

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

حسین شاهمیرزایی^{۱*}، مجید افشاری^۲

^{۱*} نویسنده مسئول، استادیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شیراز hshahmirzaee@mut.ac.ir

^۲ استادیار، دانشگاه فرهنگیان اصفهان، اصفهان sci_afshari@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۳

تاریخ پذیرش: ۹۶/۶/۴

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 چهارگونی 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 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (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 آشکارش 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 تک‌محور می‌تواند کیفیت پیزوالکتریسته این ترکیب را بهبود بخشد.

۲. مبانی نظری

با استفاده از روش‌های نظریه تابعی چگالی [۶ و ۵] و نظریه اختلالی تابعی چگالی [۸ و ۷]. می‌توان ویژگی‌های دی‌الکتریکی و پیزوالکتریکی گستره وسیعی از مواد را به خوبی توصیف کرد [۹ و ۱۰]. بسیاری از ویژگی‌های مورد نظر را می‌توان مستقیماً از نظریه تابعی چگالی و با استفاده از روش تفاضل‌های متناهی^۴ به دست آورد؛ به عنوان مثال ثابت‌های الاستیک از تنش ناشی از یک کرنش اعمالی کوچک محاسبه می‌شوند و بارهای مؤثر دینامیکی از قطبش ناشی از جابه‌جایی‌های زیرشبکه‌ای کوچک به دست می‌آیند [۱۱]. از سویی دیگر، استفاده از روش‌های اختلالی تابعی چگالی بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است زیرا با استفاده از آن‌ها می‌توان توابع پاسخ^۵ را به‌طور مستقیم و بدون محاسبات متعدد حالت پایه به دست آورد؛ بنابراین توابع پاسخ مورد نظر به‌صورت خودکار، نظام‌مند و قابل اعتماد به دست می‌آیند [۱۲].

۲-۱. فرمول‌بندی

یک بلور نارسانا با N اتم در یاخته واحد را در نظر بگیرید. حالت مرجعی را در نظر می‌گیریم که در آن \mathbf{a}_1 ، \mathbf{a}_2 و \mathbf{a}_3 بردارهای شبکه هستند، Ω_0 حجم یاخته است و مختصات اتمی با $R_m^{(0)}$ مشخص می‌شوند. m یک برچسب مرکب است (اتم و جهت جابه‌جایی) که از ۱ تا $3N$ تغییر می‌کند و فرض می‌کنیم این ساختار در میدان الکتریکی ماکروسکوپی صفر، ساختار تعادلی است.

سه نوع اختلال وارد بر چنین بلوری را در نظر می‌گیریم: (i) جابه‌جایی اتم‌ها از موقعیت تعادلی شان u_m ؛ (ii) کرنش‌های همگن η_j که در نماد‌گذاری ویت^۶ $j = \{1, \dots, 6\}$ ؛ (iii) میدان‌های الکتریکی ϵ_α که $\alpha = \{x, y, z\}$ جهت‌های دکارتی را نشان می‌دهد. بحث

ماهیت سمی سرب موجود در آن، در آینده استفاده از آن دچار محدودیت خواهد شد. به همین دلیل برای کشف و تولید سرامیک‌های پیزوالکتریک بدون سرب تلاش‌های زیادی صورت گرفته است. اگرچه هنوز ترکیبات سرب‌دار 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 می‌توان 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 ویژگی‌های آلیاژهای تصادفی می‌توان آلیاژ را متشکل از یاخته‌های واحدی در نظر گرفت که در یک حالت کرنش همگن قرار دارند و مقدار این کرنش از محیط موضعی غیرهمگن تعیین می‌شود. به کارگرفتن این تقریب مستلزم درک صحیح ویژگی‌های ساختاری، الاستیکی و پیزوالکتریکی مؤلفه‌های مجزای تشکیل‌دهنده آلیاژ است [۴]. یکی از روش‌های دست‌یابی به این مهم، استفاده از محاسبات اصول اولیه است. روش‌های اصول اولیه امکان بررسی رابطه میان ساختار اتمی و ویژگی‌های میکروسکوپی را فراهم می‌کنند که بررسی آن به‌صورت آزمایشگاهی مشکل است. از سوی دیگر این روش‌ها از این قابلیت ویژه برخوردار هستند که بتوانند ویژگی‌های یک سیستم فرضی را پیش‌بینی کرده و سرخ‌های مفیدی برای کار در آزمایشگاه به دست دهند.

در این پژوهش ترکیب فرضی بدون سرب SrHfO_3 در ساختار چهارکنجی^۱ با گروه فضایی $P4mm$ را با استفاده از محاسبات اصول اولیه مبتنی بر نظریه تابعی چگالی^۲ و نظریه اختلالی تابعی چگالی^۳ بررسی کرده و نشان می‌دهیم که این ترکیب در ساختار موردنظر یک پیزوالکتریک مؤثر است. سپس اثر تنش تک‌محور را بر ثابت‌های پیزوالکتریک بررسی می‌کنیم و خواهیم دید که

توجه کنید که در کل بحث، قاعده جمع را در نظر می گیریم. در این بسط ضرایب مرتبه اول A_α ، 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 یافته‌اند، بنابراین $A_m = A_j = 0$. ضرایب مرتبه دوم B_{mn} ، $B_{\alpha\beta}$ ، B_{jk} ، $B_{m\alpha}$ ، B_{mj} و $B_{\alpha j}$ به ترتیب با تانسورهای ثابت نیرو، ثابت الاستیک، پذیرفتاری، بار مؤثر بورن، جابه‌جایی داخلی و پیزوالکتریک متناظر هستند.

با جای گذاری حجم یاخته و علامت‌های مناسب، تانسورهای تابع پاسخ مرتبه دوم اولیه به صورت زیر تعریف می‌شوند [۱۲]:
ماتریس ثابت نیرو

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

پذیرفتاری دی‌الکتریک 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 عبارت‌اند 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 جابه‌جایی‌هایی محدود می‌کنیم که در نتیجه آن‌ها تناوب یاخته بسط حفظ می‌شود. همچنین توجه داشته باشید که ویژگی‌های دمای صفر را در نظر داریم.

پاسخ‌های متناظر با این اختلال‌ها عبارت‌اند از: (i) نیروهای F_m ، تنش‌های σ_j و (iii) قطبش‌های P_α که با استفاده از آن‌ها می‌توان 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 دی‌الکتریک) 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)، $\Lambda_{mj} = dF_m/d\eta_j$ (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 به‌وضوح مشخص شود.

در ادامه رهیافتی معرفی می‌شود که در آن همه توابع پاسخ، به صورت مشتقات مرتبه دوم انرژی در واحد حجم نسبت به اختلال‌ها تعریف می‌شوند. به صورت دقیق‌تر، در حضور کرنش‌ها انرژی E به‌صورت انرژی در واحد حجم تغییر شکل نیافته Ω_0 تعریف می‌شود، در حالی که در حضور میدان الکتریکی ε با افزودن جمله‌ای متناسب با $-P \cdot \varepsilon$ ، که P قطبش الکتریکی است، به آنتالپی الکتریکی [۱۳] تبدیل می‌گردد. در حالت کلی E را به صورت زیر تعریف می‌کنیم:

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

در رابطه فوق $E_{cell}^{(0)}$ انرژی کوهن-شم توابع بلوخ اشغال‌شده در واحد یاخته و در میدان صفر، و Ω حجم تغییر شکل یافته است [۱۲]. انرژی $E = E(u, \varepsilon, \eta)$ را حول یک دستگاه مرجع با میدان صفر بسط می‌دهیم:

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

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

و در نتیجه

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

با تعریف

$$\chi_{\alpha\beta} = - \left. \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} \right|_\eta \quad (12)$$

$$C_{jk} = \left. \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial \eta_j \partial \eta_k} \right|_\varepsilon \quad (13)$$

$$e_{\alpha j} = - \left. \frac{\partial^2 \bar{E}}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \eta_j} \right| \quad (14)$$

و استفاده از معادلات ۳ تا ۸ تانسورهای فیزیکی دی‌الکتریک، الاستیک و پیزوالکتریک به ترتیب عبارت‌اند 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، نمی‌توان از آن‌ها به سادگی و به همان صورتی که نوشته شده‌اند برای محاسبات استفاده کرد. تکینگی ماتریس ثابت نیرو ناشی از این واقعیت است که این ماتریس، سه ویژه‌مقدار صفر دارد که به تقارن انتقالی مربوط است. علاوه بر این، در دستگاه‌های مد نرم^{۱۰}، ویژه‌مقدارهای دیگری ممکن است نزدیک به صفر باشند و باید به تفاوت

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

و تانسور پیزوالکتریک یون ثابت

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

علامت خط تیره روی کمیت‌های $\bar{\chi}_{\alpha\beta}$ ، \bar{C}_{jk} و $\bar{e}_{\alpha j}$ نشان‌دهنده یک کمیت یون ثابت است، یعنی واهلش مختصات اتمی ناشی از اعمال میدان الکتریکی یا کرنش در آن‌ها 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 دستگاه‌های با تقارن بالا که در آن‌ها جابه‌جایی‌های اتمی تا مرتبه اول کرنش صورت نمی‌گیرد، کمیت‌های فیزیکی مناسبی نیستند.

از کمیت‌های تعریف شده در معادلات ۳ تا ۸ به‌عنوان تانسورهای پاسخ اولیه^{۱۱} یاد می‌شود.

۲-۲. تانسورهای یون واهلش یافته^۹

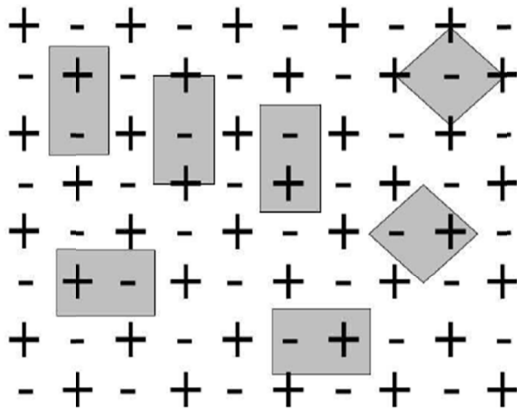
در حالت کلی برای اینکه توابع پاسخ محاسبه شده دارای مفهوم فیزیکی باشند، واهلش مختصات اتمی در اثر اعمال میدان یا کرنش (یا هر دو) باید در محاسبات منظور شود. این مسئله به‌ویژه برای دستگاه‌های قطبی فاقد مرکز تقارن، مانند فروالکتریک‌ها، اهمیت دارد. به جای کمیت‌های یون ثابت \bar{C} ، \bar{e} و $\bar{\chi}$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

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

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

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

Z_{κ} و \mathbf{R}_{κ} به ترتیب اعداد اتمی و مکان‌های اتم κ 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 Ω_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 سه بعدی 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 3×3 بالایی آن زیرفضای 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 زیرفضای 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 $(3N) \times (3N)$ $(K^{-1})'$. (vi) در پایان شبه‌وارون K به صورت $K^{-1} = U^T (K^{-1})' U$ تعریف می‌شود.

بنابراین، با این روش، شبه‌وارون K^{-1} در زیرفضای مدهای انتقالی صفر است و در زیرفضای 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 Ω 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 نمی شود اما انتگرال گیری روی منطقه بریلوئن کمیت خوش تعریفی به دست می دهد که شکل فاز بری نوار Γ را دارد و توسط زاگ توضیح داده شده است [۱۷].

با استفاده از فرمول بندی ذکر شده، قطبش خودبه خودی یک فروالکترونیک را می توان به صورت تغییر قطبش، هنگامی که بلور از ساختار پارالکترونیک بسیار متقارن به فاز فروالکترونیک گذار می کند، محاسبه کرد. این روش ابتدا برای KNbO_3 [۱۸] و سپس برای پروسکایت های گوناگون [۱۹] به منظور محاسبه قطبش خودبه خودی و بارهای مؤثر بورن به کار گرفته شد. با استفاده از این روش، تانسور پیزوالکتریکی را نیز می توان محاسبه کرد [۲۰]. در حال حاضر این روش در بیشتر کدهای محاسباتی انرژی کل، گنجانده شده و استفاده می شود.

۳. روش محاسبات

محاسبات ابتدا به ساکن (بدون استفاده از داده های تجربی و بهره گیری 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 می توان انرژی کل، چگالی بار و ساختار الکترونی سیستم های تشکیل شده از الکترون ها و هسته ها (مولکول ها و جامدات دوره ای) را در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از شبه پتانسیل ها و پایه های مبتنی بر امواج تخت یا امواج تخت بهبود یافته به دست آورد. این بسته محاسباتی همچنین شامل گزینه هایی برای بهینه کردن ساختار سیستم مورد نظر مطابق با نیروها و تنش های نظریه تابعی چگالی، یا شبیه سازی دینامیک مولکولی با استفاده از این نیروها، یا محاسبه ماتریس های دینامیکی (فونون ها و ارتعاشات)، بارهای مؤثر بورن، تانسورهای دی الکترونیک، ویژگی های 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 می توان آن را از طریق فاز بری توابع بلوخ فرمول بندی کرد.

یک بلور عایق با N نوار اشغال شده در نظر گرفته ایم که حالت های بلوری λ_1 و λ_2 را که از طریق یک گذار آدیباتیک پیوسته در ارتباط هستند، شامل شود. این گذار با متغیر λ توصیف می شود (فرض بر این است که طی این گذار سیستم عایق باقی می ماند). تغییرات قطبش که توسط این گذار ایجاد می شود را می توان 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 می توان به دو سهم الکترونی و یونی تقسیم کرد:

$$p(\lambda) = p_{\text{ion}}(\lambda) + p_{\text{el}}(\lambda) \quad (20)$$

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

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

در حالی که قطبش الکترونی به صورت فاز بری^{۱۱} نوارهای اشغال شده فرمول بندی می شود [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 می شوند که شرط پیمانۀ دوره ای را برآورده کنند، یعنی:

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

۴. بحث

۴-۱. ویژگی‌های ساختار و اهلهش یافته

از ترکیب (SHO) 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 870K به اورترومبیک (Cmcm) تبدیل می‌شود، در حدود 1000K به تتراگونال (14/mcm) تغییر فاز می‌دهد و در حدود 1360K 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 α, β و γ زاویه‌های بین بردارهای شبکه هستند، با در نظر گرفتن پارامترهای ساختاری مرجع [۲۵] به عنوان نقطه شروع، محاسبات و اهلهش ساختاری شامل واهلهش مکان‌های اتمی و بردارهای شبکه، انجام گرفت. آستانه همگرایی برای نیروی وارد بر هر اتم $0.5\text{mV}/\text{\AA}$ در نظر گرفته شد. به خاطر ملاحظات تقارنی ساختار مورد نظر، واهلهش 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 واهلهش 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، به طور 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 واهلهش 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 واهلهش منظور شد و تانسورهای پاسخ یون واهلهش یافته محاسبه شدند. برای توصیف پتانسیل تبدیلی-همبستگی^{۱۲} تقریب PBE-GGA به کار برده شد [۲۲]، زیرا در مقایسه با تابعی‌های موضعی تقریب مناسب‌تری برای اکسیدهای فرووالکتریک است [۴]. انرژی قطع برای بسط تابع موج ۶۰ هارتری در نظر گرفته شده و ابعاد شبکه منخوردست-پک^{۱۳} برای محاسبات در فضای وارون $6 \times 6 \times 6$ است. در محاسبات اثر تنش تک‌محور ابعاد شبکه منخوردست پک $6 \times 6 \times 10$ 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 واهلهش ساختاری را برای بردارهای شبکه عمود بر c و همه مکان‌های اتمی انجام داده‌ایم. در محاسبات واهلهش 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 $0.5\text{mV}/\text{\AA}$ و 0.1GPa 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 _I)	۰/۹۶۳	۰/۹۷۳		۰/۹۷۴۴
z (O _{II})	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 O_I مشخص می‌شوند و اکسیژن سوم با 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 تنگ‌پکیده مکعبی با گروه نقطه‌ای $Fm-3m$ و انرژی کل انبوهه Hf در ساختار تنگ‌پکیده شش‌گوشی با گروه نقطه‌ای $P63/mmc$. 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 $3/92eV$ به دست آمد که با مقدار

$3/798eV$ - 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 $0/52C/m^2$ است که در مقایسه با مقدار $0/75C/m^2$ در ترکیب 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^* 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 $Z_{\kappa, \alpha}^*$ اتم κ به صورت ضریب تناسب میان قطبش ماکروسکوپی ایجاد شده در جهت m و جابه‌جایی اتم κ در جهت α تعریف می‌شود [۳۰]، یعنی

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

که در آن Ω_0 حجم یاخته واحد، P_m بردار قطبش کل در جهت m و $r_{\kappa, \alpha}$ مختصات یون κ در جهت α 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 _I	-۱/۸۳
O _{II}	-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 KNbO₃ در [۴, ۲۴] مشاهده می‌شود و برای ترکیب شناخته‌شده PbTiO₃ نیز میان مقادیر محاسباتی و تجربی اختلاف وجود دارد [۲۴, ۲۸]. دلیل این انطباق نداشتن 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 به شدت 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 به‌دست‌آمده شرایط فوق را برآورده می‌کنند و بنابراین این ترکیب در ساختار چهارکنجی از نظر الاستیکی پایدار است که با نتیجه به‌دست‌آمده در [۳۲] سازگار است.

در فروالکترونیک‌های 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_{II} با مقادیر معمولی آن‌ها (یعنی Hf⁺² و 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_{II} با مقادیر معمولی آن‌ها نشان‌گر هیبریدشدگی شدید آریتال 2p اتم O و آریتال 5d اتم Hf است و این هیبریدشدگی نقش اساسی در ویژگی‌های پیزوالکتریکی 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

جدول ۳. مؤلفه‌های تانسور الاستیک (Gpa)

ثابت الاستیک	کار حاضر	مراجع (۳۲)	مراجع (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

ثابت پیزوالکتریک تعریف شده در رابطه ۲۷ «ثابت تنش پیزوالکتریک» نام دارد و واحد اندازه گیری آن C/m² است. «ثابت کرنش پیزوالکتریک» ثابت دیگری است که برای توصیف پیزوالکتریسته به کار می‌رود و به این صورت زیر تعریف می‌شود:

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

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

$$d_{aj} = S_{jk}^{(e)} e_{ak} \quad (30)$$

که در آن $S_{jk}^{(e)}$ تانسور نرمی است [۱۲]. بزرگ‌ترین مقادیر برای ثابت‌های 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 $d_{33} = 36/95 \text{ pC/N}$ ، نشان‌دهنده اختلاف قابل توجهی میان این مقادیر است [۲۴]. بررسی بیشتر میان ضرایب پیزوالکتریک موجود در این پایگاه داده‌ها و ضرایب گزارش شده در مقالات (تا جایی که ما بررسی کردیم) نشان می‌دهد که مقادیر تابع پاسخ گزارش شده در این پایگاه داده‌ها با مقادیر تجربی و محاسباتی گزارش شده در مقالات اختلاف بسیار زیادی دارند. به‌عنوان مثال برای ترکیب شناخته‌شده PbTiO_3 مقدار تجربی ثابت تنش e_{33} برابر با 5.00 C/m^2 است و مقادیر محاسباتی $5/35$ ، $4/41$ و $4/12$ [۲۸] نیز گزارش شده‌اند؛ ضمن این که محاسبات آزمایشی ما برای PbTiO_3 مقدار $5/22 \text{ C/m}^2$ را نتیجه داد. این در حالی است که مقدار گزارش شده در این پایگاه داده‌ها برای PbTiO_3 برابر با $2/79 \text{ C/m}^2$ است [۲۴]. علت این اختلاف را می‌توان به انرژی قطع به کاررفته 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 می‌توان گفت که این

جدول ۴. مؤلفه‌های تانسور نرمی (10^{-12} pa^{-1})

ثابت نرمی	کار حاضر	مراجع
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

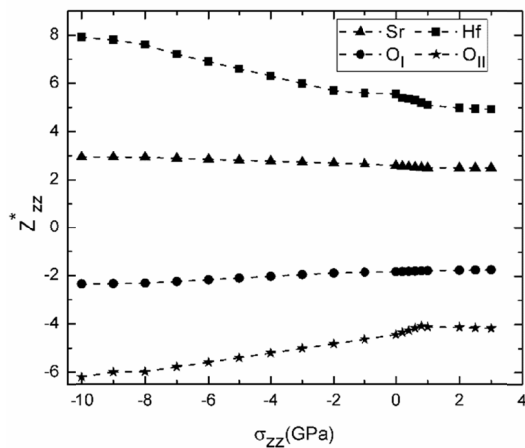
در توصیف ریاضی پیزوالکتریسته، کرنش (یا تنش) از طریق یک تانسور مرتبه سه به میدان الکتریکی ربط داده می‌شود. این تانسور پاسخ یک ماده کپه‌ای پیزوالکتریک به میدان الکتریکی یا بار مکانیکی را توصیف می‌کند. پاسخ پیزوالکتریکی یک ماده را می‌توان با استفاده از ثابت‌های پیزوالکتریکی متفاوتی توصیف کرد. این ثابت‌ها بیان‌گر مشتقات مختلف توابع ترمودینامیکی هستند. تانسور پیزوالکتریک تعریف شده در رابطه ۱۴ را می‌توان به صورت زیر نوشت:

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

یا به‌طور معادل:

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

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 ارییتال $2p$ اتم O و ارییتال $5d$ اتم Hf است. هیبریدشدگی ارییتال 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 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 واهلش 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

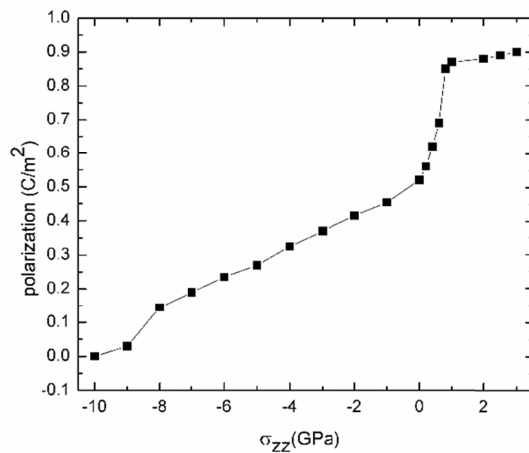
در شکل ۴ تغییرات ثابت های d_{33} و e_{33} بر حسب تنش تک محور نشان داده شده است. ملاحظه می شود که با افزایش تنش، این ضرایب ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابند. این

ترکیب در ساختار چهارکنجی $P4mm$ 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 C/m^2 و $-6/0.7 \text{ pC/N}$) زیرا با تنش های تک محور در جهت عمود بر پیوندهای 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 متجر 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 GPa قطبش سیستم صفر شده و در حالت پارالکتریک قرار می گیرد.



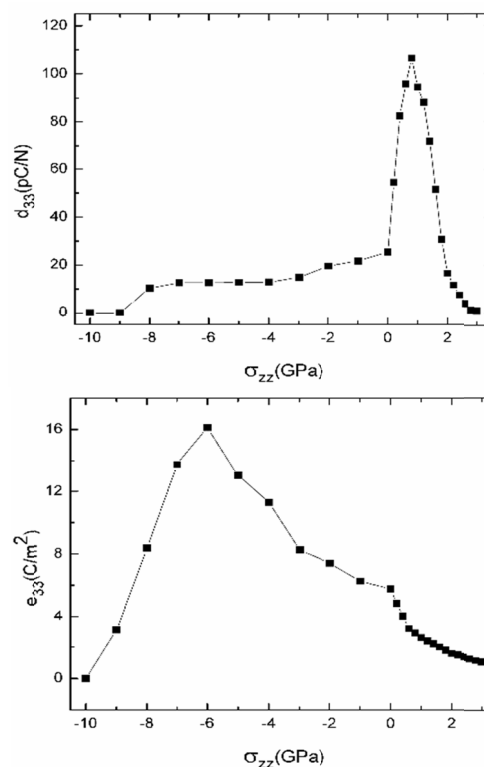
شکل ۲. تغییرات قطبش بر حسب تنش تک محور

۵. نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده از رهیافت اصول اولیه، مبتنی بر نظریه تابعی چگالی و نظریه اختلالی تابعی چگالی، ویژگی‌های پیزوالکتریکی ترکیب فرضی 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، هیبریدشدگی 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 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 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 KNbO_3 .
- اعمال تنش، باعث اهمیت این سیستم در حوزه مواد پیزوالکتریک بدون سرب می شود و با وجود فرضی بودن ساختار مورد نظر برای ترکیب SrHfO_3 ، می تواند انگیزه ای 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 PbTiO_3 , BaTiO_3 , and 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 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 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 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 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 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 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 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 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 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 SrHfO_3 . Solid state communications. 2008 July 14;148(1):29-31.
- [25] Cherrad D, Maouche D. Structural, electronic and optical properties of 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.

بی 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