

بررسی خواص ساختاری و الکترونی ReO_3 در فاز مکعبی با استفاده از روش ابتدا به ساکن

حمدالله صالحی^۱
حجت‌الله باده‌یان^۲

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۱۵

تاریخ تصویب: ۹۴/۲/۲۹

چکیده

در این مقاله ویژگی‌های ساختاری از جمله ثابت شبکه، مدول حجمی، تراکم پذیری و بهینه‌سازی حجم در ترکیب ReO_3 مورد بررسی قرار می‌گیرد. محاسبات با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی و تقریب‌های مختلف و با استفاده از نرم‌افزار WIEN2k صورت گرفته است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که نوارهای انرژی، سطح فرمی را در چندین نقطه قطع می‌کنند که

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

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

۱۸ / بررسی خواص ساختاری و الکترونی ReO_3 در فاز مکعبی با استفاده از روش ابتدا به ساکن

نشانه خاصیت فلزی این ترکیب است. همچنین نتایج حاصل از مشارکت اربیتال‌های مختلف نشان می‌دهد که در مجاورت تراز فرمی، همپوشانی قوی بین اربیتال‌های p اتم اکسیژن و d اتم Re وجود دارد که تأییدی دوباره بر خاصیت فلزی این ترکیب می‌باشد. نتایج به دست آمده سازگاری خوبی با نتایج دیگران دارد.

واژه‌های کلیدی: ثابت شبکه، مدول حجمی، تراکم‌پذیری،

ReO_3 ، نظریه تابعی چگالی، FP-LAPW

۱- مقدمه

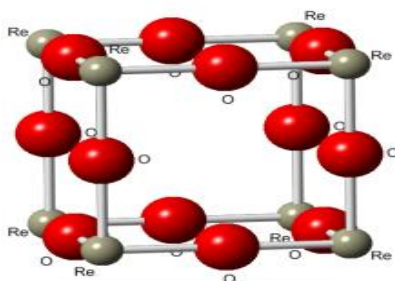
اکسیدهای فلزات واسطه خواص مغناطیسی و الکتریکی بسیار متنوعی از خود نشان می‌دهند که از نقطه نظر بنیادی و عملی بسیار جالب هستند. فلز ReO_3 یک فلز غیر مغناطیسی است و تا دمای هلیوم مایع رسانش فلزی از خود نشان می‌دهد [۱]. از میان رساناهای نوع d ، ReO_3 دارای یک ساختار شبه پروسکایت مکعبی بوده و رسانندگی آن قابل مقایسه با نقره است [۲]. اگرچه ثابت جفت شدگی فونون-الکترون آن خیلی کوچک نیست ولی به‌طور شگفت‌آوری تا دمای 20 mK ابررسانایی از خود نشان نمی‌دهد. ReO_3 در دمای اتاق و فشار جو در گروه فضایی مکعبی ($pm3m$) با ساختار شبه پروسکایت با ثابت شبکه $a = 3.74 \text{ \AA}$ متبلور می‌شود [۳]. ReO_3 دارای ساختار مکعبی و در فشار $p = 5.2 \text{ kbar}$ به چهارگوشی ($P4/mbm$) و در فشار $p = 7.2 \text{ kbar}$ به مکعبی ($Im3$) گذار فاز انجام می‌دهد [۱]. پوسته خارجی الکترونی رنیوم دارای پیکربندی $5d^5 6s^2$ می‌باشد و در یک ترکیب یونی خالص ReO_3 ، Re^{+6} و O^{-2} ، یک الکترون در پوسته کاتیون d باقی می‌ماند. بنابراین در مدل نواری تک الکترونی، ReO_3 از نظر تجربی باید فلزی باشد [۴]. در این ترکیب توان گرمایی منفی در زیر دمای اتاق مشاهده شده است و همچنین یک گذار فاز ساختاری در فشار بالا در سطح فرمی آن مشاهده شده است که می‌توان با فرکانس‌های دو هاس-ون آلفن اندازه‌گیری نمود [۵]. کارهای تجربی بر روی آن انجام شده است اما با این روش تاکنون کار نظری انجام نشده است [۶-۷]. در این مقاله خواص

ساختاری و الکترونی ReO_3 با استفاده از روش $FP-LAPW$ در چارچوب نظریه تابعی چگالی همراه با تقریب‌های مختلف انجام گرفته است. نتایج به دست آمده سازگاری خوبی با نتایج تجربی و نظری دیگران دارد.

۲- روش محاسبات

محاسبات با استفاده از روش $FP-LAPW$ و تقریب‌های مختلف GGA96، انگل-وسکو و LDA در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) انجام گرفته است [۸]. در این تقریب علاوه بر این که انرژی تبادل همبستگی یک الکترون در نقطه t ، به طور موضعی با انرژی تبدیلی- همبستگی یک الکترون در یک گاز فرمی یکنواخت که دارای همان چگالی است داده می‌شود شیب چگالی در محاسبات وارد می‌شود و از آزادی بیشتری برای محاسبه انرژی تبادل همبستگی می‌توان بهره جست. در این تقریب از پارامترهای زیاد و از مقادیر بزرگ تجربی برای اتم‌ها و ملکول‌ها استفاده می‌شود و باعث دقیق‌تر شدن شکل تابعی انرژی همبستگی می‌شود. شعاع مافین‌تین برای اتم‌های تشکیل‌دهنده فاز مکعبی این ترکیب به صورت $R_{MT}(Re) = 1.89au$ و $R_{MT}(O) = 1.68au$ می‌باشد که با توجه به شعاع کره اتمی و طول پیوندها انتخاب شده‌اند. برای جداسازی حالت‌های ظرفیت از حالت‌های مغزی، انرژی ۶- ریدبرگ را برگزیدیم، در اجرای برنامه همگرایی انرژی را مد نظر قرار دادیم که با اختلاف انرژی از مرتبه 10^{-11} ریدبرگ به همگرایی رسیدیم. برای رسیدن به این همگرایی ۳۲۵ موج تخت تولید شد. تعداد نقاط در نظر گرفته شده ۱۰۰۰ نقطه بود که به‌ازای آن یک شبکه (k-mesh) $10 \times 10 \times 10$ ایجاد شده است. پارامتر همگرایی RK_{max} را برابر با ۷ انتخاب نمودیم که این پارامتر تعداد پایه‌ها را در محاسبات کنترل می‌کند. ثابت شبکه که از طریق آزمایش اندازه‌گیری شد برابر 3.74 \AA بود که در محاسبات از آن استفاده شد [۹] که در شکل (۱) سلول واحد آن به وسیله نرم‌افزار *Xcrysden* رسم شده است.

۲۰ / بررسی خواص ساختاری و الکترونی ReO_3 در فاز مکعبی با استفاده از روش ابتدا به ساکن



شکل ۱. سلول واحد ترکیب ReO_3

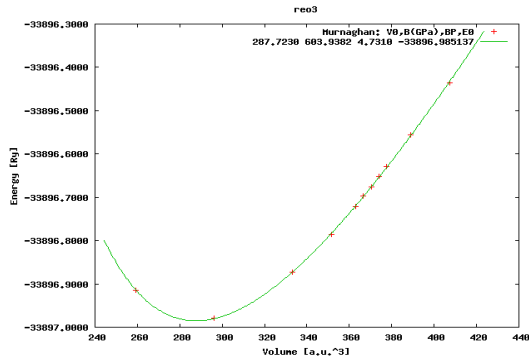
۳- نتایج

الف: ویژگی‌های ساختاری

یکی از پارامترهای مهم در این محاسبات ثابت شبکه است، این ثابت به صورت تجربی اندازه‌گیری شده و در دسترس می‌باشد. با این وجود برای تأیید نظری مسأله مجدداً محاسبه می‌شود. بدین منظور انرژی حالت پایه فلز ReO_3 به ازای حجم‌های مختلف، اطراف حجم تعادلی محاسبه و سپس با تغییرات جزئی در اطراف حجم تعادلی وردش داده می‌شود. تغییرات انرژی بر حسب حجم از طریق معادله حالت مورناگون داده می‌شود. در این معادله انرژی کل به صورت تابعی از حجم به صورت زیر بیان می‌شود [۱۰].

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B'} \left[\frac{V}{V_0} + \frac{(V/V_0)^{1-B'} - B'}{B' - 1} \right] \quad (1)$$

که در آن V_0 حجم سلول اولیه، E_0 انرژی حالت پایه در دما و فشار صفر، B_0 مدول حجمی و B' مشتق آن است [۱۱]. با استفاده از این معادله کمینه انرژی (انرژی که به ازای آن ساختار پایدار بوده و کمترین نیرو بر سیستم اعمال می‌شود) را برای ساختار ReO_3 در تقریب‌های مختلف به دست آورده‌ایم که یکی از نتایج در شکل (۲) رسم شده است.



شکل ۲. نمودار انرژی بر حسب حجم ساختار ReO_3 با استفاده از تقریب GGA96

به دنبال این محاسبات کمیات دیگری از قبیل ثابت شبکه، مدول حجمی، مشتق مدول حجمی نسبت به فشار و تراکم پذیری محاسبه شده و با داده‌های تجربی و نظری دیگران مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. نتایج در جدول (۱) آمده است. همچنین درصد خطا با مقدار تجربی نیز آورده شده است تا این مقایسه بهتر صورت گیرد. از جدول (۱) مشاهده می‌شود که پارامترهای محاسبه شده با تقریب GGA96 سازگاری بهتری با نتایج تجربی به دست آمده توسط دیگران دارد. از طرف دیگر با توجه به اینکه تراکم پذیری به صورت عکس مدول حجمی تعریف می‌شود پس مدول حجمی نمایانگر سختی بلور است، یعنی هرچه مدول حجمی بیشتر باشد استحکام بلور بیشتر است. در این تحقیق تراکم‌پذیری به دست آمده از تقریب GGA96 برای سرامیک ReO_3 برابر 0.001656 می‌باشد. چون ماده تقارن مکعبی دارد اثر فشار می‌تواند به طور همسانگرد به تمام جهات وارد شود و با افزایش فشار حجم سلول کاهش می‌یابد.

برای جداسازی حالت‌های ظرفیت از حالت‌های مغزی، انرژی ۶- ریدبرگ را برگزیدیم. که این انرژی با توجه به آرایش الکترونی و پیکربندی ترکیب درمورد الکترون‌های ظرفیت، مغزی و شبه مغزی انتخاب شده است. با توجه به این انرژی الکترون‌های مغزی، شبه مغزی و ظرفیت در جدول (۲) آمده است.

۲۲ / بررسی خواص ساختاری و الکترونی ReO_3 در فاز مکعبی با استفاده از روش ابتدا به ساکن

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

پارامترهای ساختاری	کار حاضر			کار دیگران	
	GGA96	GGA91	LDA	نتایج تجربی [۹]	نتایج نظری [۲]
$a(\text{Å})$	۳/۴۹	۳/۴۹	۳/۴۶	۳/۷۴	۳/۷۱
درصد خطا نسبت به مقدار تجربی	۶/۷	۶/۷	۷/۴		۰/۸
$B(\text{Gpa})$	۶۰۳/۹۴	۶۰۳/۶۱	۶۴۶/۶۴	-	-
B'	۴/۷۳	۴/۳۹	۴/۵۹۴	۴/۴۷	-
$K(\text{Nm}^2)$	/۰۰۱۶۵۶	/۰۰۱۶۵۶	/۰۰۱۵۴۸	-	-

جدول ۲. تفکیک الکترون‌های ترکیب ReO_3

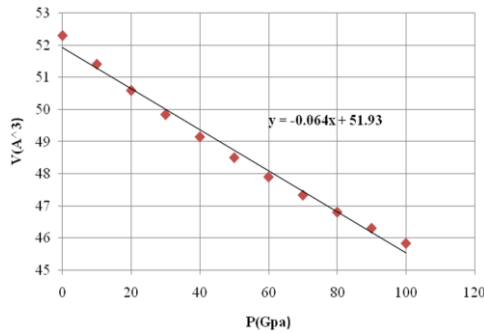
آرایش الکترونی ظرفیت	آرایش الکترونی شبه مغزی	آرایش الکترونی مغزی	اتم
$6s^2 5d^5$	$4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^{14}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$	Re
$2p^4$	$2s^2$	$1s^2$	O

ب: بررسی تأثیر فشار بر روی ساختار ReO_3

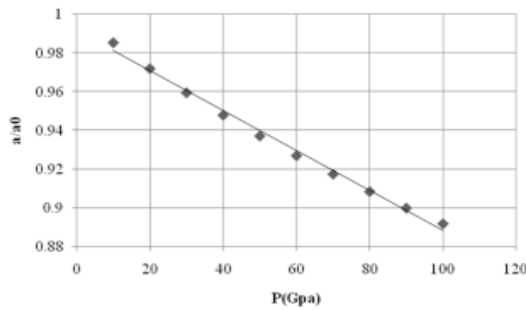
برای بررسی اثر تغییرات فشار بر روی این ساختار، با استفاده از معادله (۱) وابستگی حجم به فشار را به دست می‌آوریم. از این رو ابتدا از این معادله نسبت به حجم مشتق گرفته با استفاده از رابطه ترمودینامیکی $dE = -PdV$ وابستگی حجم به فشار را به دست می‌آوریم:

$$V(P) = V_0 \left[\left(\frac{B'}{B} \right) P + 1 \right]^{-1/B'} \quad (۲)$$

که در آن V_0 حجم اولیه سلول واحد، B مدول حجمی و B' مشتق آن است که مقادیر آنها را با استفاده از نتایج به دست آمده از جدول (۱) در رابطه بالا جایگزین و نمودار وابستگی حجم به فشار در بازه $0-100$ Gpa را برای ترکیب ReO_3 رسم می‌کنیم، این نمودار در شکل (۳) نشان داده شده است. هم‌چنین با استفاده از معادله حالت مورناگون می‌توان تغییرات پارامتر شبکه تعادلی را بر حسب فشار به دست آورد. نمودار این تغییرات بر حسب فشار، برای پارامتر a در شکل (۴) نشان داده شده است که a_0 پارامتر شبکه در فشار صفر می‌باشد.



شکل ۳. نمودار تغییرات حجم ReO_3 بر حسب فشار



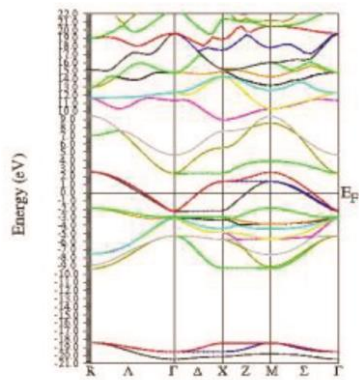
شکل ۴. نمودار تغییرات پارامتر شبکه ترکیب ReO_3 بر حسب فشار

از این نمودارها مشخص است که حجم سلول واحد و پارامتر شبکه با افزایش فشار کاهش می‌یابند، که این نتیجه با نتایج به دست آمده توسط دیگران سازگاری دارد [۲].

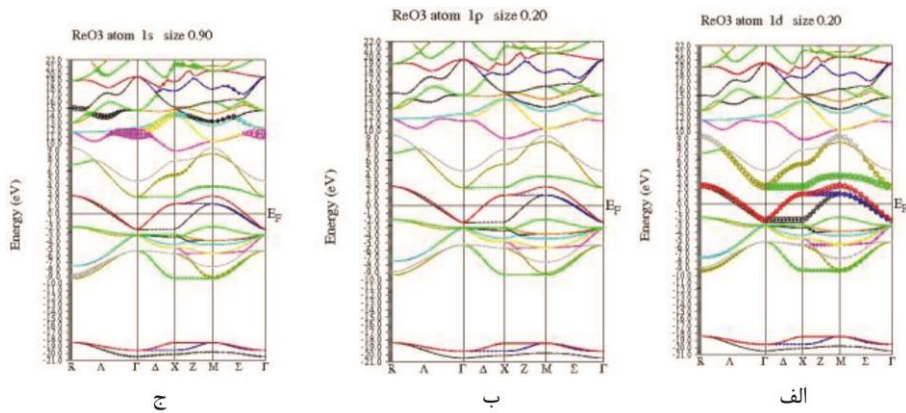
پ: ساختار نوارهای انرژی ReO_3

با محاسبه ساختار نوارهای انرژی هر ترکیب می توان به خواص آن ماده از جمله خواص ساختاری و الکترونی ترکیب پی برد. علاوه بر آن می توان اتم ها و اربیتال هایی را که نقش اساسی تری در گذارهای احتمالی سیستم دارند شناسایی کرد. ساختار نوارهای انرژی ReO_3 در راستای خطوط تقارنی مختلف در شکل (۵) رسم شده است. در تمام این شکل ها انرژی فرمی به عنوان مبدأ مقیاس انتخاب شده و مقیاس انرژی بر حسب الکترون ولت است. همانطور که در شکل دیده می شود نوارهای انرژی سطح فرمی را قطع کرده اند که این مطلب دلیلی بر خاصیت فلز بودن این ترکیب است و به دلیل ساختار فلزی بودن آن گاف نواری مشاهده نمی شود. با توجه به این شکل مشاهده می شود که پهنای بالای نوار ظرفیت در حدود ۲۰ الکترون ولت است، همچنین مشاهده می شود که تقریباً از ۱۰- الکترون ولت به بعد نوارهای انرژی وجود ندارد. نوارهای انرژی در تعیین خاصیت این ترکیب نقش مهمی ایفا می کنند. همچنین نوارهای واقع در بازه ۱۸- تا ۲۰ الکترون ولت متعلق به اربیتال های شبه مغزی می باشد. از طرفی با توجه به جداسازی الکترون های ظرفیت، مغزی و شبه مغزی از همدیگر مشارکت عمده در نوار رسانش از اربیتال های $5d$ اتم Re و مشارکت عمده در بالای نوار ظرفیت از اربیتال های $2p$ اتم اکسیژن می باشد. از شکل (۶الف) واضح است که نوارهای انرژی اربیتال $5d$ اتم Re سطح فرمی را قطع کرده است و عمده مشارکت آن در بالای نوار ظرفیت و در ته نوار رسانش است؛ یعنی الکترون در ترازهای لایه آخر اتم وجود دارد و این نشان می دهد که نوع پیوندها کووالانسی است؛ همچنین نوارهای d اتم Re در نزدیکی تراز فرمی دیده می شوند که نشان می دهد این نوارها نقش مهمی در تعیین خاصیت این ترکیب دارند.

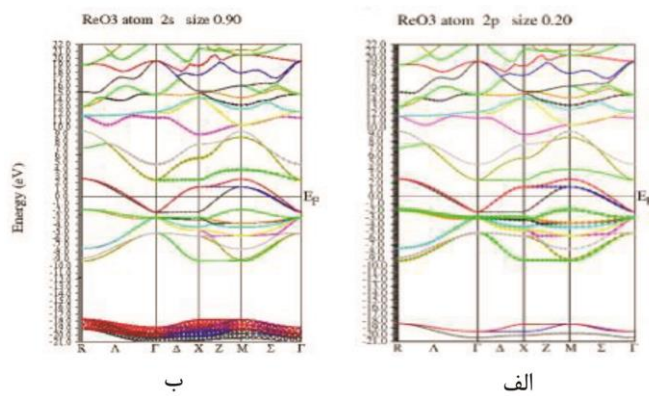
اکنون به بررسی نقش اتم ها در این ترکیب می پردازیم. سهم مربوط به اربیتال های اتم های Re و O در نوارهای انرژی کل ترکیب به طور جداگانه محاسبه و در شکل های (۶) و (۷) آورده شده اند.



شکل ۵. ساختار نوارهای انرژی کل ReO_3 در فاز مکعبی



شکل ۶. ساختار نوارهای انرژی جزئی اتم Re (الف) اربیتال d (ب) اربیتال p (ج) اربیتال s

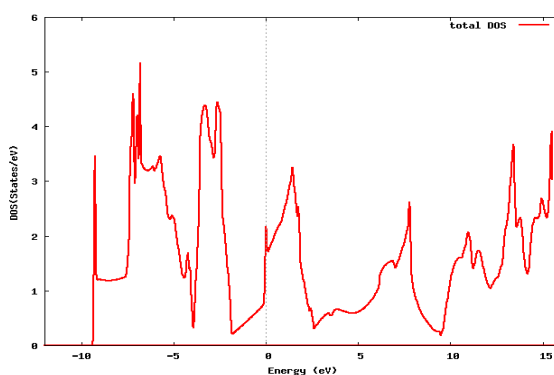


شکل ۷. ساختار نوارهای انرژی جزئی اتم O (الف) اربیتال p (ب) اربیتال s

در این شکل ها مشارکت اربیتال های مختلف اتم های تشکیل دهنده ReO_3 نشان داده شده است. در شکل (۶ الف) ساختار نوارهای انرژی اربیتال های s اتم Re رسم شده است. از این شکل واضح است که مشارکت عمده اربیتال های s اتم Re در بالای نوار رسانش است و مشارکت کمی هم در نوار ظرفیت دارد؛ در حالی که عمده مشارکت اربیتال های s اتم O در ته نوار ظرفیت می باشد. همچنین شکل های (۶ ب) و (۷ الف) مشارکت اربیتال های p اتم Re و O را نشان می دهد. که از شکل (۶ ب) واضح است که اربیتال های p اتم Re مشارکت ناچیزی دارد در حالی که مشارکت اربیتال های p اتم O در پایین نوار ظرفیت است.

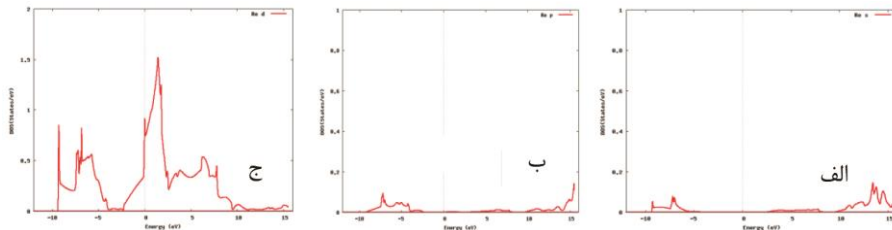
ت: چگالی حالت ها

چگالی حالت ها نحوه توزیع ابر الکترونی در ترکیب را بیان می کند و می توان با آن چگونگی نحوه مشارکت اربیتال های مختلف را در ترکیب مشاهده نمود. نمودار چگالی حالت های کلی ReO_3 در شکل (۸) آمده است. در این شکل چگالی حالت های کل در محدوده ۱۶ تا ۱۳- الکترون ولت رسم شده است. انرژی فرمی را به عنوان مبدأ در نظر گرفته ایم. قله های موجود در این شکل بیانگر مشارکت اربیتال ها در ساختار نوری است.

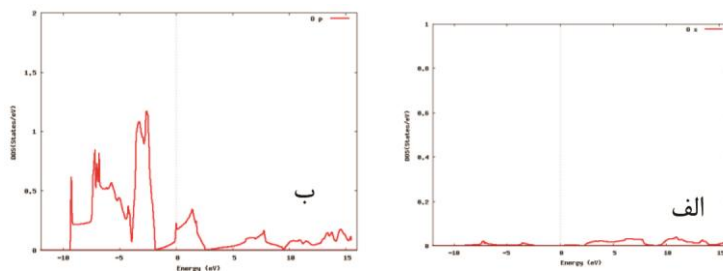


شکل ۸. نمودار چگالی حالت های کلی برای ساختار ReO_3

برای این که بتوان مشارکت اربیتال‌ها را به صورت کامل‌تری مورد بررسی قرار داد چگالی حالت‌های جزئی مربوط به اربیتال‌های مختلف در شکل‌های (۹) و (۱۰) نشان داده شده است.



شکل ۹. چگالی حالت‌های جزئی مربوط به اربیتال‌های s (الف) و p (ب) اتم و (ج) d اتم Re



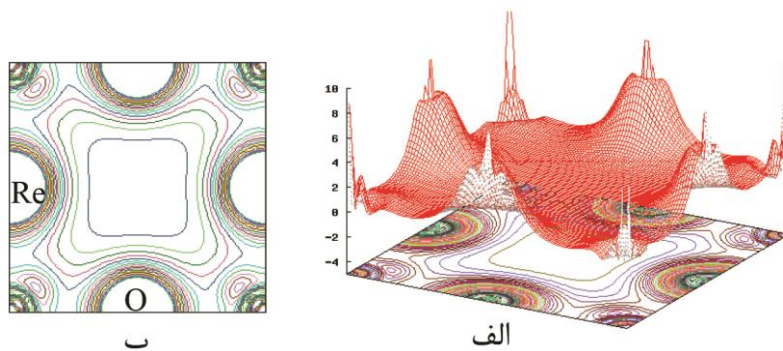
شکل ۱۰. چگالی حالت‌های جزئی مربوط به اربیتال‌های s (الف) و p (ب) اتم O

آنچه در بررسی حالت‌ها مشاهده می‌شود تأییدی بر مشاهدات ساختار نواری است و لازم به توضیح است که همین نحوه مشارکت‌ها را در تقریب GGA91 و LDA داریم.

ث: چگالی ابر الکترونی

چگالی ابر الکترونی چگونگی نوع ترکیب را مشخص می‌کند. چگالی ابر الکترونی نوع توزیع بار را در اطراف اتم معین می‌کند که با توجه به آن می‌توان نوع پیوند را تعیین کرد. برای اینکه نوع پیوندهای بین اتم‌های این ترکیب را بدانیم نمودارهای سه‌بعدی و دوبعدی چگالی ابر الکترونی این ترکیب در صفحه (۱۰۰) رسم شده و در شکل (۱۱) آورده شده

است. توزیع بار الکترون محاسبه شده یک خصوصیت یونی برای پیوندهای Re-O را نشان می‌دهد. در هر چهار شکل دیده می‌شود که یون Re بزرگتر از O است. یک انتقال بار از Re به O وجود دارد که به این علت است که Re الکترون‌گاتر از Zn است. مسأله یونیسیت تا جایی مهم است که به خصوصیات بار کل در ساختار و ویژگی‌های وابسته به ساختار نواری مرتبط باشد. یونیسیت به طور مستقیم به خصوصیت پیوندهای شیمیایی وابسته است. با توجه به نتایج می‌توان گفت پیوند یونی ایجاد شده بین Re-O قوی است.



شکل ۱۱. نمودار چگالی ابرالکترونی برای ترکیب ReO_3 در فاز مکعبی

در صفحه (الف) (۱۰۰) در سه بعد، (ب) در دو بعد

۴- نتیجه گیری

در این مقاله پارامترهای ساختاری بلور ReO_3 ، با استفاده از روش FP-LAPW، در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با اعمال تقریب‌های مختلف مطالعه و بررسی شده است. نتایج حاصل از مشارکت اربیتال‌های مختلف در ساختار نوارهای انرژی نشان می‌دهد که همپوشانی قوی بین اربیتال‌های d اتم Re و p اتم اکسیژن وجود دارد و همچنین قطع نمودن تراز فرمی توسط نوارهای انرژی بیانگر خاصیت فلزی این ترکیب می‌باشد. با توجه به مقدار تراکم پذیری حجمی و همچنین زیاد بودن مقدار مدول حجمی آن، می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب ReO_3 یک جسم سخت است و به راحتی تغییر شکل نمی‌یابد که با نتایج تجربی به دست آمده سازگاری خوبی دارد. نتایج نشان می‌دهد که پارامترهای

محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA96 سازگاری بهتری با نتایج تجربی به دست آمده دارد. هم چنین اطلاعات به دست آمده از مقایسه و اطلاعات مربوط به تجزیه بار اتم های مختلف این ترکیب تأییدی بر انتخاب بهینه شعاع کره مافین-تین برای اتم های روییدیم و اکسیژن می باشند.

۵- منابع

- [1] L.F. Matthesiss; “Band Structure and Fermi Surface of ReO_3 ”; *Phys. Rev.* **181**, No. 3 (1969) 987–1000.
- [2] M.G. Stachiotti, F. Cora, C.R.A. Catlow, and C.O. Rodriguez; “First-principles investigation of ReO_3 and related oxides”; *Phys. Rev. B.* **55** (1997) 7508–7514.
- [3] M. Methfessel; “Elastic constants and phonon frequencies of Si calculated by a fast full-potential linear-muffin-tin-orbital method”; *Phys. Rev. B* **38** (1988) 1537.
- [4] J.E. Jogensen, J.D. Jogensen, B. Batlogg, J.P. Remeika, and J.D. Axe; “Order parameter and critical exponent for the pressure-induced phase transitions in ReO_3 ”; *Phys. Rev. B* **33** (1986) 4793–4798.
- [5] T. Chatterji, P.F. Henry, R. Mittal, and S.L. Chaplot; *Phys. Rev. B* **78** (2008) 134105.
- [6] E.S. Bozin, T. Chatterji, and S.J.L. Billinge; *Phys. Rev. B* **86** (2012) 094110.
- [7] F.S. Razavi, Z. Altaounian, and W. R. Datars; *Solid State Commun.* **28** (1978) 217.
- [8] P. Blaha and K. Schwarz; “WIEN2k, Vienna University of Technology”; Austria (2009)
- [9] J.E. Jørgensen, W.G. Marshall, R.I. Smith, J. Staun Olsen, and L. Gerward; “High-pressure neutron powder diffraction study of the $\text{Im}3$ phase of ReO_3 ”; *J. Appl. Cryst.* **37** (2004) 857.
- [10] H. Salehi; *India Journal of Physics* **80**, No.12 (2006) 1167-1246.
- [11] T. Chatterji and G.J. McIntyre; *Solid State Commun.* **139** (2006) 12-15.