

بررسی پارامترهای ساختاری و ساختار نوارهای انرژی Ti_2InC با استفاده از نظریه تابعی چگالی اختلالی

حمدالله صالحی^۱
محمد عین حساری^۲

تاریخ دریافت: ۹۲/۵/۱۳

تاریخ تصویب: ۹۲/۱۱/۹

چکیده

در این مقاله پارامترهای ساختاری از جمله ثابت‌های شبکه، چگالی حالت‌ها، مدول حجمی و مشتق آن، تراکم پذیری و ساختار نوارهای انرژی Ti_2InC محاسبه شده است. محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی بر اساس موج تخت و با روش شبه پتانسیل توسط بسته نرم افزاری کوانتوم اسپرسو انجام شده است. نتایج به دست آمده سازگاری خوبی با دیگر محاسبات دارد.

واژه‌های کلیدی: Ti_2InC ، نظریه تابعی چگالی، شبه پتانسیل، کوانتوم اسپرسو.

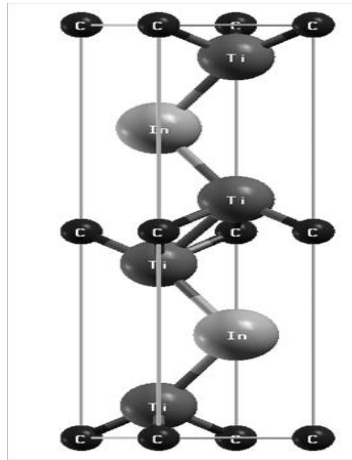
^۱ استاد گروه فیزیک، دانشگاه شهید چمران، اهواز، salehi_h@scu.ac.ir

^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد فیزیک، دانشگاه شهید چمران، اهواز

۱. مقدمه

Ti_2InC در سال ۱۹۶۳ توسط جیتشکو و همکارانش برای اولین بار و به صورت پودر ساخته شد [۱-۳]. در سال ۲۰۰۶ توسط گاپتا و همکارانش به شکل حجمی نیز ساخته شده است [۴]. ترکیب Ti_2InC عضوی از دسته بزرگی از مواد به نام فازهای MAX (یا فازهای H) معروف به نانولامینت‌ها می‌باشد. این ترکیب (مانند هم‌خانواده‌هایش) هم دارای خواص فلزی و هم خواص سرامیکی می‌باشد [۲]. این ماده رسانای خوبی است و مقاومت ویژه آن در دمای اتاق $0.12 \mu\Omega\text{-cm}$ است. تراکم پذیری پایین و خاصیت چکش‌خواری و مکانیکی بالایی دارد و در برابر شوک‌های حرارتی مقاومت بسیار بالایی از خود نشان می‌دهد. بسیاری از ترکیبات فازهای MAX از جمله ترکیب Ti_2InC توانایی استقامت و حفظ ساختار خود در دماهای بالای 1200°C را دارند و به خوبی در برابر فشار و تغییر شکل مقاومت می‌کنند [۵، ۶]. این ترکیب در دمای $3/1 \text{ K}$ خاصیت ابررسانایی از خود نشان می‌دهد [۷]، رسانندگی گرمایی آن در دمای اتاق در حدود 27 W/mK [۸] و ضریب انبساط حرارتی آن در دمای 1270 K برابر $10^{-6} \times 9/5 \text{ K}^{-1}$ می‌باشد [۲]. مدول حجمی اندازه‌گیری شده برای این ترکیب برابر 128 GPa می‌باشد [۹] که نشان‌دهنده سختی زیاد آن در برابر فشارهای خارجی است. با توجه به این که تولید این ترکیبات ارزان‌تر و ساده‌تر از آلایزهای دیگر می‌باشد، در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است و تلاش برای استفاده گسترده از این مواد در صنعت در دماهای بالا مانند ساخت موتورهای جت همچنان ادامه دارد [۵، ۱۱-۱۰]. ترکیبات MAX به صورت $M_{n+1}AX_n$ با $n = 1, 2, 3$ می‌باشند که در آن فلز واسطه d ، A عنصری از گروه‌های اصلی جدول تناوبی (معمولاً IIIA و IVA) و X کربن یا نیتروژن است. Ti_2InC تنها دارای ساختار بلوری هگزاگونال، شامل لایه‌های TiC است که با صفحات In از هم جدا شده‌اند و با گروه فضایی $(P6_3/mmc, D_{6h}^4)$ ۱۹۴ عضوی از زیرگروه ۲۱۱ از فازهای MAX می‌باشد. ساختار آن از نوع Cr_2AlC است [۶، ۷، ۱۲]. جایگاه‌های اتمی ترکیبات ۲۱۱ براساس جایگاه‌های وایکوف به ترتیب برای اتم‌های A ، M و X به صورت $2d$ ، $4f$ و $2a$

[۱۳] به همراه Z_M پارامتر داخلی می‌باشند. ساختار Ti_2InC دارای ساختار هگزائگونال و هشت اتم در سلول واحد است و سلول قراردادی آن در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱. شکل بلوری ترکیب Ti_2InC

۲. توصیف روش

محاسبات بر اساس نظریه تابعی چگالی و با استفاده از پایه‌های موج تخت توسط بسته نرم‌افزاری Espresso انجام گرفته است [۱۴]. در روش تابعی چگالی با استفاده از موج تخت، حجم محاسبات بالاست بنابراین شبه پتانسیلی که بتواند خواص بلور را توصیف نماید و همچنین حجم محاسبات را کاهش دهد، بسیار با اهمیت است. در این محاسبات از شبه پتانسیل‌های ساخته شده به روش فوق نرم استفاده کرده‌ایم و اربیتال‌های ظرفیت برای اتم‌های Ti ، In و C به ترتیب $(4d$ و $3d)$ ، $(5s$ و $4d)$ و $(2p$ و $2s)$ در نظر گرفته شده‌اند. ثابت‌های شبکه‌ای که در این محاسبات به کار رفته اند برابر با $a=3/13$ و $c=14/06$ آنگستروم [۲] و پارامتر داخلی $Z=0/077$ [۸] می‌باشند. در محاسبات همگرایی را بر مبنای انرژی قرار دادیم که با ۹ چرخه و با دقت 5×10^{-5} ریدبرگ به همگرایی رسیدیم. نمونه برداری از منطقه اول بریلوئن با یک توزیع $9 \times 44 \times 44$ و تعداد ۲۵۳۰ نقطه که به روش مونخورست-پک تولید شده‌اند صورت گرفته است [۱۵]. انرژی قطع را برای حد بالای انرژی توابع موج پایه برابر ۲۷ ریدبرگ تعیین کردیم.

۳. نتایج

۳-۱. ساختار الکترونی

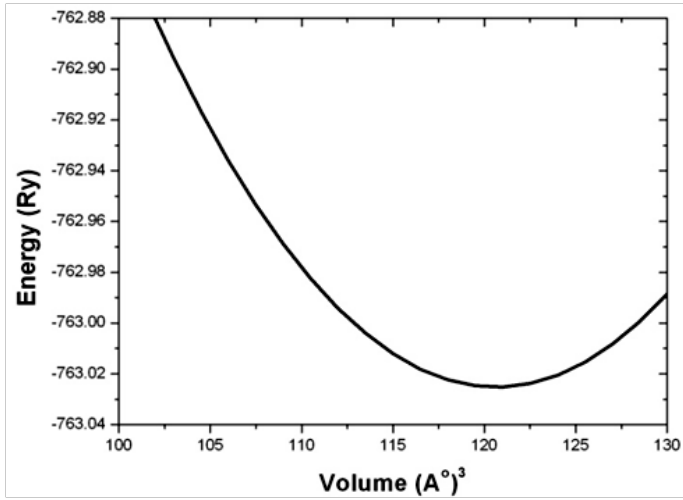
یکی از پارامترهای مهم در این محاسبات، ثابت‌های شبکه هستند که با توجه به مقادیر تجربی، جهت تأیید دوباره، آن‌ها را محاسبه می‌کنیم. در این محاسبات انرژی قطع را برابر ۲۷ ریدبرگ انتخاب نمودیم. پارامترهای شبکه بلور Ti_2InC را با استفاده از کُد PWscf محاسبه کردیم، که مقادیر محاسبه شده همراه با نتایج تجربی و نظری به دست آمده از دیگر روش‌ها در جدول (۱) آمده‌است. در شکل (۲) نمودار انرژی کل بلور بر حسب تغییرات حجم یاخته قراردادی رسم شده‌است. حالت با کمترین انرژی، حالت تعادل می‌باشد. هدف از رسم این نمودار به دست آوردن حجم یاخته قراردادی ترکیب به ازای کمترین مقدار انرژی است. مدول حجمی معیاری برای سنجش سختی بلور می‌باشد. هرچه مدول حجمی بیشتر باشد، بلور سخت‌تر و تراکم‌پذیری آن کمتر است و انتظار می‌رود که اتم‌ها در فاصله دورتری از هم قرار گیرند. چون محاسبات در دمای صفر انجام می‌گیرد و آنتروپی ثابت است، بنابراین داریم [۱۶]:

$$B = \frac{d^2U}{dV^2} \quad (1)$$

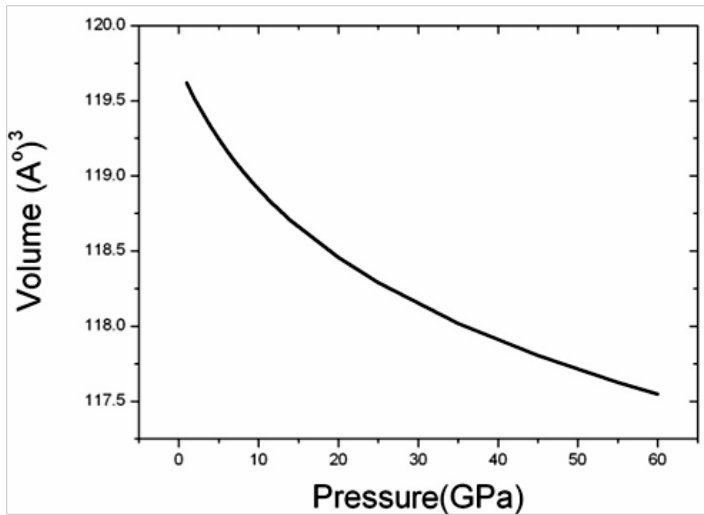
که در آن V حجم بلور و U انرژی است. مدول حجمی Ti_2InC مقدار نسبتاً بالایی دارد و نشان می‌دهد که Ti_2InC برای استفاده در صنایع سخت مناسب است. در محاسبه تغییرات انرژی بر حسب حجم از معادله حالت مورناگون استفاده کرده‌ایم [۱۷]:

$$V(p) = V_0 \left[\left(\frac{B'}{B} \right) P + 1 \right]^{-1/B} \quad (2)$$

که در آن V_0 حجم بهینه، B مدول حجمی، B' مشتق مدول حجمی و P فشار است. با استفاده از این رابطه و با جایگذاری مقادیر به دست آمده از محاسبات برای V_0 ، B و B' ، نمودار حجم بر حسب فشار را در شکل (۳) رسم کردیم. با توجه به این شکل درمی‌یابیم که با اعمال فشار تغییر حجم بلور شدید نمی‌باشد و مقاومت شبکه Ti_2InC در برابر فشار چشمگیر است.



شکل ۲. نمودار انرژی کل بر حسب حجم یاخته قراردادی



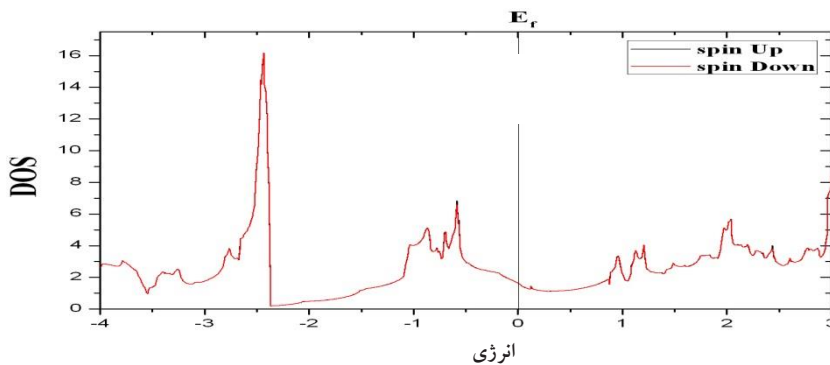
شکل ۳. نمودار حجم بر حسب فشار بر اساس رابطه مورناگون

جدول ۱: پارامترهای ساختاری محاسبه شده در کار حاضر و مقایسه آن با نتایج دیگران

کارِ حاضر		کارِ دیگران	
کمیت‌های محاسبه شده	نتایج کارِ حاضر	نتایج تجربی	نتایج نظری
$a_0(A^0)$	۳/۱۲	۳/۱۳ [۲, ۱۸,۷]	۳/۰۸۵ [۶], ۳/۱۳ [۹, ۱۰, ۱۹], ۳/۱۴ [۸, ۲۰, ۲۲]
درصد اختلاف با مرجع [۲]	۰/۳	-	-
$c_0(A^0)$	۱۴/۲	۱۴/۰۷۷ [۲], ۱۴/۰۶ [۱۸,۷]	۱۴/۱۷ [۶], ۱۳/۹۰۷ [۸], ۱۴/۰۶ [۱۰], ۱۴/۱۹ [۲۰], ۱۴/۲۴ [۲۲]
درصد اختلاف با مرجع [۲]	۰/۸	-	-
c/a	۴/۵۶	۴/۴۹ [۲]	۴/۵۱ [۸,۶]
درصد اختلاف با مرجع [۲]	۱/۵	-	-
$V_0(A^0)^3$	۱۱۹/۷	۱۲۰ [۲]	۱۲۰/۷۴ [۸], ۱۲۱/۰۳۸ [۹]
درصد اختلاف با مرجع [۲]	۰/۲۵	-	-
$B(GPa)$	۱۲۹/۷	۱۴۸ [۱۹]	۱۴۸ [۶], ۱۲۸ [۹,۸], ۱۳۷ [۱۹], ۱۲۹ [۲۱], ۱۲۱ [۲۲]
درصد اختلاف با مرجع [۱۹]	۱۲/۳	-	-
K	۰/۰۰۷۷	تاکنون محاسبه نشده است	۰/۰۰۶ [۶], ۰/۰۰۸ [۱۹], ۲۱,۴۲,۹,۸ [۱۹], ۰/۰۰۷ [۱۹]
درصد اختلاف با مرجع [۱۹]	۳/۷۵	-	-
$N(E_F)(state/eV)$	۲/۵	-	۲/۸۷ [۸], ۲/۳۹ [۲۲]
B'	۱۵	-	۴/۵ [۲۲], ۵/۵ [۱۹]

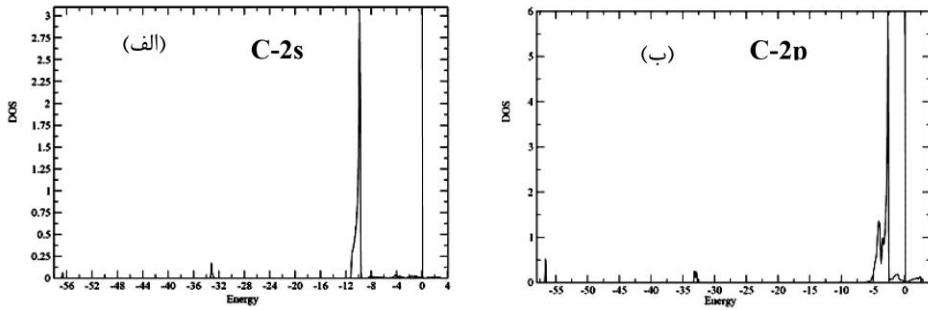
۲-۳. چگالی حالت‌ها

توزیع الکترون در طیف انرژی توسط چگالی حالت‌ها توصیف می‌شود. طیف چگالی حالت‌های کل Ti_2InC بر حسب انرژی با در نظر گرفتن اسپین و بدون آن در گستره ۴- الکترون ولت تا ۳ الکترون ولت در شکل (۴) رسم شده است. در نمودار چگالی حالت‌ها انرژی صفر نشان دهنده تراز فرمی می‌باشد. عدم فاصله در تراز فرمی بیانگر خاصیت فلزی این ترکیب است. همان‌طور که در شکل (۴) ملاحظه می‌شود در نمودار چگالی حالت‌ها با در نظر گرفتن اسپین تفاوت چندانی ایجاد نمی‌شود و تنها در قله‌ها مقدار چگالی کمی تغییر کرده است. این پدیده نشان می‌دهد که ترکیب Ti_2InC خواص مغناطیسی ندارد.



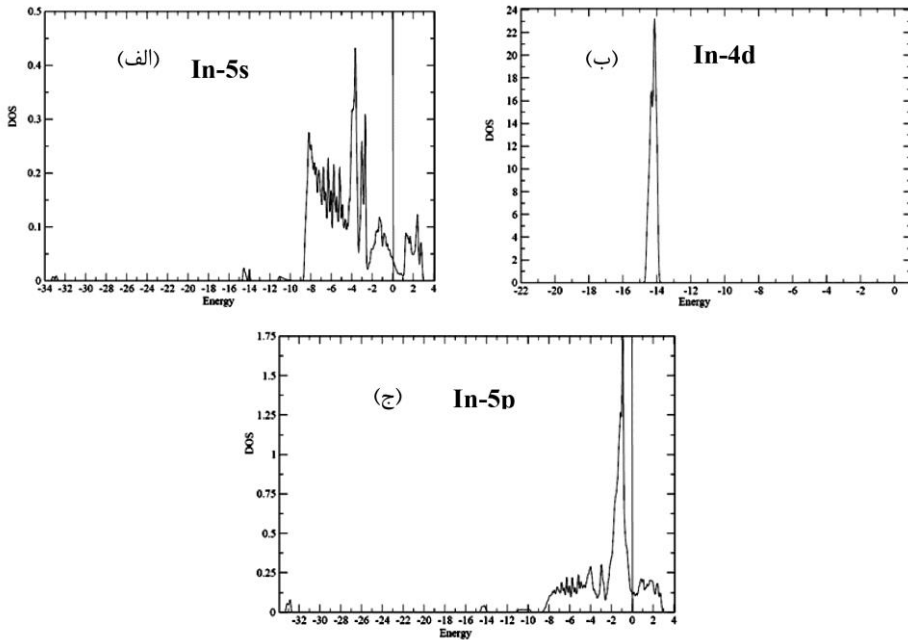
شکل ۴. چگالی حالت‌های کلی Ti_2InC با در نظر گرفتن اسپین

جهت بررسی نحوه مشارکت اربیتال‌های اتم‌های مختلف Ti_2InC چگالی حالت‌های جزئی را محاسبه و رسم نموده‌ایم که نمودارهای آن در شکل‌های (۵) تا (۷) آمده است. با توجه به شکل (۵) مشاهده می‌کنیم که مشارکت عمده اربیتال‌های $2s$ در نوار ظرفیت و اربیتال $2p$ اتم C به ترتیب در ته نوار رسانش و بالای نوار ظرفیت است. چگالی حالت‌ها برای این اربیتال‌ها به ترتیب برابر با ۳ و ۶ حالت بر الکترون ولت در یاخته قراردادی است که نشان دهنده سهم بیشتر اربیتال $2p$ می‌باشد.



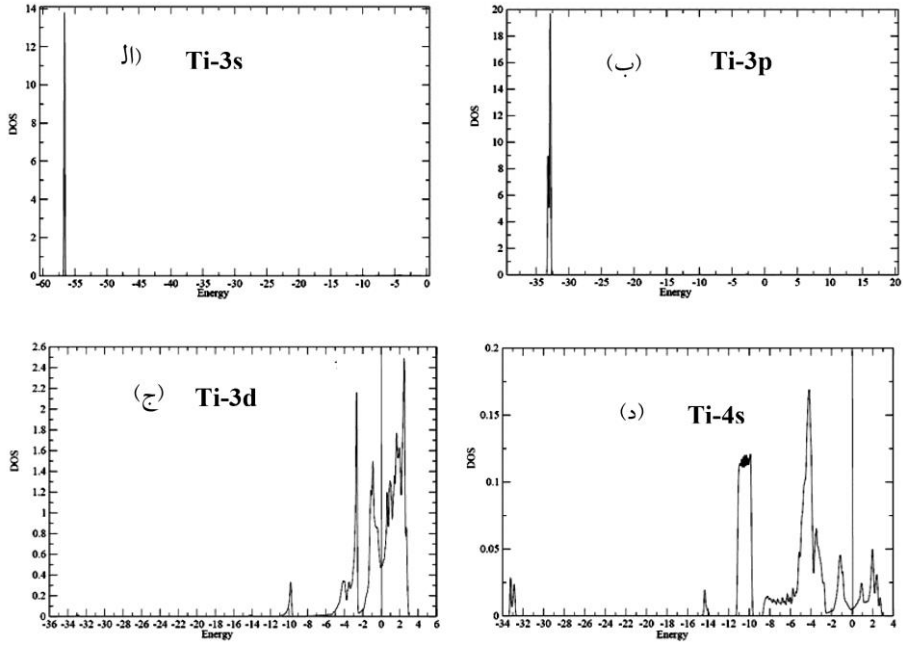
شکل ۵. نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم C،
الف) اُرییتال ۲s و ب) اُرییتال ۲p.

در شکل (۶) چگالی حالت‌های مربوط به اُرییتال‌های s ، p و d اتم In رسم شده است. از این شکل پیداست که مشارکت عمده اُرییتال ۵s اتم In بیشتر در نوار رسانش و بالای نوار ظرفیت است و قله‌ای در انرژی ۲- الکترون ولت دارد. چگالی حالت‌ها برای این اُرییتال حدود ۰/۴ حالت بر الکترون ولت در یاخته قراردادی است و گرچه مشارکتی هم در نوار رسانش دارد اما گستردگی مشارکت آن در بالای نوار ظرفیت می‌باشد. شکل (۶ب) مشارکت اُرییتال ۴d اتم In را نشان می‌دهد. از این شکل مشخص است که چگالی حالت‌ها در حدود ۲۳ حالت بر الکترون ولت در یاخته قراردادی است و مشارکت عمده آن در میانه نوار ظرفیت می‌باشد و تأثیری در رسانندگی ندارد. از شکل (۶ج) واضح است که مشارکت عمده اُرییتال p اتم In در بالای نوار ظرفیت و ته نوار رسانش است و دارای قله‌ای در حدود ۱/۷۵ حالت بر الکترون ولت در یاخته قراردادی می‌باشد. همچنین اُرییتال ۵p اتم In مشارکت محسوسی در ته نوار رسانش و مشارکت عمده‌ای در بالای نوار ظرفیت در بازه ۸- تا صفر الکترون ولت دارد (شکل ۶).

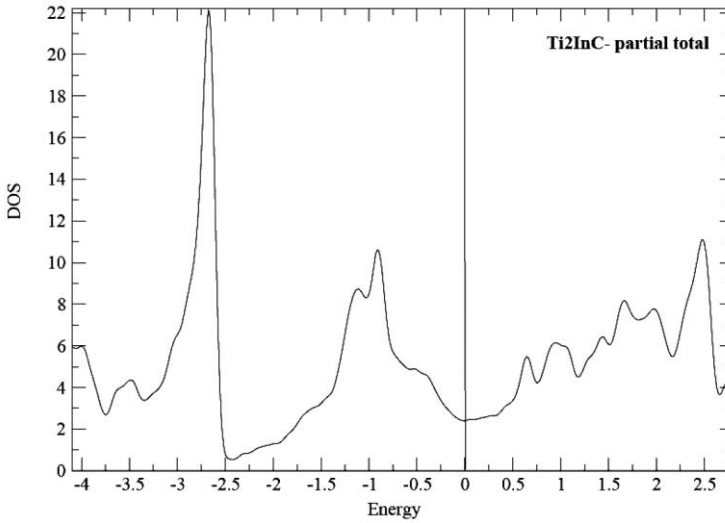


شکل ۶. نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم In،
الف) اُرییتال 5s و ب) اُرییتال 4d و ج) اُرییتال 5p.

با توجه به چگالی حالت‌ها و توزیع گستره اُرییتال‌ها می‌بینیم که مشارکت عمده از آن اُرییتال 4d در نوار شبه مغزه و سپس اُرییتال 5p و در نهایت اُرییتال 5s آن است. همان طور که در شکل (۷) دیده می‌شود اُرییتال‌های 3s و 3p اتم Ti کاملاً در ناحیه مغزه هستند و چگالی حالت‌های آن‌ها به ترتیب برابر ۱۳ و ۱۹ حالت بر الکترون ولت در یاخته قراردادی است. این اُرییتال‌ها بیشترین سهم را در ناحیه مغزه به خود اختصاص داده‌اند و مشارکتی در نوار ظرفیت و رسانش ندارند. اما اُرییتال‌های 4s و 3d این اتم به طور مؤثر در رسانش الکتریکی این ترکیب مشارکت دارند و مشارکت اُرییتال 3d و 4s در نوار رسانش و ظرفیت مشهودتر است با این حال مشارکت اُرییتال 3d به مراتب بیشتر از اُرییتال 4s است. چگالی حالت‌های این اُرییتال‌ها به ترتیب برابر ۰/۱۵ و ۲/۴ حالت بر الکترون ولت در یاخته قراردادی است.



شکل ۷. نمودار چگالی حالت‌های جزئی اتم Ti ،
 الف) اُرییتال $3s$ ، ب) اُرییتال $3p$ ، ج) اُرییتال $3d$ و د) اُرییتال $4s$.



شکل ۸. مجموع تمام چگالی حالت‌های جزئی Ti_2InC

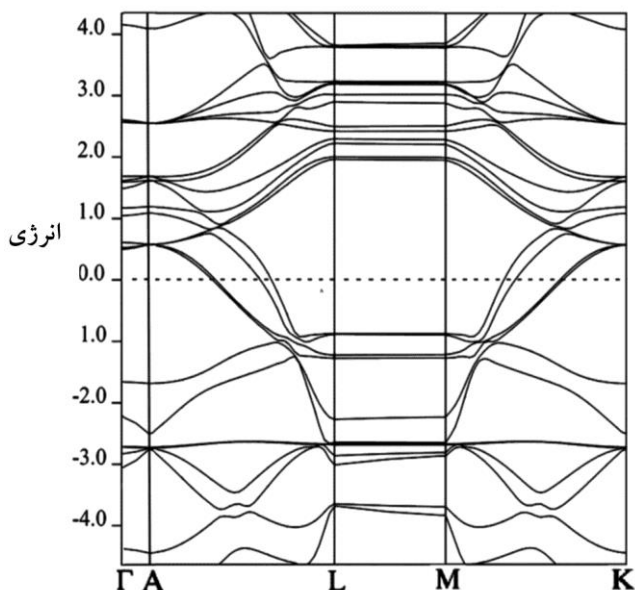
در نگاه کلی به این نمودارها مشخص می‌شود که خاصیت فلزی Ti_2InC ناشی از حضور فلز Ti و In در این ترکیب است. نتایج به دست آمده سازگاری خوبی با نتایج دیگران دارند [۴۵،۴۸،۴۹،۵۹]. شکل (۸) از جمع تمام چگالی حالت‌های جزئی شکل‌های (۵) تا (۸) به دست آمده و به بیان دیگر چگالی حالت‌های کلی است. مشاهده می‌شود که شکل (۸) بسیار شبیه به شکل چگالی حالت‌های کلی می‌باشد و درستی محاسبات را تأیید می‌کند. در جدول (۲) مقدار محاسبه شده چگالی حالت‌های کلی برای چگالی حالت‌ها در انرژی فرمی $N(E_f)$ و مقادیر به دست آمده توسط دیگران آمده است.

جدول ۲: چگالی حالت‌ها بر الکترون‌ولت در یاخته قراردادی در انرژی فرمی و مقایسه با مقادیر دیگران.

کمیت	کار حاضر	کار دیگران		
		$N(E_f)$	۲/۵	۲/۳۹ [۲۲]

۳-۳. ساختار نوارهای انرژی

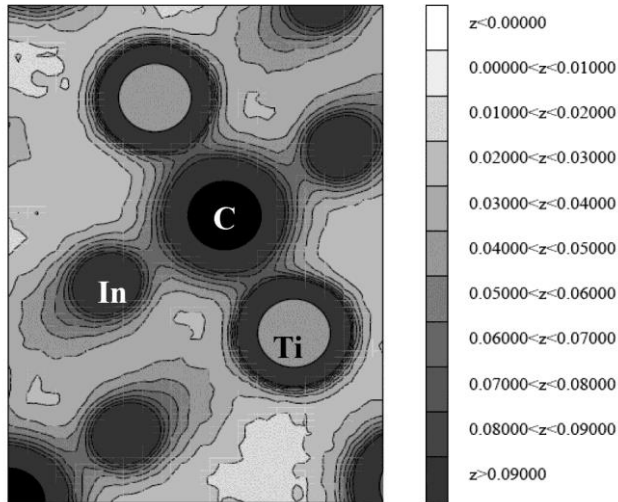
از ساختار نواری می‌توان اطلاعاتی را در مورد ماهیت بلور از لحاظ فلز یا غیر فلز بودن، اندازه گاف انرژی در صورت وجود و نوع آن از لحاظ مستقیم یا غیر مستقیم بودن به دست آورد. ساختار نواری Ti_2InC در راستای خطوط تقارنی در شکل (۹) رسم شده است. در این محاسبات از ۲۵۳۰ نقطه استفاده شده که با روش خودسازگار به دست آمده‌اند. همگرایی را بر مبنای انرژی قرار داده‌ایم که با ۹ چرخه و با اختلاف انرژی در حدود $10^{-5} \times 5$ ری‌دبرگ به همگرایی رسیدیم. در این شکل انرژی فرمی به عنوان مبدأ و مقیاس انرژی بر حسب الکترون‌ولت می‌باشد. همان‌طور که از شکل (۹) پیداست نوارهای انرژی تراز فرمی را قطع کرده‌اند و این نشان می‌دهد که ترکیب Ti_2InC فلز است. مطابقت این نمودار با منحنی چگالی حالت‌های شکل (۴) می‌تواند دلیلی بر صحت محاسبات انجام شده باشد. ساختار نواری به دست آمده با روش شبه پتانسیل سازگاری خوبی با دیگر نتایج دارد [۱۰].



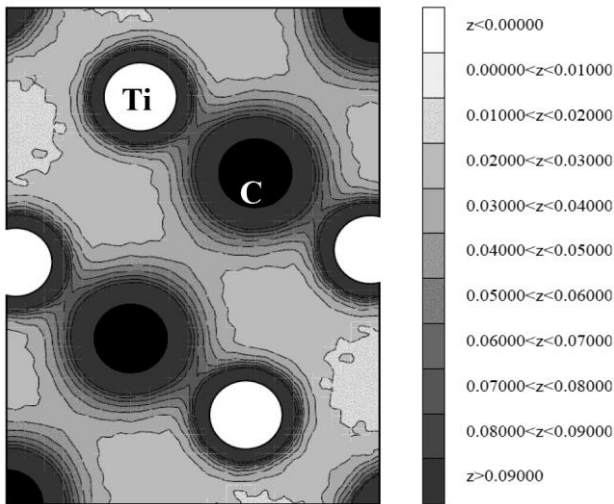
شکل ۹. نمودار ساختار نوری Ti_2InC

۳-۴. چگالی ابر الکترونی

نمودار چگالی ابر الکترونی نحوه توزیع بار در اطراف اتم‌ها را نشان می‌دهد و میزان توزیع بار در اطراف اتم‌ها، نوع پیوند بین آن‌ها را مشخص می‌کند. برای درک نوع و شدت پیوند میان اتم‌ها در ترکیب Ti_2InC چگالی ابر الکترونی را برای صفحه‌هایی از این ترکیب که تنوع اتم‌ها در آن‌ها باشد یعنی در صفحه $(\bar{1}01)$ در شکل (۱۰) و صفحه $(0\bar{1}1)$ در شکل (۱۱) رسم کرده‌ایم. تراکم زیاد الکترون بین دو اتم نشان‌دهنده قوی بودن پیوند بین آنهاست و تراکم کمتر الکترون بین دو اتم پیوند ضعیف‌تری را بین آن‌ها نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل‌ها دیده می‌شود، به دلیل شدت الکترون‌خواهی اتم C نسبت به اتم In، تراکم الکترون‌ها از اطراف اتم Ti به سمت اتم C متمایل شده‌است و پیوندی یک‌طرفه و قوی بین اتم‌های C و Ti ایجاد شده‌است. از طرفی به دلیل تراکم کم الکترون‌ها، پیوند نسبتاً ضعیفی میان اتم‌های Ti و In به وضوح قابل تشخیص است. این مشاهدات با نتایج دیگران سازگار است [۱۵، ۱۷].



شکل ۱۰. چگالی آبر الکترونی در صفحه $(\bar{0}11)$



شکل ۱۱. چگالی آبر الکترونی در صفحه $(0\bar{1}1)$

۴. نتیجه گیری

در این مقاله خواص ساختاری ترکیب Ti_2InC مورد بررسی قرار گرفت. مدول حجمی اندازه گیری شده برای این ترکیب برابر $129/7$ می باشد که نشان دهنده سختی زیاد این ترکیب در برابر فشارهای خارجی است و برای استفاده در صنایع سخت مناسب است.

نمودار چگالی حالت‌ها نیز بیانگر این است که Ti_2InC دارای خواص مغناطیسی نمی‌باشد. در نظر گرفتن قطبش اسپینی تغییرات ناچیزی را در نتایج به وجود می‌آورد. نمودارهای چگالی ابرالکترونی یک پیوند قوی بین اتم C و Ti و پیوند نسبتاً ضعیف‌تری بین اتم‌های Ti و In را نشان می‌دهند. محاسبات انجام شده با این روش، سازگاری خوبی با دیگر نتایج دارد.

منابع

- [1] M. W. Barsoum; *Solid St. Chem.* **28** (2000) 201-281.
- [2] M.W. Barsoum, J. Golczewski, H.J. Siefert, F. Aldinger; *J. Alloys Compds.* **340** (2002) 173-179.
- [3] A. Ganguly, M. W. Barsoum; *J. Am. Ceram. Soc.* **88** (2005) 1290–1296.
- [4] S. Gupta, E.N. Hoffman, M.W. Barsoum; *J. Alloys Comp.* **426** (2006) 168.
- [5] M. W. Barsoum and M. Radovic; “Mechanical properties of the MAX phases, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*”; Elsevier Science, Amsterdam (2004).
- [6] A. Bouhemadou; *Modern Physics Letters B* **22**, No. **22** (2008) 2063-2076.
- [7] A.D. Bortolozzo, O.H. Sant’Anna, C.A.M. dos Santos, and A.J.S. Machado; *Solid State Commun.* **144** (2007) 419.
- [8] X. He, Y. Bai, Y. Li, C. Zhu, and M. Li; *Solid State Commun.* **149** (2009) 564-566.
- [9] Y. Medkour, A. Bouhemadou, and A. Roumili; *Solid State Commun* **148** (2008) 459-463.
- [10] A. L. Ivanovskii, R. F. Sabriyanov, A. N. Skazkin, V. Zhukovskii, and G. P. Shvekin; *Inorganic Materials* **36**, No.1 (2000) 28-31.
- [11] M. W. Barsoum, T. El-Raghy; *American Scientist* **89**, No. 4 (2001) 334-343.
- [12] P. Eklund, et al., *Thin Solid Films*, **10**, **1016** (2009).

- [13] M. F. Cover, O. Warschkow, M. M. M. Bilek, and D. R. McKenzie; *J. Phys: Condens. Matter*, **21** (2009) 305403.
- [14] <http://www.quantum-espresso.org>.
- [15] H. J. Monkhorst and J. D. Pack; *Phys. Rev*, B **13** (1997) 5188.
- [16] F. Birch; *Phys. Rev.* **71** (1947) 809.
- [17] F. D. Murnaghan; *Proc. Natl. Aca., Sci.* **38** (1952) 966-973.
- [18] M. W. Barsoum, A. Crossley, and S. Myhra; *J. Phys. and Chem. of Solids* **63** (2002) 2063-2068.
- [19] B. Manoun, O. D. Leaffer, S. Gupta, E. N. Hoffman, S. K. Saxena, J. E. Spanier, and M. W. Barsoum; *Solid State Commun.* **149** (2009) 1978-1983.
- [20] O. D. Leaffer, S. Gupta, M. W. Barsoum, and J. E. Spanier; *J. Mater. Res.* **22**, No. **10** (2007) 2651-2654.
- [21] C. Xu, X. Wang, L. Yang, Y. Wu; *Journal of Solid State Chemistry* **182**, No. 9 (2009) 2486-2490.
- [22] G. Hug; *Phys. Rev*, B **74** (2006) 184113.
- [23] A. L. Ivanovskii, R. F. Sabriyanov, A. N. Skazkin, V. Zhukovskii, and G. P. Shvekin; *Inorganic Materials*, **36**, No. 1(2000) 28-31.