

## بررسی خواص الاستیکی و پیزوالکتریکی $SrHfO_3$ و اثر تنش تک محور بر خواص پیزوالکتریکی آن: بررسی ابتدا به ساکن

حسین شاهمیرزایی<sup>۱\*</sup>، مجید افشاری<sup>۲</sup>

<sup>۱\*</sup> نویسنده مسئول، استادیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شیراز hshahmirzaee@mut.ac.ir

<sup>۲</sup> استادیار، دانشگاه فرهنگیان اصفهان، اصفهان sci\_afshari@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۹۶/۶/۴

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۳

### چکیده

در این مقاله از محاسبات اصول اولیه در چارچوب نظریه تابعی چگالی و نظریه اختلالی تابعی چگالی، برای بررسی خواص الاستیکی و پیزوالکتریکی حالت پایه ترکیب فرضی  $SrHfO_3$  در ساختار چهارگوشی با گروه فضایی  $P4mm$  استفاده شد. برای پی بردن به ماهیت فروالکتریکی ماده در مقیاس اتمی، قطبش و تانسور بارهای مؤثر بورن محاسبه شدند. نتایج نشان می دهد که بار مؤثر بورن اتم های  $Hf$  و  $O$  بسیار بزرگ تر از مقادیر معمولی یونی است که نشان دهنده پیوند قوی میان اتم های  $O$  و  $Hf$  است. محاسبه انرژی تشکیل نشان داد که این ترکیب در صورت شکل گیری، به عناصر سازنده تجزیه نمی شود. مقادیر غیر صفر و قابل توجه تانسور پیزوالکتریک نشان دهنده وجود پیزوالکتریسیته در این ترکیب است. اثر تنش تک محور در امتداد محور  $c$  بلورشناسی بر روی قطبش، بارهای مؤثر بورن و ضرایب تنش و کرنش پیزوالکتریک این ترکیب نیز بررسی شد. مقدار قطبش با افزایش تنش تک محور از مقادیر منفی به مقادیر مثبت افزایش می یابد. این تغییرات نشان می دهند که تنش کششی، فروالکتریسیته ترکیب را افزایش می دهد، در حالی که تنش فشاری می تواند منجر به حذف فروالکتریسیته ترکیب شود. بررسی وابستگی ضرایب تنش و کرنش پیزوالکتریک به تنش تک محور نشان می دهد که با استفاده از تنش می توان کیفیت پیزوالکتریسیته ترکیب را بهبود بخشید. این نتایج می تواند در حوزه مواد جدید پیزوالکتریک بدون سرب حائز اهمیت باشد.

**واژه های کلیدی:** خواص الاستیکی، خواص پیزوالکتریکی، فروالکتریک، مواد پیزوالکتریک بدون سرب، نظریه اختلالی تابعی چگالی.

### ۱. مقدمه

استفاده های دیگر این مواد، می توان به حافظه های فروالکتریک، حس گرها، مبدل های فراسوت و آشکارسازهای پیزوالکتریک اشاره کرد که حضوری پررنگ در صنایع پیشرفته امروزی دارند [۱]. آلیاژ پروسکایت  $(PbZr_xTi_{1-x})O_3$  (PZT) به علت دارا بودن خواص فروالکتریکی و پیزوالکتریکی فوق العاده و همچنین هزینه اندک تولید، مدت های زیادی است که نقش غالب را در این زمینه بازی می کند [۲]؛ اما به علت

امواج آکوستیکی برخلاف امواج الکترومغناطیسی قابلیت انتشار در زیر آب را دارند؛ بنابراین در آشکارساز و هدایت و ناوبری در زیر آب از این امواج استفاده می شود. سونار ابزاری است که با استفاده از امواج آکوستیکی به این مهم می پردازد. عامل اصلی تولید و دریافت صوت در سونار، المان های پیزوالکتریک است که پالس های الکتریکی را به آکوستیکی و برعکس تبدیل می کنند. از

تنش تک محور می تواند کیفیت پیزوالکتریسیته این ترکیب را بهبود بخشد.

## ۲. مبانی نظری

با استفاده از روش های نظریه تابعی چگالی [۶ و ۷] و نظریه اختلالی تابعی چگالی [۸ و ۷]. می توان ویژگی های دی الکتریکی و پیزوالکتریکی گستره وسیعی از مواد را به خوبی توصیف کرد [۹ و ۱۰]. بسیاری از ویژگی های مورد نظر را می توان مستقیماً از نظریه تابعی چگالی و با استفاده از روش تفاضل های متناهی<sup>۴</sup> به دست آورد؛ به عنوان مثال ثابت های الاستیک از تنش ناشی از یک کرنش اعمالی کوچک محاسبه می شوند و بارهای مؤثر دینامیکی از قطبش ناشی از جابه جایی های زیر شبکه ای کوچک به دست می آیند [۱۱]. از سویی دیگر، استفاده از روش های اختلالی تابعی چگالی بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است زیرا با استفاده از آن ها می توان توابع پاسخ<sup>۵</sup> را به طور مستقیم و بدون محاسبات متعدد حالت پایه به دست آورد؛ بنابراین توابع پاسخ مورد نظر به صورت خودکار، نظام مند و قابل اعتماد به دست می آیند [۱۲].

## ۲-۱. فرمول بندی

یک بلور نارسانا با  $N$  اتم در یاخته واحد را در نظر بگیرید. حالت مرجعی را در نظر می گیریم که در آن  $\mathbf{a}_1$ ،  $\mathbf{a}_2$  و  $\mathbf{a}_3$  بردارهای شبکه هستند،  $\Omega_0$  حجم یاخته است و مختصات اتمی با  $R_m^{(0)}$  مشخص می شوند.  $m$  یک برچسب مرکب است (اتم و جهت جابه جایی) که از ۱ تا  $3N$  تغییر می کند و فرض می کنیم این ساختار در میدان الکتریکی ماکروسکوپی صفر، ساختار تعادلی است.

سه نوع اختلال وارد بر چنین بلوری را در نظر می گیریم: (i) جابه جایی اتم ها از موقعیت تعادلی شان  $u_m$ ؛ (ii) کرنش های همگن  $\eta_j$  که در نماد گذاری  $\eta_j$  است<sup>۶</sup> که  $j = \{1, \dots, 6\}$ ؛ (iii) میدان های الکتریکی  $\epsilon_\alpha$  که  $\alpha = \{x, y, z\}$  جهت های دکارتی را نشان می دهد. بحث

ماهیت سمی سرب موجود در آن، در آینده استفاده از آن دچار محدودیت خواهد شد. به همین دلیل برای کشف و تولید سرامیک های پیزوالکتریک بدون سرب تلاش های زیادی صورت گرفته است. اگرچه هنوز ترکیبات سرب دار در مقایسه با ترکیبات بدون سرب از لحاظ آکوستیکی بازده بیشتری دارند اما محققان به سمت کاهش این تفاوت هستند. از جمله مواد پیزوالکتریک بدون سرب می توان تیتانیت باریوم (BT)، تیتانیت سدیم - بیسموت (BNT)، تیتانیت پتاسیم - بیسموت (BKT)، نیوبات سدیم، نیوبات پتاسیم و نیوبات سدیم - پتاسیم (KNN) را نام برد [۳].

برای به دست آوردن تقریبی مناسب از ویژگی های آلیاژهای تصادفی می توان آلیاژ را متشکل از یاخته های واحدی در نظر گرفت که در یک حالت کرنش همگن قرار دارند و مقدار این کرنش از محیط موضعی غیرهمگن تعیین می شود. به کار گرفتن این تقریب مستلزم درک صحیح ویژگی های ساختاری، الاستیکی و پیزوالکتریکی مؤلفه های مجزای تشکیل دهنده آلیاژ است [۴]. یکی از روش های دستیابی به این مهم، استفاده از محاسبات اصول اولیه است. روش های اصول اولیه امکان بررسی رابطه میان ساختار اتمی و ویژگی های میکروسکوپی را فراهم می کنند که بررسی آن به صورت آزمایشگاهی مشکل است. از سوی دیگر این روش ها از این قابلیت ویژه برخوردار هستند که بتوانند ویژگی های یک سیستم فرضی را پیش بینی کرده و سرنخ های مفیدی برای کار در آزمایشگاه به دست دهند.

در این پژوهش ترکیب فرضی بدون سرب  $\text{SrHfO}_3$  در ساختار چهار کجی<sup>۱</sup> با گروه فضایی  $P4mm$  را با استفاده از محاسبات اصول اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی<sup>۲</sup> و نظریه اختلالی تابعی چگالی<sup>۳</sup> بررسی کرده و نشان می دهیم که این ترکیب در ساختار مورد نظر یک پیزوالکتریک مؤثر است. سپس اثر تنش تک محور را بر ثابت های پیزوالکتریک بررسی می کنیم و خواهیم دید که

توجه کنید که در کل بحث، قاعده جمع را در نظر می گیریم. در این بسط ضرایب مرتبه اول  $A_\alpha$ ،  $A_m$  و  $A_j$  به ترتیب با نیروها  $(F_m = -\Omega_0 A_m)$ ، قطبش‌ها  $(P_\alpha = -A_\alpha)$  و تنش‌ها  $(\sigma_j = A_j)$  در ارتباط هستند. از این مرحله به بعد فرض می کنیم که مختصات اتمی و کرنش‌ها در دستگاه مرجع به صورت کامل واهلش یافته اند، بنابراین  $A_m = A_j = 0$ . ضرایب مرتبه دوم  $B_{mn}$ ،  $B_{\alpha\beta}$ ،  $B_{\alpha j}$ ،  $B_{mj}$ ،  $B_{m\alpha}$ ،  $B_{jk}$ ،  $B_{\alpha\beta}$  ثابت نیرو، ثابت الاستیک، پذیرفتاری، بار مؤثر بورن، جابه جایی داخلی و پیزوالکتریک متناظر هستند.

با جای گذاری حجم یاخته و علامت‌های مناسب، تانسورهای تابع پاسخ مرتبه دوم اولیه به صورت زیر تعریف می شوند [۱۲]:

$$K_{mn} = \Omega_0 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_m \partial u_n} \right|_{\varepsilon, \eta} \quad (۳)$$

پذیرفتاری دی الکتریک یون ثابت

$$\bar{\chi}_{\alpha\beta} = - \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} \right|_{u, \eta} \quad (۴)$$

و تانسور الاستیک یون ثابت

$$\bar{C}_{jk} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_j \partial \eta_k} \right|_{u, \varepsilon} \quad (۵)$$

تانسورهای بلوکی قطری اولیه هستند و تانسورهای بلوکی غیرقطری عبارت اند از: تانسور بار مؤثر بورن

$$Z_{m\alpha} = -\Omega_0 \left. \frac{\partial^2 E}{\partial u_m \partial \varepsilon_\alpha} \right|_{\eta} \quad (۶)$$

تانسور کرنش داخلی در پاسخ به نیرو

خود را به جابه جایی‌هایی محدود می کنیم که در نتیجه آن‌ها تناوب یاخته بسط حفظ می شود. همچنین توجه داشته باشید که ویژگی های دمای صفر را در نظر داریم.

پاسخ‌های متناظر با این اختلال‌ها عبارت اند از: (i) نیروهای  $F_m$ ، (ii) تنش‌های  $\sigma_j$  و (iii) قطبش‌های  $P_\alpha$  که با استفاده از آن‌ها می توان توابع پاسخ مورد نظر شامل پاسخ‌های قطری  $K_{mn} = dF_m/du_n$  (ماتریس ثابت نیرو)،  $\chi_{\alpha\beta} = dP_\alpha/d\varepsilon_\beta$  (پذیرفتاری دی الکتریک) و  $C_{jk} = d\sigma_j/d\eta_k$  (ثابت‌های الاستیک) و تانسورهای پاسخ غیرقطری  $Z_{m\alpha} = dP_\alpha/du_m$  (بار مؤثر بورن<sup>v</sup>)،  $\Lambda_{mj} = dF_m/d\eta_j$  (کرنش داخلی) و  $e_{\alpha j} = dP_\alpha/d\eta_j$  (پاسخ پیزوالکتریک) را به دست آورد.

برای تعریف دقیق این کمیت‌ها، قیدها و شرایط مرزی هر تعریف باید به وضوح مشخص شود.

در ادامه رهیافتی معرفی می شود که در آن همه توابع پاسخ، به صورت مشتقات مرتبه دوم انرژی در واحد حجم نسبت به اختلال‌ها تعریف می شوند. به صورت دقیق‌تر، در حضور کرنش‌ها انرژی  $E$  به صورت انرژی در واحد حجم تغییرشکل نیافته  $\Omega_0$  تعریف می شود، در حالی که در حضور میدان الکتریکی  $\varepsilon$  با افزودن جمله‌ای متناسب با  $-\mathbf{P} \cdot \varepsilon$ ، که قطبش الکتریکی است، به آنتالپی الکتریکی [۱۳] تبدیل می گردد. در حالت کلی  $E$  را به صورت زیر تعریف می کنیم:

$$E(u, \varepsilon, \eta) = \frac{1}{\Omega_0} [E_{\text{cell}}^{(0)} - \Omega \varepsilon \cdot \mathbf{P}] \quad (۱)$$

در رابطه فوق  $E_{\text{cell}}^{(0)}$  انرژی کوهن-شم توابع بلوخ اشغال شده در واحد یاخته و در میدان صفر، و  $\Omega$  حجم تغییرشکل یافته است [۱۲]. انرژی  $E = E(u, \varepsilon, \eta)$  را حول یک دستگاه مرجع با میدان صفر بسط می دهیم:

$$E = E_0 + A_m u_m + A_\alpha \varepsilon_\alpha + A_j \eta_j + \frac{1}{2} B_{mn} u_m u_n + \frac{1}{2} B_{\alpha\beta} \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta + \frac{1}{2} B_{jk} \eta_j \eta_k + B_{m\alpha} u_m \varepsilon_\alpha + B_{mj} u_m \eta_j + B_{\alpha j} \varepsilon_\alpha \eta_j + O(3) + \dots \quad (۲)$$

$$0 = B_{nm}u_m + B_{n\alpha}\varepsilon_\alpha + B_{nj}\eta_j \quad (10)$$

و در نتیجه

$$u_m = -(B^{-1})_{mn} [B_{nj}\eta_j + B_{n\alpha}\varepsilon_\alpha] \quad (11)$$

با تعریف

$$\chi_{\alpha\beta} = - \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} \Big|_{\eta} \quad (12)$$

$$C_{jk} = \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \eta_j \partial \eta_k} \Big|_{\varepsilon} \quad (13)$$

$$e_{\alpha j} = - \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \eta_j} \quad (14)$$

و استفاده از معادلات ۳ تا ۸ تانسورهای فیزیکی دی الکتریک، الاستیک و پیزوالکتریک به ترتیب عبارت اند از:

$$\chi_{\alpha\beta} = \bar{\chi}_{\alpha\beta} + \Omega_0^{-1} Z_{m\alpha} (K^{-1})_{mn} Z_{n\beta} \quad (15)$$

$$C_{jk} = \bar{C}_{jk} - \Omega_0^{-1} \Lambda_{mj} (K^{-1})_{mn} \Lambda_{nk} \quad (16)$$

$$e_{\alpha j} = \bar{e}_{\alpha j} + \Omega_0^{-1} Z_{m\alpha} (K^{-1})_{mn} \Lambda_{nj} \quad (17)$$

نکته مهمی که در مورد معادلات ۱۵ تا ۱۶ باید در نظر داشت، این است که به علت تکین بودن ماتریس ثابت نیرو، نمی توان از آن ها به سادگی و به همان صورتی که نوشته شده اند برای محاسبات استفاده کرد. تکینگی ماتریس ثابت نیرو ناشی از این واقعیت است که این ماتریس، سه ویژه مقدار صفر دارد که به تقارن انتقالی مربوط است. علاوه بر این، در دستگاه های مد نرم<sup>۱</sup>، ویژه مقدارهای دیگری ممکن است نزدیک به صفر باشند و باید به تفاوت

$$\Lambda_{mj} = -\Omega_0 \frac{\partial^2 E}{\partial u_m \partial \eta_j} \Big|_{\varepsilon} \quad (7)$$

و تانسور پیزوالکتریک یون ثابت

$$\bar{e}_{\alpha j} = - \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \eta_j} \Big|_u \quad (8)$$

علامت خط تیره روی کمیت های  $\bar{\chi}_{\alpha\beta}$ ،  $\bar{C}_{jk}$  و  $\bar{e}_{\alpha j}$  نشان دهنده یک کمیت یون ثابت است، یعنی واهلش مختصات اتمی ناشی از اعمال میدان الکتریکی یا کرنش در آن ها منظور نشده است. توجه کنید که تانسور الاستیک یون ثابت  $\bar{C}_{jk}$  و تانسور پیزوالکتریک  $\bar{e}_{\alpha j}$  در حالت کلی، به استثنای دستگاه های با تقارن بالا که در آن ها جابه جایی های اتمی تا مرتبه اول کرنش صورت نمی گیرد، کمیت های فیزیکی مناسبی نیستند.

از کمیت های تعریف شده در معادلات ۳ تا ۸ به عنوان تانسورهای پاسخ اولیه<sup>۸</sup> یاد می شود.

## ۲-۲. تانسورهای یون واهلش یافته<sup>۹</sup>

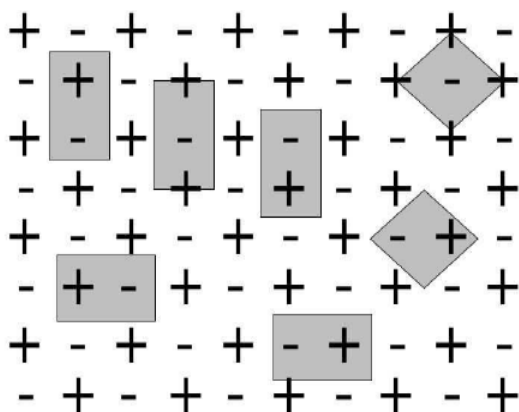
در حالت کلی برای اینکه توابع پاسخ محاسبه شده دارای مفهوم فیزیکی باشند، واهلش مختصات اتمی در اثر اعمال میدان یا کرنش (یا هر دو) باید در محاسبات منظور شود. این مسئله به ویژه برای دستگاه های قطبی فاقد مرکز تقارن، مانند فروالکتریک ها، اهمیت دارد. به جای کمیت های یون ثابت  $\bar{C}$  و  $\bar{e}$  می توان تانسورهای پاسخ یون واهلش یافته  $\chi$ ،  $C$  و  $e$  را به صورت زیر تعریف کرد [۱۲]. در این حالت انرژی را به صورت زیر در نظر می گیریم:

$$\tilde{E}(\eta, \varepsilon) = \min_u E(u, \varepsilon, \eta) \quad (9)$$

با در نظر گرفتن معادله ۲، قرارداد  $\partial E / \partial u_n = 0$ ،  $\partial E / \partial \varepsilon_\alpha = 0$  و  $\partial E / \partial \eta_j = 0$  و اینکه در بیکرنبدی مرجع نیروهای  $A_m$  صفر هستند، به دست می آوریم:

$$\mathbf{P} = \frac{e}{\Omega} \left[ \sum_{\kappa} Z_{\kappa} \mathbf{R}_{\kappa} - \int_{\Omega} \mathbf{rn}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \quad (18)$$

$Z_{\kappa}$  و  $\mathbf{R}_{\kappa}$  به ترتیب اعداد اتمی و مکان‌های اتم  $\kappa$  هستند،  $e$  بار الکترون و  $n(\mathbf{r})$  چگالی بار الکترونی است. در سیستم‌های دوره‌ای نامتناهی، رابطه فوق معتبر نیست و به علت مقید نبودن  $\mathbf{r}$  تحت تأثیر قرار می‌گیرد. در بسیاری از متون قطبش یک بلور دوره‌ای را به ممان دو قطبی یاخته واحد آن، با حجم  $\Omega_0$ ، ربط می‌دهند. اما واضح است که چنین کمیتی خوش تعریف نیست و به شدت به انتخاب یاخته واحد وابسته است. این مسئله برای یک دستگاه ساده از بارهای موضعی در شکل ۱ به تصویر کشیده شده است.



شکل ۱. دستگاه دوبعدی از بارهای کلاسیکی نقطه‌ای که با

علامت‌های + و - نشان داده شده‌اند. بسته به انتخاب یاخته واحد، ممان دو قطبی متفاوتی به دست می‌آید.

انتخاب صحیح یاخته واحد زمانی واضح می‌شود که سطح نمونه مشخص شود. برای جامدات نامتناهی با شرایط مرزی دوره‌ای هیچ سطحی وجود ندارد و به مدت طولانی مشخص نبود که قطبش یک کمیت کپه‌ای خوش تعریف است [۱۴].

نظریه پیشرفته قطبش این مسئله را حل کرد [۱۱]، [۱۶] و [۱۵]. این نظریه نشان می‌دهد که یافتن قطبش یا تغییرات قطبش سیستم‌های دوره‌ای نامتناهی با استفاده از چگالی بار دوره‌ای غیرممکن است. در عوض،

میان این مقادیر و مقادیر انتقالی توجه کرد؛ بنابراین فرآیند دقیقی برای به دست آوردن «شبه‌وارون» ماتریس  $K$  به کار می‌رود. مراحل این فرآیند به این شرح است: (i) تعیین فضای سه‌بعدی مدهای آکوستیکی و تشکیل یک ماتریس متعامد  $(3N) \times (3N)$  که سه ستون اول آن متناظر با مدهای انتقالی است؛ ستون‌های باقی مانده با استفاده از متعامدسازی گرام-اشمیت پایه‌ها به دست می‌آیند. این ماتریس با  $U$  نشان داده می‌شود؛ (ii) محاسبه  $K' = UKU^T$  که بلوک  $3 \times 3$  بالایی آن زیر فضای آکوستیکی را نمایش می‌دهد و بنابراین بایستی صفر باشد؛ (iii) بلوک  $(3N-3) \times (3N-3)$  پایینی ماتریس  $K$  برابر با  $K'_{red}$  در نظر گرفته می‌شود که متناظر است با تقلیل به زیر فضای مکمل مدهای اپتیکی؛ (iv) وارون  $K'_{red}$  با استفاده از روش‌های استاندارد به دست می‌آید و نتیجه با  $(K^{-1})'_{red}$  نمایش داده می‌شود؛ (v) جای گذاری  $(K^{-1})'_{red}$  با صفرها در سه سطر و ستون اول به منظور تشکیل ماتریس  $(3N) \times (3N)$   $(K^{-1})'$ . در پایان شبه‌وارون  $K$  به صورت  $K^{-1} = U^T (K^{-1})' U$  تعریف می‌شود.

بنابراین، با این روش، شبه‌وارون  $K^{-1}$  در زیر فضای مدهای انتقالی صفر است و در زیر فضای مکمل، وارون ماتریس اصلی است [۱۲].

### ۲-۳. نظریه پیشرفته قطبش

قطبش خودبه‌خودی یک بلور فروالکتریک با مشتق مرتبه اول انرژی آن نسبت به میدان الکتریکی در ارتباط است. بنابراین قطبش را می‌توان مستقیماً و از توابع موج حالت پایه به دست آورد. با این حال فرمول‌بندی آن بدیهی نیست. قسمتی از مسئله این است که اختلال ایجاد شده توسط میدان الکتریکی همگن، متناظر با یک پتانسیل خطی است که با شرایط مرزی دوره‌ای ناسازگار است.

بخشی متناهی از ماده به حجم  $\Omega$  را در نظر می‌گیریم. قطبش این دستگاه خوش تعریف است و متناظر است با ممان دو قطبی در واحد حجم [۱۴]:

که  $G$  یک بردار از شبکه وارون است. انتخاب مستقل نقاط  $k$  در معادله ۲۲ به عناصر ماتریسی خوش تعریفی منجر نمی‌شود اما انتگرال گیری روی منطقه بریلوئن کمیت خوش تعریفی به دست می‌دهد که شکل فاز بری نوار  $\Gamma$  را دارد و توسط زاگ توضیح داده شده است [۱۷].

با استفاده از فرمول بندی ذکر شده، قطبش خودبه‌خودی یک فروالکتریک را می‌توان به صورت تغییر قطبش، هنگامی که بلور از ساختار پارالکتریک بسیار متقارن به فاز فروالکتریک گذار می‌کند، محاسبه کرد. این روش ابتدا برای  $\text{KNbO}_3$  [۱۸] و سپس برای پروسکایت‌های گوناگون [۱۹] به منظور محاسبه قطبش خودبه‌خودی و بارهای مؤثر برون به کار گرفته شد. با استفاده از این روش، تانسور پیزوالکتریک را نیز می‌توان محاسبه کرد [۲۰]. در حال حاضر این روش در بیشتر کدهای محاسباتی انرژی کل، گنجانده شده و استفاده می‌شود.

### ۳. روش محاسبات

محاسبات ابتدا به ساکن (بدون استفاده از داده‌های تجربی و بهره‌گیری از اصول فیزیکی) این مقاله با استفاده از بسته محاسباتی ABINIT انجام گرفته است [۲۱]. ABINIT یک بسته محاسباتی است که با استفاده از برنامه اصلی آن می‌توان انرژی کل، چگالی بار و ساختار الکترونی سیستم‌های تشکیل شده از الکترون‌ها و هسته‌ها (مولکول‌ها و جامدات دوره‌ای) را در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از شبه پتانسیل‌ها و پایه‌های مبتنی بر امواج تخت یا امواج تخت بهبود یافته به دست آورد. این بسته محاسباتی همچنین شامل گزینه‌هایی برای بهینه‌کردن ساختار سیستم مورد نظر مطابق با نیروها و تنش‌های نظریه تابعی چگالی، یا شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با استفاده از این نیروها، یا محاسبه ماتریس‌های دینامیکی (فونون‌ها و ارتعاشات)، بارهای مؤثر برون، تانسورهای دی‌الکتریک، ویژگی‌های ترمودینامیکی، مکانیکی و پیزوالکتریکی بر مبنای نظریه اختلالی تابعی چگالی

تغییرات قطبش بین دو حالت بلوری با جریان قطبش طی گذار از یک حالت به حالت دیگر در ارتباط است و می‌توان آن را از طریق فاز بری توابع بلوخ فرمول بندی کرد.

یک بلور عایق با  $N$  نوار اشغال شده در نظر گرفته‌ایم که حالت‌های بلوری  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  را که از طریق یک گذار آدیاباتیک پیوسته در ارتباط هستند، شامل شود. این گذار با متغیر  $\lambda$  توصیف می‌شود (فرض بر این است که طی این گذار سیستم عایق باقی می‌ماند). تغییرات قطبش که توسط این گذار ایجاد می‌شود را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$\Delta P = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \frac{\partial P}{\partial \lambda} = P(\lambda_2) - P(\lambda_1) \quad (19)$$

قطبش  $P(\lambda)$  را می‌توان به دو سهم الکترونی و یونی تقسیم کرد:

$$P(\lambda) = P_{\text{ion}}(\lambda) + P_{\text{el}}(\lambda) \quad (20)$$

بخش یونی را می‌توان با روشی مشابه جمله اول در معادله (۱۸) محاسبه کرد:

$$P_{\text{ion}}(\lambda) = \frac{e}{\Omega_0} \sum_{\mathbf{k}} Z_{\mathbf{k}} \mathbf{R}_{\mathbf{k}} \quad (21)$$

در حالی که قطبش الکترونی به صورت فاز بری<sup>۱۱</sup> نوارهای اشغال شده فرمول بندی می‌شود [۱۱]:

$$P_{\text{el}}(\lambda) = -\frac{2ie}{8\pi^3} \sum_{n=1}^N \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} \langle \mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}^\lambda | \nabla_{\mathbf{k}} | \mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}^\lambda \rangle \quad (22)$$

توابع موج طوری انتخاب می‌شوند که شرط پیمانانه دوره‌ای را برآورده کنند، یعنی:

$$\mathbf{u}_{n,\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{u}_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}^\lambda(\mathbf{r}) \quad (23)$$

## ۴. نتایج و بحث

### ۴-۱. ویژگی‌های ساختار و اهلش یافته

از ترکیب (SHO)  $\text{SrHfO}_3$  به عنوان یک گزینه مطلوب در ساخت ابزار CMOS یاد می‌شود. ساختار این ماده در دمای اتاق اورترومبیک (Pnma) است و با افزایش دما دچار تغییر فاز می‌شود، در  $870\text{K}$  به اورترومبیک (Cmcm) تبدیل می‌شود، در حدود  $1000\text{K}$  به تراگونال (14/mcm) تغییر فاز می‌دهد و در حدود  $1360\text{K}$  مکعبی (Pm3m) است [۲۳].

ما در این پژوهش ساختار چهارکنجی با گروه فضایی  $P4mm$  را برای این ترکیب در نظر می‌گیریم و اشاره می‌کنیم که این ساختار برای این ترکیب در حال حاضر به صورت تجربی وجود ندارد. با استفاده از محاسبات اصول اولیه مبتنی بر نظریه اختلالی تابعی چگالی نشان داده شده است که این ترکیب در ساختار چهارکنجی گروه فضایی  $P4mm$  دارای خاصیت پیزوالکتریسیته است [۲۴]. در ساختار چهارکنجی  $a=b \neq c$  و  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  که  $a$ ،  $b$  و  $c$  بردارهای شبکه و  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  زاویه‌های بین بردارهای شبکه هستند، با در نظر گرفتن پارامترهای ساختاری مرجع [۲۵] به عنوان نقطه شروع، محاسبات و اهلش ساختاری شامل و اهلش مکان‌های اتمی و بردارهای شبکه، انجام گرفت. آستانه همگرایی برای نیروی وارد بر هر اتم  $0.05\text{mV}/\text{\AA}$  در نظر گرفته شد. به خاطر ملاحظات تقارنی ساختار مورد نظر، و اهلش مکان‌های اتمی فقط در راستای محور  $Z$  صورت می‌گیرد. نتایج به دست آمده به همراه نتایج محاسباتی موجود، جهت مقایسه، در جدول ۱ فهرست شده است. مختصات  $Z$  اتم‌ها نسبت به بردار شبکه در این راستا سنجیده شده‌اند.

لازم به ذکر است که نقطه شروع و اهلش مراجع [۲۴] و [۲۶] نیز با این پروژه یکسان است و در هر دوی آن‌ها و کار ما، حجم یاخته اولیه در مقایسه با نقطه شروع افزایش یافته است. نتایج به دست آمده با نتایج مرجع [۲۴]، که در آن نیز از تابعی‌های GGA استفاده شده

است. در این بسته محاسباتی، در مقایسه با برنامه‌های محاسباتی دیگر، به‌طور ویژه‌ای به محاسبات توابع پاسخ پرداخته شده و در حال حاضر سه نوع اختلال جابه‌جایی‌های اتمی (در حالی که تناوب شبکه حفظ می‌شود)، میدان‌های الکتریکی همگن و کرنش‌های همگن با استفاده از این برنامه قابل بررسی است.

در کار حاضر ابتدا و اهلش کامل ساختاری شامل بردارهای شبکه و مکان‌های اتمی انجام گرفت. سپس مشتقات مرتبه اول توابع موج ظرفیت نسبت به اختلالات جابه‌جایی‌های اتمی، میدان الکتریکی یکنواخت و کرنش، محاسبه شدند. اختلال‌های ذکر شده برای همه اتم‌ها و در سه جهت به کار رفته‌اند. در مرحله بعد، از مشتقات حاصل برای محاسبه تانسورهای پاسخ اولیه (معادلات ۳ تا ۸) استفاده شد و در پایان با استفاده از کد anadbb از بسته ABINIT، تأثیرات و اهلش منظور شد و تانسورهای پاسخ یون و اهلش یافته محاسبه شدند. برای توصیف پتانسیل تبادل-همبستگی<sup>۱۲</sup> تقریب PBE-GGA به کار برده شد [۲۲]، زیرا در مقایسه با تابعی‌های موضعی تقریب مناسب‌تری برای اکسیدهای فروالکتریک است [۴]. انرژی قطع برای بسط تابع موج ۶۰ هارتری در نظر گرفته شده و ابعاد شبکه منخورست - پیک<sup>۱۳</sup> برای محاسبات در فضای وارون  $6 \times 6 \times 6$  است. در محاسبات اثر تنش تک محور ابعاد شبکه منخورست پیک  $6 \times 6 \times 10$  است. مقادیر ذکر شده بهینه هستند و از بررسی همگرایی انرژی کل بر حسب مقادیر مورد نظر به دست آمده‌اند. برای محاسبه تنش در امتداد محور  $c$  بلورشناسی، یک کرنش کوچک در جهت  $c$  اعمال کرده‌ایم و و اهلش ساختاری را برای بردارهای شبکه عمود بر  $c$  و همه مکان‌های اتمی انجام داده‌ایم. در محاسبات و اهلش ساختاری، آستانه همگرایی برای نیروی وارد بر هر اتم و تنش‌های عمود بر محور  $c$  بلورشناسی زمانی است که این مقادیر به ترتیب کمتر از  $0.05\text{mV}/\text{\AA}$  و  $0.1\text{GPa}$  باشند. محاسبات در دمای صفر انجام گرفته است.

است، توافق بهتری دارد. در مرجع [۲۶] از تابعی‌های LDA استفاده شده است.

جدول ۱. مقادیر پارامتر شبکه و مختصه Z اتم‌ها در SHO. مکان Z اتم‌ها نسبت به بردار شبکه در این راستا سنجیده می‌شود.

	[۲۵]	کار حاضر	[۲۶]	[۲۴]
a (Å)	۴/۰۴۴	۴/۱۲	۴/۱۸۲۱	۴/۱۳۹
b (Å)	۴/۰۴۴	۴/۱۲	۴/۱۸۲۱	۴/۱۳۹
c (Å)	۴/۱۰۹	۴/۱۵	۴/۲۹۷۸	۴/۱۵۰
z (Sr)	۰/۵۳۵	۰/۵۱۶		۰/۵۱۶۴
z (Hf)	۰/۹۹۸	۰/۹۹۳		۰/۹۹۳۱
z (O <sub>I</sub> )	۰/۹۶۳	۰/۹۷۳		۰/۹۷۴۴
z (O <sub>II</sub> )	۰/۴۸۵	۰/۴۸۳		۰/۴۸۵۷

توجه کنید که از ۳ اتم اکسیژن موجود در یاخته اولیه، دو اتم اکسیژن معادل یکدیگر هستند و از این رو با  $\text{O}_I$  مشخص می‌شوند و اکسیژن سوم با  $\text{O}_{II}$  نشان داده می‌شود. است.

برای بررسی پایداری این ترکیب در ساختار مورد نظر، انرژی تشکیل آن با استفاده از این رابطه [۲۷] محاسبه شد:

$$E_f(\text{SHO}) = E_{\text{bulk}}(\text{SHO}) - E_{\text{bulk}}(\text{Sr}) - E_{\text{bulk}}(\text{Hf}) - \frac{3}{2} E_{\text{bulk}}(\text{O}_2) \quad (24)$$

سه جمله اول سمت راست رابطه فوق به ترتیب عبارت‌اند از انرژی کل انبوهه SHO، انرژی کل انبوهه Sr در ساختار تنگ‌پیکده مکعبی با گروه نقطه‌ای  $\text{Fm-3m}$  و انرژی کل انبوهه Hf در ساختار تنگ‌پیکده شش‌گوشی با گروه نقطه‌ای  $\text{P63/mmc}$ . برای محاسبات مولکول اکسیژن، یک مولکول با طول پیوند ۱۲۱pm در مرکز یک مکعب با ابعاد ۲۰bohr در نظر گرفته شده است. این کار برای اعمال شرایط مرزی دوره‌ای در حل معادلات کوهن-شم و اطمینان از عدم برهم‌کنش یاخته‌های متوالی انجام می‌گیرد.

مقدار حاصل از این رابطه در واحد فرمول شیمیایی برای سیستم مورد نظر ۳/۹۲eV- به دست آمد که با مقدار

۳/۷۹۸eV- مرجع [۲۴] در توافق است. علامت منفی انرژی تشکیل نشانه این است که اگر این ترکیب در آزمایشگاه تولید شود، پایدار بوده و به عناصر سازنده‌اش تجزیه نخواهد شد.

#### ۴-۲. قطبش و بارهای مؤثر بورن

محاسبات فاز بری [۱۷] برای این سیستم انجام گرفت و مشخص شد این سیستم دارای قطبش خودبه‌خودی به اندازه  $0.52 \text{ C/m}^2$  است که در مقایسه با مقدار  $0.75 \text{ C/m}^2$  در ترکیب  $\text{PbTiO}_3$  قابل توجه است [۲۸]. قطبش موجود در جهت محور C بلورشناسی است و علت آن جابه‌جایی‌های اتمی در راستای C و انحراف از مکان‌های ایده‌آل است. وجود قطبش در یک سیستم برای بروز خاصیت پیزوالکتریسته امری ضروری است.

مفهوم بار مؤثر بورن که با  $Z_{\kappa}^*$  نمایش داده می‌شود، کمیتی دینامیکی است که در سال ۱۹۹۳ توسط بورن معرفی شد [۲۹]. این کمیت در واقع یک تانسور است و نقش ویژه‌ای در مطالعه دینامیک بلورهای قطبی دارد. تانسور بار مؤثر بورن  $Z_{\kappa, m\alpha}^*$  اتم  $\kappa$  به صورت ضریب تناسب میان قطبش ماکروسکوپی ایجاد شده در جهت m و جابه‌جایی اتم  $\kappa$  در جهت  $\alpha$  تعریف می‌شود [۳۰]، یعنی

$$Z_{\kappa, m\alpha}^* = \Omega_0 \frac{\partial P_m}{\partial r_{\kappa, \alpha}} \quad (25)$$

که در آن  $\Omega_0$  حجم یاخته واحد،  $P_m$  بردار قطبش کل در جهت m و  $r_{\kappa, \alpha}$  مختصات یون  $\kappa$  در جهت  $\alpha$  است. بار مؤثر بر حسب مشتق مرتبه دوم انرژی کل از رابطه ۶ به دست می‌آید.

با توجه به این که قطبش این سیستم در جهت c بلورشناسی است، فقط مؤلفه‌های zz این تانسورها در آن نقش دارند و در جدول ۲ فهرست شده‌اند (تا جایی که ما می‌دانیم داده‌ای در مورد بارهای مؤثر این ترکیب ارائه نشده است).



جدول ۲. مؤلفه ZZ تانسور بارهای مؤثر بورن

اتم	$Z_{zz}^*$
Sr	۲/۵۵
Hf	۵/۵۷
O <sub>I</sub>	-۱/۸۳
O <sub>II</sub>	-۴/۴۶

به دست می‌آید که به‌طور کلی اختلاف قابل ملاحظه‌ای میان این مقادیر در دو مرجع موجود و کار ما وجود دارد. این نبود انطباق میان مقادیر تانسور الاستیک برای ترکیب  $\text{KNbO}_3$  در [۲۴, ۴] مشاهده می‌شود و برای ترکیب شناخته‌شده  $\text{PbTiO}_3$  نیز میان مقادیر محاسباتی و تجربی اختلاف وجود دارد [۲۴, ۲۸]. دلیل این انطباق‌نداشتن مقادیر تجربی و نظری، به مقدار حجم یاخته واحد، که نظریه تابعی چگالی برای سیستم مورد نظر پیش‌بینی می‌کند و همواره با حجم یاخته تجربی اختلاف دارد، نسبت داده می‌شود. این کمیت‌ها به‌شدت به حجم سیستم حساس هستند و حتی اختلاف یک درصدی پیش‌بینی حجم یاخته در محاسبات تابعی چگالی می‌تواند به ایجاد خطای بزرگی در محاسبه آن‌ها منجر شود [۱۴]. اختلاف میان مقادیر محاسباتی می‌تواند به انرژی قطع به کاررفته در محاسبات ربط داشته باشد. به‌طور کلی برای محاسبه توابع پاسخ دقیق‌تر، انرژی قطع باید بسیار بزرگ‌تر از مقدار مربوط به محاسبات حالت پایه باشد [۲۱] اما مقادیر به کاررفته در مراجع [۳۲] و [۲۴] به ترتیب ۱۵ و ۲۰ هارتری است که مقادیر نوعی برای محاسبات حالت پایه هستند.

از سویی دیگر تا زمانی که ثابت‌های الاستیک قطری  $C_{ii}$  مقادیر غالب هستند تحلیل‌های کمی اشتباهی به دست می‌آید اما تحلیل کیفی پایداری الاستیکی ترکیب تغییری نمی‌کند [۳۳]. شرایط پایداری الاستیکی برای ساختار مورد نظر ما عبارت است از:

$$\begin{cases} C_{11} > |C_{12}|; 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}) \\ C_{44} > 0; C_{66} > 0 \end{cases} \quad (26)$$

ثابت‌های الاستیک به‌دست آمده شرایط فوق را برآورده می‌کنند و بنابراین این ترکیب در ساختار چهارکنجی از نظر الاستیکی پایدار است که با نتیجه به‌دست آمده در [۳۲] سازگار است.

در فروالکتربیک‌های قوی، بار مؤثر بورن به‌طور قابل توجهی با مقادیر معمولی یونی تفاوت دارد. همان‌طور که از جدول ۲ مشخص است تفاوت قابل ملاحظه‌ای میان مؤلفه‌های ZZ بار مؤثر اتم‌های Hf و O<sub>II</sub> با مقادیر معمولی آن‌ها (یعنی  $\text{Hf}^{+2}$  و  $\text{O}^{-2}$ ) وجود دارد. نشان داده شده است که بارهای مؤثر بزرگ در بلورهای پروسکایت، ناشی از ماهیت کووالانسی پیوند میان اتم‌های فلز و اکسیژن است [۳۱]. بنابراین تفاوت قابل ملاحظه میان مؤلفه‌های ZZ بار مؤثر اتم‌های Hf و O<sub>II</sub> با مقادیر معمولی آن‌ها نشان‌گر هیبریدشدگی شدید آریتال 2p اتم O و آریتال 5d اتم Hf است و این هیبریدشدگی نقش اساسی در ویژگی‌های پیروالکتربیکی سیستم دارد. علاوه بر این، جابه‌جایی‌های اتمی در راستای c بلورشناسی نیز در اثر این هیبریدشدگی قوی صورت می‌گیرد.

#### ۴-۳. تانسور الاستیک و نرمی

در جدول‌های ۳ و ۴ به ترتیب مقادیر مؤلفه‌های تانسورهای الاستیک و نرمی آورده شده است. به منظور مقایسه، نتایج محاسباتی موجود نیز ذکر شده‌اند. تانسور نرمی وارون تانسور الاستیک است. نتایج محاسبات با تقارن‌های موجود برای ساختار مورد نظر کاملاً سازگار است. تانسور الاستیک در ساختار چهارکنجی با گروه فضایی P4mm دارای شش عنصر مستقل است که عبارت‌اند از:  $C_{11} = C_{22}$ ،  $C_{12}$ ،  $C_{13} = C_{23}$ ،  $C_{33}$ ،  $C_{44} = C_{55}$  و  $C_{66}$ . از مقایسه مقادیر جدول‌های ۳ و ۴ با یکدیگر این نتیجه

ثابت پیزوالکتریک تعریف شده در رابطه ۲۷ «ثابت تنش پیزوالکتریک» نام دارد و واحد اندازه گیری آن C/m<sup>2</sup> است. «ثابت کرنش پیزوالکتریک» ثابت دیگری است که برای توصیف پیزوالکتریسیته به کار می رود و به این صورت زیر تعریف می شود:

$$d_{\alpha j} = \left. \frac{\partial \eta_j}{\partial \varepsilon_\alpha} \right|_\sigma = \left. \frac{\partial P_\alpha}{\partial \sigma_j} \right|_\varepsilon \quad (29)$$

و واحد اندازه گیری آن C/N است. رابطه میان این دو ثابت پیزوالکتریک به صورت زیر است:

$$d_{\alpha j} = S_{jk}^{(e)} e_{\alpha k} \quad (30)$$

که در آن  $S_{jk}^{(e)}$  تانسور نرمی است [۱۲].  
 بزرگ ترین مقادیر برای ثابت های تنش و کرنش پیزوالکتریک این ترکیب به ترتیب  $e_{33} = 5.76 \text{ C/m}^2$  و  $pC/N$   $d_{33} = 25.38$  هستند. مقایسه با تنها مقادیر محاسباتی موجود،  $e_{33} = 8.73 \text{ C/m}^2$  و  $d_{33} = 36.95 \text{ pC/N}$ ، نشان دهنده اختلاف قابل توجهی میان این مقادیر است [۲۴]. بررسی بیشتر میان ضرایب پیزوالکتریک موجود در این پایگاه داده ها و ضرایب گزارش شده در مقالات (تا جایی که ما بررسی کردیم) نشان می دهد که مقادیر تابع پاسخ گزارش شده در این پایگاه داده ها با مقادیر تجربی و محاسباتی گزارش شده در مقالات اختلاف بسیار زیادی دارند. به عنوان مثال برای ترکیب شناخته شده  $\text{PbTiO}_3$  مقدار تجربی ثابت تنش  $e_{33}$  برابر با  $5.00 \text{ C/m}^2$  است و مقادیر محاسباتی  $5.35$ ،  $4.41$  و  $4.12$  [۲۸] نیز گزارش شده اند؛ ضمن این که محاسبات آزمایشی ما برای  $\text{PbTiO}_3$  مقدار  $5.22 \text{ C/m}^2$  را نتیجه داد. این در حالی است که مقدار گزارش شده در این پایگاه داده ها برای  $\text{PbTiO}_3$  برابر با  $2.79 \text{ C/m}^2$  است [۲۴]. علت این اختلاف را می توان به انرژی قطع به کار رفته در محاسبات تابع پاسخ ربط داد که در قسمت تانسور الاستیک به آن اشاره شد؛ بنابراین مقادیر قابل اطمینانی برای مقایسه کمی، در حال حاضر، موجود نیست اما به لحاظ کیفی می توان گفت که این

جدول ۳. مؤلفه های تانسور الاستیک (Gpa)

ثابت الاستیک	کار حاضر	موجع (۳۲)	موجع (۲۴)
$C_{11}$	۳۰۷/۰۷	۳۳۱/۰	۳۳۰/۵۴
$C_{12}$	۶۲/۷۴	۶۱/۸	۷۳/۷۵
$C_{13}$	۵۸/۲۲	۱۰۰/۱	۷۵/۳۴
$C_{33}$	۲۵۴/۵۶	۲۸۱/۷	۲۶۶/۵۲
$C_{44}$	۶۲/۲۳	۵۳/۶	۷۰/۱۴
$C_{66}$	۸۶/۵۲	۶۵/۱	۸۲/۳۱

جدول ۴. مؤلفه های تانسور نرمی ( $10^{-12} \text{ pa}^{-1}$ )

ثابت نرمی	کار حاضر	موجع
$S_{11}$	۳/۵	۳/۳۳
$S_{12}$	-۰/۵۹	-۰/۵۶
$S_{13}$	-۰/۶۷	-۰/۷۸
$S_{33}$	۴/۲۳	۴/۱۹
$S_{44}$	۱۶/۰۷	۱۴/۲۶
$S_{66}$	۱۱/۵۶	۱۲/۱۵

#### ۴-۴. تانسور پیزوالکتریک

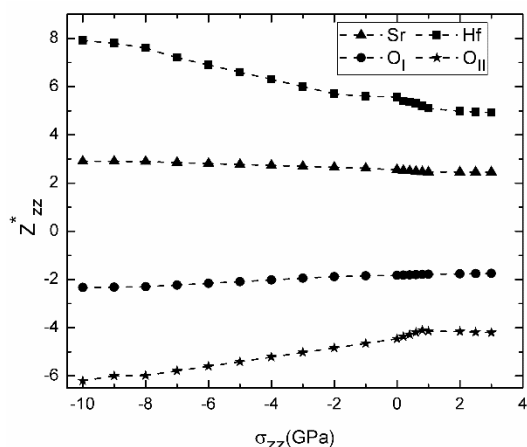
در توصیف ریاضی پیزوالکتریسیته، کرنش (یا تنش) از طریق یک تانسور مرتبه سه به میدان الکتریکی ربط داده می شود. این تانسور پاسخ یک ماده کپه ای پیزوالکتریک به میدان الکتریکی یا بار مکانیکی را توصیف می کند. پاسخ پیزوالکتریک یک ماده را می توان با استفاده از ثابت های پیزوالکتریکی متفاوتی توصیف کرد. این ثابت ها بیان گر مشتقات مختلف توابع ترمودینامیکی هستند. تانسور پیزوالکتریک تعریف شده در رابطه ۱۴ را می توان به صورت زیر نوشت:

$$e_{\alpha j} = \left. \frac{\partial P_\alpha}{\partial \eta_j} \right|_\varepsilon \quad (27)$$

یا به طور معادل:

$$e_{\alpha j} = - \left. \frac{\partial \sigma_\alpha}{\partial \varepsilon_\alpha} \right|_\eta \quad (28)$$

به منظور بررسی دقیق تر رفتار قطبش سیستم بر حسب تنش تک محور، تغییرات بارهای مؤثر بورن و جابه جایی های اتمی بر حسب تنش تک محور را بررسی کردیم. همان طور که در قسمت خواص انبوهه اشاره شد، تفاوت چشم گیر میان مؤلفه های  $zz$  بار مؤثر اتم های Hf و  $O_{II}$  با مقادیر معمولی آنها نشان گر هیبریدشدگی شدید اربیتال  $2p$  اتم O و اربیتال  $5d$  اتم Hf است. هیبریدشدگی اربیتال های اتمی در یک ترکیب به طول پیوند حساس است [۱۴]. به همین دلیل تنش فشاری تک محور، بارهای مؤثر  $Z_{zz}^*$  را افزایش می دهد و تنش کششی باعث کاهش آنها می شود. این رفتار به وضوح در شکل ۳ قابل مشاهده است. همچنین مشاهده می شود که به ازای تنش های بیشتر از تقریباً  $0.8 \text{ GPa}$  مقادیر بارهای مؤثر تقریباً ثابت هستند که نشان دهنده تغییرات بسیار اندک قطبش در این محدوده است (شکل ۲). بررسی جابه جایی ها در محاسبات و اهلهش نشان می دهد که با افزایش تنش تک محور جابه جایی های اتمی به سرعت افزایش می یابند؛ به طوری که با وجود کاهش مقادیر بارهای مؤثر در اثر افزایش تنش، اثر کلی این تغییرات افزایش قطبش سیستم است.



شکل ۳. تغییرات بارهای مؤثر بورن بر حسب تنش تک محور

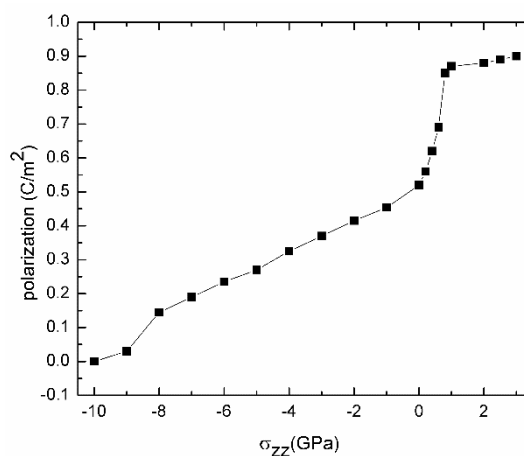
در شکل ۴ تغییرات ثابت های  $d_{33}$  و  $e_{33}$  بر حسب تنش تک محور نشان داده شده است. ملاحظه می شود که با افزایش تنش، این ضرایب ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابند. این

ترکیب در ساختار چهار کنجی  $P4mm$  دارای خاصیت پیزوالکتریسته است.

ضریب پیزوالکتریک  $e_{33}$  ( $d_{33}$ )، متناظر است با اعمال یک تنش (کرنش) تک محور موازی در جهت قطبش خودبه خودی دستگاه. مؤلفه های  $e_{31}$  ( $d_{31}$ ) محاسبه شده کوچک تر از  $e_{33}$  ( $d_{33}$ ) هستند (به ترتیب  $0.76 \text{ C/m}^2$  و  $-0.07 \text{ pC/N}$ ) زیرا با تنش های تک محور در جهت عمود بر پیوند قوی O-Hf متناظرند. هنگامی که تنش (کرنش) پیوندهای O-Hf را دچار تغییر کند، انتظار می رود که تغییر قابل توجهی در قطبش ایجاد شود؛ چراکه رفتار فروالکتریکی این سیستم در اثر پیوند قوی میان اتم های O و Hf است.

#### ۴-۵. آثار تنش تک محور

در شکل ۲ تغییرات قطبش سیستم به صورت تابعی از تغییرات تنش تک محور در امتداد محور  $c$  بلورشناسی نشان داده شده است. واضح است که با افزایش تنش از مقادیر منفی (تنش فشاری) به مقادیر مثبت (تنش کششی) قطبش سیستم افزایش می یابد. این تغییرات نشان می دهد که تنش کششی در امتداد جهت قطبش فروالکتریسته سیستم را افزایش می دهد، در حالی که تنش فشاری منجر به کاهش قطبش و در نهایت از بین رفتن فروالکتریسته سیستم می شود. همان طور که از شکل ۲ مشخص است به ازای تنش فشاری  $10 \text{ GPa}$  قطبش سیستم صفر شده و در حالت پارالکتریک قرار می گیرد.



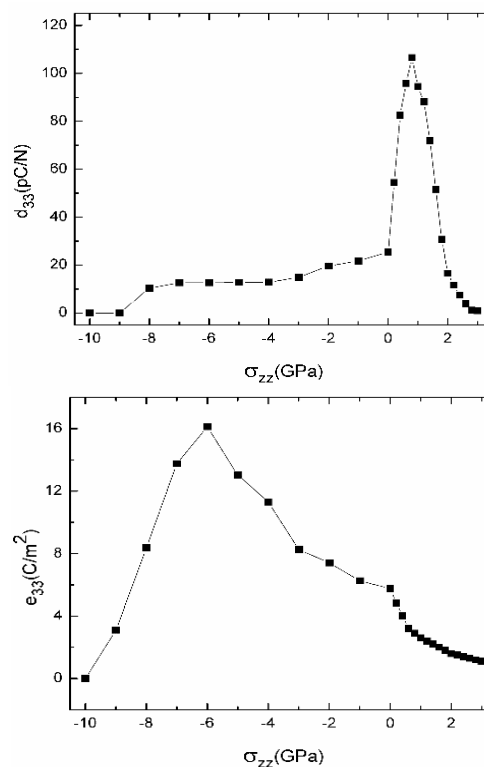
شکل ۲. تغییرات قطبش بر حسب تنش تک محور

### ۵. نتیجه‌گیری و جمع‌بندی

در این پژوهش با استفاده از رهیافت اصول اولیه، مبتنی بر نظریه تابعی چگالی و نظریه اختلالی تابعی چگالی، ویژگی‌های پیزوالکتریکی ترکیب فرضی  $\text{SrHfO}_3$  در ساختار چهارکنجی با گروه فضایی  $P4mm$  را در حالت پایه و تحت تنش تک‌محور بررسی کردیم. محاسبه انرژی تشکیل برای این ترکیب در ساختار مورد نظر نشان داد که این ترکیب در صورت تولید در آزمایشگاه پایدار است و به عناصر سازنده‌اش تجزیه نمی‌شود. محاسبات فاز بری نشان داد که این ترکیب دارای قطبش خودبه‌خودی است. مقدار بزرگ بارهای مؤثر بورن مربوط به اتم‌های O و Hf در مقایسه با مقادیر معمولی یونی آن‌ها نشانگر آن است که در جهت قطبش، هیریدشدگی قوی میان اتم‌های O و Hf وجود دارد و این به بروز خاصیت فروالکتریسته در این ترکیب منجر می‌شود. وجود ثابت‌های پیزوالکتریک غیرصفر نشان‌دهنده خاصیت پیزوالکتریک این ترکیب است.

بررسی اثر تنش تک‌محور بر روی این ترکیب نشان می‌دهد که با افزایش تنش تک‌محور در جهت c بلورشناسی، قطبش سیستم افزایش می‌یابد و این افزایش با تغییرات بارهای مؤثر بورن و جابه‌جایی‌های اتمی در ارتباط است. در واقع هرچند با افزایش تنش از مقادیر منفی به مقادیر مثبت بارهای مؤثر کاهش می‌یابند اما افزایش جابه‌جایی‌های اتمی به گونه‌ای است که اثر کلی آن‌ها افزایش قطبش و در نهایت بهبود فروالکتریسته سیستم است. بررسی تغییرات ضرایب تنش و کرنش پیزوالکتریک این سیستم بر حسب تنش تک‌محور نشان می‌دهد که با اعمال تنش می‌توان کیفیت پیزوالکتریسته سیستم را افزایش داد. بیشینه ضرایب تنش و کرنش پیزوالکتریک به ترتیب به‌ازای  $\sigma_{zz} = -6/3 \text{ GPa}$  و  $\sigma_{zz} = 0/8 \text{ GPa}$  به دست می‌آیند. به‌ازای تنش فشاری  $10 \text{ GPa}$  خاصیت فروالکتریسته این سیستم از بین می‌رود. پیش‌بینی وجود خاصیت پیزوالکتریسته در این سیستم و همچنین بهبود کیفیت این ویژگی در اثر

ضرایب به‌ازای  $\sigma_{zz} = 10 \text{ GPa}$  صفر می‌شوند؛ این امر نشان‌دهنده حذف خاصیت فروالکتریسته این ترکیب است که با شکل ۲ توافق دارد. ضریب کرنش پیزوالکتریک،  $d_{33} = \frac{\partial P}{\partial \sigma_{33}}$ ، نشان‌دهنده شیب منحنی شکل ۲ است و بیشینه مقدار آن، یعنی  $106/6 \text{ pC/N}$  به‌ازای  $\sigma_{zz} = 0/8 \text{ GPa}$  اتفاق می‌افتد که با تغییر ناگهانی قطبش متناظر است. بیشینه مقدار ضریب تنش پیزوالکتریک، یعنی  $16/13 \text{ C/m}^2$  با  $6/3 \text{ GPa}$   $\sigma_{zz} =$  متناظر است. ضریب تنش پیزوالکتریک نشان‌دهنده تغییرات قطبش بر حسب کرنش است. بررسی قطبش بر حسب کرنش نشان می‌دهد که در  $\sigma_{zz} = -6/3 \text{ GPa}$  بیشترین تغییرات صورت می‌گیرد و با بیشینه مقدار ضریب تنش پیزوالکتریک متناظر است. به‌طور کلی دیده می‌شود که با اعمال تنش تک‌محور در جهت قطبش این سیستم می‌توان ضرایب پیزوالکتریک را افزایش داد و به مقادیر قابل‌ملاحظه‌ای در مقایسه با  $\text{PbTiO}_3$  که از مؤلفه‌های اصلی سرامیک‌های PZT است، دست یافت [۲۸].



شکل ۴. تغییرات ضریب کرنش پیزوالکتریک (بالا) و ضریب تنش پیزوالکتریک (پایین) بر حسب تنش تک‌محور

- [8] de Gironcoli S, Baroni S, Resta R. Piezoelectric properties of III-V semiconductors from first-principles linear-response theory. *Physical review letters*. 1989 June 12;62(24):2853-6.
- [9] Giannozzi P, De Gironcoli S, Pavone P, Baroni S. Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Physical Review B*. 1991 Mar 15;43(9):7231-42.
- [10] King-Smith R, Vanderbilt D. Theory of polarization of crystalline solids. *Physical Review B*. 1993 Jan 15;47(3):1651-54.
- [11] Wu X, Vanderbilt D, Hamann D. Systematic treatment of displacements, strains, and electric fields in density-functional perturbation theory. *Physical Review B*. 2005 July 5;72(3):035105.
- [12] Nunes R, Gonze X. Berry-phase treatment of the homogeneous electric field perturbation in insulators. *Physical Review B*. 2001 Mar 28;63(15):155107.
- [13] Ghosez P, Junquera J. First-principles modeling of ferroelectric oxide nanostructures. *ARXIV:condensed matter materials science*. 2006 May 11. Available from: arXiv:cond-mat/0605299.
- [14] Resta R. Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach. *Reviews of modern physics*. 1994 July 1;66(3):899-915.
- [15] Vanderbilt D, King-Smith R. Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge. *Physical Review B*. 1993 Aug 15;48(7):4442-55.
- [16] Zak J. Berry's phase for energy bands in solids. *Physical review letters*. 1989 June 5;62(23):2747-50.
- [17] Resta R, Posternak M, Baldereschi A. Towards a quantum theory of polarization in ferroelectrics: The case of  $\text{KNbO}_3$ .
- اعمال تنش، باعث اهمیت این سیستم در حوزه مواد پیزوالکتریک بدون سرب می‌شود و با وجود فرضی بودن ساختار مورد نظر برای ترکیب  $\text{SrHfO}_3$ ، می‌تواند انگیزه‌ای برای تلاش در جهت تولید آلیاژهای حاوی این ترکیب در آزمایشگاه شود.

### مراجع

- [1] Shi J, Grinberg I, Wang X, Rappe AM. Atomic sublattice decomposition of piezoelectric response in tetragonal  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , and  $\text{KNbO}_3$ . *Physical Review B*. 2014 Mar 21;89(9):094105.
- [2] Kim S, Lee W-J, Cho Y-H, Shim M, Kim S. Piezoelectricity in  $\text{PbZrTi}_{1-x}\text{O}_3$  Studied by Density-Functional Perturbation Theory Supercell Calculations. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2013 Aug 26;52(9R):091101.
- [3] Panda P, Sahoo B. PZT to lead free piezo ceramics: A review. *Ferroelectrics*. 2015 Feb 26;474(1):128-43.
- [4] Wan L, Nishimatsu T, Beckman S. The structural, dielectric, elastic, and piezoelectric properties of  $\text{KNbO}_3$  from first-principle methods. *Journal of Applied Physics*. 2012 Apr;111(10):104107.
- [5] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*. 1964 Nov 9;136(3B):B864-71.
- [6] oni S, De Gironcoli S, Dal Corso A, Giannozzi P. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*. 2001 July 6;73(2):515-62.
- [7] Gonze X. Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order. *Physical Review A*. 1995 Aug 1;52(2):1086-95.

- Physical Chemistry Chemical Physics. 2013 Mar 20; 15(20):7526-33.
- [27] Duan Y, Shi H, Qin L. Studies of tetragonal  $\text{PbTiO}_3$  subjected to uniaxial stress along the c-axis. Journal of Physics: Condensed Matter. 2008 April 3;20(17):175210.
- [28] Born M, Huang K. Dynamical theory of crystal lattices. Clarendon press; 1954.
- [29] Ghosez P, Michenaud J-P, Gonze X. Dynamical atomic charges: The case of  $\text{ABO}_3$  compounds. Physical Review B. 1998 Sep 1;58(10):6224-40.
- [30] Posternak M, Resta R, Baldereschi A. Role of covalent bonding in the polarization of perovskite oxides: the case of  $\text{KNbO}_3$ . Physical Review B. 1994 Sep 15;50(12):8911-4.
- [31] Liu Q-J, Liu Z-T, Feng L-P, Tian H, Liu L, Liu W-T. Mechanical and thermodynamic properties of seven phases of  $\text{SrHfO}_3$ : First-principles calculations. Computational Materials Science. 2010 Mar 3;48(3):677-9.
- [32] Mouhat F, Coudert F-X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. Physical Review B. 2014 Dec 5;90(22):224104.
- [33] Harrison WA. Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond. Courier Corporation; 2012.
- Physical review letters. 1993 Feb 15;70(7):1010-13.
- [18] Zhong W, King-Smith R, Vanderbilt D. Giant LO-TO splittings in perovskite ferroelectrics. Physical review letters. 1994 May 30;72(22):3618-21.
- [19] Sági-Szabó G, Cohen RE, Krakauer H. Erratum: First-Principles Study of Piezoelectricity in  $\text{PbTiO}_3$ . Physical Review Letters. 1998 May 11;80(19):4321.
- [20] Gonze X, Amadon B, Anglade P-M, Beuken J-M, Bottin F, Boulanger P, et al. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties. Computer Physics Communications. 2009 July 16;180(12):2582-615.
- [21] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. Physical review letters. 1996 Oct 18;77(18):3865-68.
- [22] Kennedy BJ, Howard CJ, Chakoumakos BC. High-temperature phase transitions in  $\text{SrHfO}_3$ . Physical Review B. 1999 Aug 1;60(5):2972-75.
- [23] De Jong M, Chen W, Geerlings H, Asta M, Persson KA. A database to enable discovery and design of piezoelectric materials. Scientific data. 2015 Sep 29;2. doi:10.1038/sdata.2015.53.
- [24] Vali R. Structural phases of  $\text{SrHfO}_3$ . Solid state communications. 2008 July 14;148(1):29-31.
- [25] Cherrad D, Maouche D. Structural, electronic and optical properties of  $\text{SrHfO}_3$  ( $I4/mcm$ ,  $Imma$ ,  $Cmcm$ ,  $P4/mbm$  and  $P4mm$ ) phases. Physica B: Condensed Matter. 2010 Sep 15;405(18):3862-8.
- [26] Zeng Z, Calle-Vallejo F, Mogensen MB, Rossmeisl J. Generalized trends in the formation energies of perovskite oxides.

### پی نوشت

1. Tetragonal
2. Density functional theory
3. Density functional perturbation theory
4. Finite Differences
5. Response function
6. Voigt notation
7. Born effective charges
8. Elementary response tensors
9. Relaxed ion tensors
10. Soft mode system
11. Berry phase

14. Uniaxial stress

12. Exchange-correlation

13. Mankhorst-Pack