خواص اپتیکی، قسمت های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک، ضریب جذب، ضریب خاموشی، رسانندگی اپتیکی و بازتابندگی محاسبه شد.

برای ایجاد یک نانو لایه, در راستای بردار شبکه c یک خلاء به اندازه ی A^0 وارد گردید و بهینه سازی نقاط K برای نانو لایه $BaTiO_3$ در تقریب GGA برای سلول $1 \times 8 \times 8$ انجام شد با ساختار مکعبی ساده ساخته شد که در شکل (۵–۲۰) طرح شماتیک از آن نمایش داده شده است.



شكل (۵-۲۰) : ابرسلول نانو لايه BaTiO₃ .

برای محاسبه ساختار الکترونی و اپتیکی این ترکیب ابتدا بهینه سازی این ابر شبکه انجام شد. در این محاسبات نیز از روش "امواج تخت تقویت شده خطی باپتانسیل کامل" (FP-LAPW) استفاده شد. محاسبات مورد نظر با استفاده از نرم افزار WIEN2K انجام شدند. با انجام عملیات بهینه سازی حجم، و با توجه به تغییر تقارن پارامترهای بهینه ثابت های شبکه به صورت $c = 14/784^{0}$, $a = b = 7/984^{0}$ به دست آمد(جدول۵–۵). برای بررسی درستی ساخت این ابر سلول آن را در راستاهای مختلف گسترش دادیم و همان طور در شکل (۵–۲۱) نشان داده شده است، نانو لایه ها یی با خلا ۱۰ آنگسترمی بین آن ها در نظر گرفته شد.



شکل (۵-۲۱) : نانو لایه های BaTiO₃ با فاصله ۱۰ آنگسترمی از یکدیگر.

۵-۷-۱ خواص الکترونی

۵–۷–۱–۱ ساختار نواری

با بررسی ساختار نواری می توان مقدار گاف نواری و روند تغییرات آن را به دست آورد. ساختارهای نواری بررسی شده برای نانولایه باریم تیتانات در شکل (۵–۲۲) رسم شده است. محاسبه ساختار نواری مورد بررسی نشان می دهد که این نانوساختار دارای گاف نواری مستقیم می باشند و بالاترین نقطه مورد بررسی نشان می دهد که این نانوساختار دارای گاف نواری مستقیم می باشند و بالاترین نقطه نوار ظرفیت و پائین ترین نقطه نوار رسانش در نقطه T قرار دارند. مقادیر گاف نواری برای نواری برای نمونه رسم شده است. محاسبه ساختار نواری نوار ظرفیت و پائین ترین نقطه نوار رسانش در نقطه T قرار دارند. مقادیر گاف نواری برای نمونه رسم شده که این ناوساختار حجمی BaTiO₃ حدود Ve ۸/۰۰بیشتر است. افزایش در گاف نواری به دلیل اثرات مکانیک کوانتومی ظاهر شده در ابعاد نانوساختار قابل پیش بینی است. گاف نواری بدست آمده در توافق با مقادیر تئوری گزارش شده در کارهای دیگران می باشد[۲۵]. در جدول

(۵-۹) مقایسه ای بین ساختار حجمی و نانو لایه صورت گرفته است.



شكل(۵-۲۲): ساختار نوارى نانولايه BaTiO₃ .

جدول(۵-۹): مقایسه ساختار حجمی ونانولایه BaTiO₃ برحسب eV.

ساختار	انرژی کل	انرژی	گاف	انرژی	مدول
	(eV)	فرمی(eV)	انرژی(eV)	بستگی(eV)	حجمی(GP)
حجمیBaTiO۳	-70.787/79	٠/۴	١/٨٧	- 34/7871 •	188/2281
نانولايەBaTiO۳	-4.72.8/18	• / ١	۲/•۵	-87/22822	۵۸/۴۴۲۳

۵-۷-۱-۲ محاسبه چگالی حالت های کلی و جزئی

چگالی حالت های کلی برای نانولایه BaTiO₃ در دو حالت اسپینی و غیراسپینی در شکل (۵-۲۳) رسم شده است. در نمودار چگالی حالت ها مقیاس انرژی صفر نشان دهنده مکان تراز فرمی است.



شکل (۵-۲۳) : نمودار چگالی حالت های کلی مربوط به نانولایه برای حالت الف) اسپینی و ب) غیر اسپینی ج) غیر اسپینی در بازه انرژی های بالاتر، با استفاده تقریب GGA.

نوار ظرفیت در ناحیه زیر تراز فرمی از نوار رسانش که بالای تراز فرمی است جدا شده است. تقارن چگالی حالت های مربوط به اسپین بالا وپایین نشانگر غیر مغناطیسی بودن نانولایه BaTiO₃ در نظر گرفته می باشد. از نمودار چگالی حالت کل ساختار نانولایه BaTiO₃ گاف نواری برابر ۲/۰۴۸ eV بدست آمد. که با مقایسه با کارهای دیگران سازگاری خوبی دارد [۳۳]. برای بررسی نقش هر یک از اوربیتال های اتم های تشکیل دهنده نانو لایه باریم تیتانات، چگالی حالت های جزئی محاسبه شدند. در شکل (۵–۲۴) چگالی حالت های جزئی هر یک از اتم هایBa و آTو O در نوارهای ظرفیت و رسانش رسم شده است.



شکل (۵-۲۴): نمودارهای چگالی حالت های جزئی برای نانولایه BaTiO₃.

شـکل (۵–۲۴) نشـان می دهد که برای نانولایه اتم Ti-۳d بیشـترین سـهم را در نوار ظرفیت دارد و نقش اوربیتال های s و p این اتم ناچیز می باشد. در نوار رسانش بیشترین سهم را در اوربیتالO-۲P می باشد که تقریبا همانند ساختار حجمی این ترکیب است.

۵-۷-۲ خواص اپتیکی

در این بخش به نتایج حاصل از بررسی خواص اپتیکی نانولایهBaTiO₃ پرداخته شده است. با توجه به روابط اشاره شده می توان رفتار وابسته به فرکانس یک ساختار را توضیح داد.

۵-۷-۲-۱ تابع دی الکتریک

همانطور که قبلا اشاره شد، برای بررسی رفتار الکتریکی و اپتیکی هر ماده تابع دی الکتریک آن مورد بررسی قرار می گیرد. تابع دی الکتریک، پاسخ بلور به یک میدان الکترومغناطیسی خارجی با انرژی $\hbar m$ می باشد. طیف های تابع دی الکتریک حقیقی و موهومی برای نانو لایه باریم تیتانات محاسبه شده در دو راستای [۱۰۰] و [۱۰۰] بااستفاده از تقریب GGA در شکل (۵–۵) نشان داده شده است. تفاوت طیف های محاسبه شده در دو راستای X و Z نشانگر عدم همسانگردی نا نولایه BaTiO₃ می -باشد. بیشینه قسمت موهومی تابع دی الکتریک به ترتیب در انرژی های حدود V/۸۷ee می -باشد. بیشینه قسمت موهومی تابع دی الکتریک به ترتیب در انرژی های حدود ۷/۸۷ee می -می دهد. در نواحی که ثابت دی الکتریک منفی می شود(در راستای Z) نانو لایه تابش فرودی را می دهد. در نواحی که ثابت دی الکتریک منفی می شود(در راستای Z) نانو لایه تابش فرودی را جذب می کند و در واقع در این راستا رفتار فلزی از خود نشان می دهد. فرکانس پلاسما در این راستا برابر ۷/۸۷ می باشد. البته رفتار نانو لایه در بیشتر نواحی انرژی یک رفتار دی الکتریکی است. بخش موهومی تابع دی الکتریک نشان می دهد که درراستای [۰۰۱] نقطه ۲/۰۸ و در راستای بخش موهومی تابع دی الکتریک نشان می دهد که درراستای آیا آنو لایه تابت و در راستای



شکل(۵-۲۵) : نمودارهای تابع دی الکتریک برحسب انرژی برای نانو لایه BaTiO3 دردو راستای [۰۰۱]و [۱۰۰]، الف) بخش حقیقی ب) بخش موهومی .

این نقاط، آستانه ی گذار اپتیکی مستقیم بین بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش را نشان می دهند تنها در راستای [۰۰۱] همخوانی خوبی با گاف نواری نا نولایه وجود دارد. همانطور که ملاحظه می گردد خواص اپتیکی ساختار نانولایه برخلاف نمونه حجمی به راستا بستگی دارد.

۵-۷-۲-۲ ضریب شکست و ضریب خاموشی

نحوه انتشار نور در نمونه با استفاده از ضریب شکست مختلط سنجیده می شود. بخش حقیقی ضریب شکست مختلط (n) سرعت نور در محیط را تعیین می کند. نمودارهای ضرایب شکست و خاموشی محاسبه شده برای نانو لایه باریم تیتانات در شکل (۵–۲۶) نشان داده شده است. در اولین ناحیه انرژی ا(۴eV) ضریب شکست مقادیر بیشتری دارد پس در نتیجه نانولایه تابش فرودی را عبورمی دهد. در محدوده انرژی (۹eV)، که ضریب خاموشی به بیشینه مقدار خود می رسد که به معنای جذب امواج الکترومغناطیسی در این ناحیه است. در آخرین ناحیه (۱۰–۱۴eV) مجددا عبور امواج الکترومغناطیس از نمونه غالب می شود. در هردو ضرایب شکست و خاموشی ناهمسانگردی در دو راستای x و z دیده می شود.



شکل (۵-۲۶) : الف) نمودار ضریب شکست برحسب انرژی ب) نمودار ضریب خاموشی برحسب انرژی، برای نانولایه BaTiO3 محاسبه شده در دو راستای[۱۰۰] و[۰۰۱].

در اولین ناحیه انرژی یعنی در ناحیه قبل از لبه جذب، شاهد هیچ گونه جذبی برای نمونه ها نیستیم. با افزایش انرژی فوتون فرودی روند افزایشی جذب تا انرژی های حدود ۹eV برای همه نمونه ها ادامه می یابد و سـپس با افزایش بیشـتر انرژی شاهد کاهش میزان جذب هستیم. این رفتار متناظر با رفتار ضریب شکست در ناحیه انرژی محاسبه شده می باشد. موقعیت قله های اصلی که ناشی از گذار بین حالت های اشـغال شـده در زیر تراز فرمی به حالتهای اشغال نشده در نوار رسانش مربوط می باشد، با قله های اصلی ظاهر شده در نمودارهای جذب و بخش موهومی تابع دی الکتریک تقریبا تطابق دارند.

۵-۷-۲-۳ ضریب جذب

ضریب جذب محاسبه شده بر حسب انرژی فوتون فرودی برای نانولایه باریم تیتانات با استفاده از تقریب GGA در شکل (۵-۲۷) نشان داده شده است.



شکل (۵-۲۷): نمودار جذب برحسب انرژی در نانولایه برای دو راستای [۱۰۰] و [۰۰۱].

همانطور که در این شکل مشاهده می شود جذب در نانولایه در حدود انرژی ۱/۸ eV شروع می شود و مقدار آن در راستای [۰۰۱] در ۷/۸۶ eV و در راستای [۱۰۰] در حدود ۸/۵ eV به بیشینه می رسد.

۵-۷-۲-۴ باز تابندگی

طیف بازتابندگی (۵۵) R محاسبه شده در دو راستا x و z برای نانو لایه BaTiO در شکل (۵–۲۸) نشان داده شده است. مقدار انرژی ای که به ازای آن بازتابندگی بیشینه می شود در محدوده انرژی است که در آن محدوده انرژی ضرایب شکست و خاموشی بیشینه می شوند. همانگونه که از نمودار بخش حقیقی تابع دی الکتریک در راستای z مشخص است فرکانس پلاسما در این بازه انرژی قرار دارد. بخش حقیقی تابع دی الکتریک در این محدوده منفی می شود، بنابراین نانو لایه باریم تیتانات در این بازه رفتار فلزی از خود نشان می دهد و بازتابندگی آن بیشینه خواهد بود. در فرکانس های بالاتر از فرکانس پلاسما بازتابندگی به سرعت کاسته شده و میزان عبور افزایش می یابد. مقدار بازتابندگی فرکانس پلاسما بازتابندگی به سرعت کاسته شده و میزان عبور افزایش می یابد. مقدار بازتابندگی نانولایه باریم تیتانایت انرژی صفر در هر دو راستا تقریبا ۲۰۶۸ بدست آمد. همانطور که شکل (۵–۲۸) نشان می دهد بازتابندگی در راستای [۱۰۰] درمحدوده ی که است آمد. همانطور که شکل (۵–۲۸) بازتابندگی آن بیشینه (درخشان) خواهد بود. در فرکانس های بالاتر از فرکانس پلاسما بازتابندگی به سرعت کم شده ومیزان عبورافزایش می یابد.



شکل (۵-۲۸) : نمودار بازتابندگی برحسب انرژی برای نانو لایه در دو راستای [۱۰۰] و [۲۰۰].

۵-۷-۲-۵ رسانندگی اپتیکی

همانگونه که قبلا نیز اشاره شد رسانندگی اپتیکی (۵) معیاری از رسانش الکتریکی در یک میدان نوسانی است. رسانندگی اپتیکی به تابع دی الکتریک ارتباط نزدیکی دارد. به طور تجربی با اندازه گیری بازتابندگی اپتیکی می توان رسانندگی اپتیکی را به دست آورد. یک ماده در صورتی از نظر اپتیکی رساناست که وقتی نور به سطح آن می تابد از خود رسانندگی نشان دهد. طیف رسانندگی اپتیکی نانو لایه BaTiO₃ در هر دو راستای [۱۰۰] و[۱۰۰] در شکل (۵–۲۹) نشان داده شده است. از آنجا که رسانندگی به گذار بین نواری (نوار ظرفیت و نوار رسانش) مرتبط است، بنابراین در نزدیکی یک گذار اپتیکی مجاز (نزدیک گاف نواری) آستانه ای برای رسانندگی در هر دو راستا مشاهده می شود.



شکل(۵-۲۹) : نمودار رسانندگی اپتیکی برحسب انرژی برای نانولایه در دو راستای [۱۰۰] و[۰۰۱].

با توجه به رابطه مسـتقیم بین قسمت موهومی تابع دی الکتریک و رسانندگی اپتیکی قله های بعدی در نمودار رسانندگی در موقعیت هایی مشابه با قسمت موهومی تابع دی الکتریک رخ می دهند.

۵-۷-۲-۶ اتلاف انرژی

تابع اتلاف انرژی الکترون عامل مهمی برای توضیح اتلاف انرژی در ماده است. طیف اتلاف انرژی برای نانو لایه باریم تیتانات با استفاده از تقریب GGA در محدوده eV ۱۴ – ۰ محاسبه شد که نتایج آن در شکل (۵–۳۰) نشان داده است. مطابق شکل قله های غالب در طیف های اتلاف انرژی در راستای [۱۰۰] و [۰۰۱] به ترتیب در eV



شکل(۵-۳۰) : نمودار اتلاف انرژی برحسب انرژی در نانولایه دردو راستای [۱۰۰] و [۰۰۱].

۵-۸ نتیجه گیری

با استفاده از نظریه تابعی چگالی، ترکیب چند فرویی BaTiO₃ مورد مطالعه قرار گرفت. در این پایان نامه خواص الکترونی و اپتیکی ساختار حجمی و نانولایه باBaTiO₃ استفاده از نظریه تابع چگالی بررسی شد. در بررسی خواص الکترونی، چگالی حالت های کلی و ساختار نواری محاسبه شدند. خواص اپتیکی نیز شامل محاسبات قسمت های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک، ضریب شکست، ضریب خاموشی، بازتابندگی، ضریب جذب و رسانندگی ایتیکی بود. محاسبات با استفاده از تقریب چگالی موضعی (GGA) و (LDA) برای ساختار حجمی و رهیافت پتانسیل کامل انجام شد. محاسبات مربوط به چگالی حالت ها و ساختار نواری نشان دادند که ساختار حجمیBaTiO₃ باگاف نواری مستقیم است. مقدار گاف نواری با استفاده از تقریب GGA و LDA برای ساختار حجمی باریم تیتانات به ترتیب حدود ۱/۸۷e۷ و ۱/۸۳۷ و برای نانو لایه آن حدود ۲/۰۴۸e۷ به دست آمد. محاسبات برای ساختار حجمی باریم تیتانات در راستاهای x ([۱۰۰]) و z ([۰۰۱]) انجام شدکه نتایج آن نشان داد که این ترکیب همسانگرد است. در ادامه خواص الکترونی و اپتیکی نانو لایه این ترکیب بررسی شد. در بررسی خواص الکترونی، چگالی حالت های کلی و جزئی و ساختار نواری محاسبه شدند. بررسی خواص اپتیکی نیز شامل محاسبه قسمت های حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک، ضریب جذب، ضریب خاموشی، بازتابندگی و رسانندگی اپتیکی بود. محاسبه با استفاده از تقریب چگالی موضعی (GGA) و رهیافت پتانسیل کامل انجام شد. نتایج نشان داد که خواص اپتیکی نانو لایه در دو راستای [۱۰۰] و [۰۰۱] غیر همسانگرد است. محاسبات مربوط به چگالی حالت ها و ساختار نواری نشان دادند نانو لایه نیز دارای گاف نواری مستقیم است. مقدار گاف نواری درنانولایه نسبت به ساختار حجمی حدود ۰/۱۸eV افزایش داشت، این افزایش در گاف نواری در نمودار تابع دی- الکتریک جابجایی لبه جذب به سـمت انرژی های بالاتر مشـاهده باشد. در محاسبات اپتیکی دیدیم شاهد افزایش رسانندگی بودیم. ثابت دی الکتریک استاتیک ((۰) ٤٦)که نشان دهنده ی پاسخ دی- الکتریک به میدان الکتریکی استاتیک است برای ساختار حجمی ۹۷ ۶/۶ و برای نانولایه دو راستای [۱۰۰] و [۱۰۰] به ترتیبev ۳ و ۳ و ۳ ۷ ۲/۲ بدست آمد. در ساختار حجمی فرکانس پلاسمونی در انرژی ۷ ۲/۳۵ وجود دارد ولی در ساختار نانولایه مقدار در راستای[۱۰۰] مشاهده گردید که برابر ۷/۸۷ بود. مقایسه طیف جذب دو ساختار تفاوت کمی در انرژی های پایین نشان میدهد ولی میزان جذب در حالت حجمی در مجموع بیش تر است. نتیجه این بررسی نشان داد که با تبدیل ساختار حجمی به نانولایه بسیاری از خواص الکتریکی و اپتیکی باریم تیتانایت تغییر میکنند که این خاصیت پتانسیل بسیار خوبی برای استفاده در قطعات اپتو الکترونیکی می باشد.

- [1] W. W. Grabow and L. Jaeger, "RNA Self-Assembly and RNA Nanotechnology," Accounts of Chemical Research, vol. 47, pp. 1871-1880, 2014/06/17 2014.
- [2] K. E. Drexler, "Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation," Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 78, pp. 5275-5278, 1981.
- [3] N. Taniguchi, "On the Basic Concept of Nano-Technology," Proc. Intl. Conf. Prod. London, 1974, 1974 1974.
- [4] D. K. Eric, "Engines of Creation. The Coming Era of Nanotechnology," Creation Engines" and "Anchor Books, 1986.
- [5] K. E. Drexler, Nanosystems: molecular machinery, manufacturing, and computation: John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [6] M. ULUDO GAN, T. C, A GIN; "First Principles Approach to BaTiO3"; Turk J

Phys, 30 (2006), 277 – 285

- [7] J. F. Scott, "Applications of modern ferroelectrics," Science, vol. 315, pp. 954-9, Feb 16 2007.
- [8] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, "First-principles investigation of ferroelectricity in perovskite compounds," Physical Review B, vol. 49, pp. 5828-5844, 03/01/1994.
- [9] N. Sai, A. M. Kolpak, and A. M. Rappe, "Ferroelectricity in ultrathin perovskite films," Physical Review B, vol. 72, p. 020101, 07/07/ 2005.
- [10] J. Junquera and P. Ghosez, "Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films," Nature, vol. 422, pp. 506-9, Apr 3 2003.
- [11] F. M. Michel-Calendini and G. Mesnard, "Band structure and optical properties of tetragonal BaTiO 3," Journal of Physics C: Solid State Physics, vol. 6, p. 1709, 1973.
- [12] M. Kitamura and H. Chen, "Electronic structure calculations of perovskite-type oxides using the self-consistent-charge extended Hückel tight-binding method," Ferroelectrics, vol. 210, pp. 13-29, 1998/04/01 1998.
- [13] M. Kitamura and H. Chen, "Electronic structures and the phase stability of perovskite-type oxides KNbO3 and KTaO3," Ferroelectrics, vol. 206, pp. 55-67, 1998/02/01 1998.
- [14] S. Saha, T. P. Sinha, and A. Mookerjee, "Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO3," Physical Review B, vol. 62, pp. 8828-8834, 10/01/2000.
- [15] R. E. Cohen and H. Krakauer, "Lattice dynamics and origin of ferroelectricity in BaTiO3: Linearized-augmented-plane-wave total-energy calculations," Physical Review B, vol. 42, pp. 6416-6423, 10/01/1990.
- [16] R. E. Cohen and H. Krakauer, "Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of batio3 and PbTiO3," Ferroelectrics, vol. 136, pp. 65-83, 1992/11/01 1992.
- [17] R. T. Mara, G. B. B. Sutherland, and H. V. Tyrell, Phys. Rev. 96, 801 (1954)
- [18] D. Bagayoko, G. L. Zhao, J. D. Fan, and J. T. Wang, "Ab initio calculations of the electronic structure and optical properties of ferroelectric tetragonal BaTiO₃," Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 10, p. 5645, 1998.

- [19] S. Sonali, T. P. Sinha, and M. Abhijit, "Structural and optical properties of paraelectric SrTiO 3," Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 12, p. 3325, 2000.
- [20] S.-H. Wei and H. Krakauer, "Local-Density-Functional Calculation of the Pressure-Induced Metallization of BaSe and BaTe," Physical Review Letters, vol. 55, pp. 1200-1203, 09/09/ 1985.
- [21] M. Cardona, "Optical Properties and Band Structure of SrTiO3 and BaTiO3,"

Physical Review, vol. 140, pp. A651-A655, 10/18/ 1965.

- [22] D. Bagayoko, G. L. Zhao, J. D. Fan, and J. T. Wang, J. Phys. Condensed Matter 10, 5645(1998).
- [23] H. Gao, Z. Yue, and L. Li, "A first-principles study on the mechanism of screening depolarizing field in two-dimensional BaTiO3 nanosheets," Journal of Applied Physics, vol. 119, p. 104102, 2016.
- [24] M. Dawber, K. M. Rabe, and J. F. Scott, "Physics of thin-film ferroelectric oxides," Reviews of Modern Physics, vol. 77, pp. 1083-1130, 10/17/ 2005.
- [25] H. E. Cline, J. F. Schenck, K. Hynynen, R. D. Watkins, S. P. Souza, and F. A. Jolesz, "MR-guided focused ultrasound surgery," J Comput Assist Tomogr, vol. 16, pp. 956-65, Nov-Dec 1992.
- [26] J. F. Scott, C. A. Araujo, B. M. Melnick, L. D. McMillan, and R. Zuleeg, "Quantitative measurement of space-charge effects in lead zirconate-titanate memories," Journal of Applied Physics, vol. 70, pp. 382-388, 1991.
- [27] W. F. Forrester and R. M. Hinde, "Crystal Structure of Barium Titanate," Nature, vol. 156, p. 177, 08/11/online 1945.
- [28] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, et al., "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," Physical Review B, vol. 46, pp. 6671-6687, 09/15/1992.
- [29] O. Auciello, J. F. Scott, and R. Ramesh, "The Physics of Ferroelectric Memories," Physics Today, vol. 51, pp. 22-27, 1998.
- [30] A. M. Kolpak, F. J. Walker, J. W. Reiner, Y. Segal, D. Su, M. S. Sawicki, et al., "Interface-Induced Polarization and Inhibition of Ferroelectricity in Epitaxial SrTiO3/Si," Physical Review Letters, vol. 105, p. 217601, 11/17/2010.
- [31] R. Ma and T. Sasaki, "Nanosheets of oxides and hydroxides: Ultimate 2D chargebearing functional crystallites," Adv Mater, vol. 22, pp. 5082-104, Dec 1 2010.
- [32] D. Dey, V. Petrykin, S. Sasaki, and M. Kakihana, "Water Soluble Na[Nb(O2)3]•2H2O as a New Molecular Precursor for Synthesis of Sodium Niobate," Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 115, pp. 808-812, 2007.
- [33] M. Osada and T. Sasaki, "Two-dimensional dielectric nanosheets: novel nanoelectronics from nanocrystal building blocks," Adv Mater, vol. 24, pp. 210-28, Jan 10 2012.
- [34] Y. G. Wang, W. L. Zhong, and P. L. Zhang, "Surface and size effects on ferroelectric films with domain structures," Physical Review B, vol. 51, pp. 5311-5314, 02/15/ 1995.
- [35] A. Kopal, T. Bahnik, and J. Fousek, "Domain formation in thin ferroelectric films: The role of depolarization energy," Ferroelectrics, vol. 202, pp. 267-274, 1997/10/01 1997.

- [36] A. M. Bratkovsky and A. P. Levanyuk, "Very large dielectric response of thin ferroelectric films with the dead layers," Physical Review B, vol. 63, p. 132103, 03/14/2001.
- [37] A. M. Bratkovsky and A. P. Levanyuk, "Abrupt Appearance of the Domain Pattern and Fatigue of Thin Ferroelectric Films," Physical Review Letters, vol. 84, pp. 3177-3180, 04/03/ 2000.
- [38] D. S. Sholl and J. A. Steckel., (2009). "Density Functional Theory: A Practical Introduction.", John Wiley & Sons, Inc., USA.
- [39] T. Shimada, S. Tomoda, and T. Kitamura, "Ab initio," Physical Review B, vol. 81, p. 144116, 04/16/ 2010.
- [40] S. K. Streiffer, J. A. Eastman, D. D. Fong, C. Thompson, A. Munkholm, M. V.

Ramana Murty, et al., "Observation of Nanoscale 180° Stripe Domains in

Ferroelectric PbTiO3 Thin Films," Physical Review Letters, vol. 89, p. 067601

, 07/19/ 2002.

- [41] T. M. Shaw, S. Trolier-McKinstry, and P. C. McIntyre, "The Properties of Ferroelectric Films at Small Dimensions," Annual Review of Materials Science, vol. 30, pp. 263-298, 2000
- [42] Y. Umeno, B. Meyer, C. Elsässer, and P. Gumbsch, "Ab initio study of the critical thickness for ferroelectricity in ultrathin Pt/PbTiO3/Pt films," Physical Review B, vol. 74, p. 060101, 08/22/ 2006.
- [43] Y. Umeno, J. M. Albina, B. Meyer, and C. Elsässer, "Ab initio calculations of ferroelectric instability in PbTiO3 capacitors with symmetric and asymmetric electrode layers," Physical Review B, vol. 80, p. 205122, 11/30/ 2009.
- [44] J. F. Scott, "Phase transitions in ferroelectric thin films," Phase Transitions, vol. 30, pp. 107-110, 1991/04/01 1991.
- [45] M. Stengel, P. Aguado-Puente, N. A. Spaldin, and J. Junquera, "Band alignment at metal/ferroelectric interfaces: Insights and artifacts from first principles," Physical Review B, vol. 83, p. 235112, 06/07/ 2011.
- [46] P. Aguado-Puente and J. Junquera, "Ferromagneticlike Closure Domains in Ferroelectric Ultrathin Films: First-Principles Simulations," Physical Review Letters, vol. 100, p. 177601, 04/29/ 2008.
- [47] Y. Zhang, G.-P. Li, T. Shimada, J. Wang, and T. Kitamura, "Disappearance of ferroelectric critical thickness in epitaxial ultrathin BaZrO3 films," Physical Review B, vol. 90, p. 184107, 11/20/ 2014.
- [48] C.-G. Duan, R. F. Sabirianov, W.-N. Mei, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymbal, "Interface Effect on Ferroelectricity at the Nanoscale," Nano Letters, vol. 6, pp. 483-487, 2006/03/01 2006.
- [49] A. K. Tagantsev, G. Gerra, and N. Setter, "Short-range and long-range contributions to the size effect in metal-ferroelectric-metal heterostructures," Physical Review B, vol. 77, p. 174111, 05/15/ 2008.
- [50] M. Stengel, D. Vanderbilt, and N. A. Spaldin, "Enhancement of ferroelectricity at metal–oxide interfaces," Nature Materials, vol. 8, p. 392, 04/19/online 2009.
- [51] M. Yanyu, G. Gregory, E. R. Julien, M. Claire, P. Alexandre, and B. Nicholas, "Polarization dependent chemistry of ferroelectric BaTiO 3 (001) domains," Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 24, p. 275901, 2012.

- [52] M. Cardona, "Optical Properties and Band Structure of SrTiO3 and BaTiO3," Physical Review, vol. 140, pp. A651-A655, 10/18/ 1965.
- [53] S.H. Wemple, "Polarization Fluctuations and the Optical-Absorption Edge in BaTiO3," Physical Review B, vol. 2, pp. 2679-2689, 10/01/1970.
 G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," Physical Review B, vol. 54, pp. 11169-11186, 10/15/1996.
- [54] C. Kittle, "Introduction to solid state Physics". ch. 18, P. 608
- [55] Dresselhaus, M. S." Solid State Physics Part II Optical Properties of Solids".P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," Physical Review B, vol. 50, pp. 17953-17979, 12/15/ 1994.
- [56] F. Wooten, (1972)."optical properties of solids", Academic press, New York.
 J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," Physical Review Letters, vol. 77, pp. 3865-3868, 10/28/1996.
- [57] G. Geneste and B. Dkhil, "Adsorption and dissociation of H2O on in-planepolarized BaTiO3(001) surfaces and their relation to ferroelectricity," Physical Review B, vol. 79, pp. 235420, 06/18/ 2009.
- [58] J. P. Perdew and Y. Wang."Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. ", Phys. Rev. B, 45, pp.13244.
- [59] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple"., Phys. Rev. Lett, 77, pp. 3865(1997).
- [60] J. Dionot, G. Geneste, C. Mathieu, and N. Barrett, "Surface polarization, rumpling, and domain ordering of strained ultrathin BaTiO3(001) films with in-plane and out-of-plane polarization," Physical Review B, vol. 90, p. 014107, 07/23/ 2014.

Abstract

In this project the electronic and optical properties of Barium titanate (BaTiO₃) were Investigated in both bulk and nanolayer forms. The calculation was done using Win2k code based on Density functional theory by LDA and GGA approximations. For this purpose after optimization of the initial paronuters the band structure and total and partial density of state were calculated for both forms. The result shows both forms have direct band gaps but the band gap for nono layer (2.048 eV) is biger than bulk form E_g =1.83 eV by LDA and E_g =1.87 eV by GGA. BaTiO₃ in bulk form has biger formation energy than nanolayer but the difference is small indicating the nano layer is also stable. The optical properties were also studies by calculating dielectric function, refractive and extinction coefficients, reflectivity, optical absorption coefficient and conductivity and energy eloss function. The result obtained for nano layer showed that the optical properties are anisotropic.

Keywords: Barium titanate (BaTiO₃), Density Functional Theory, Wien2k, Optical properties, Nano layer



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

Solid state physics

Master of Science Thesis

Investigation of structural, electronical and optical properties of BaTiO₃ nano layer

By

Shayeste Amjadian

Supervisors

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

Dr. Morteza Izadifard

February 2018