

## Structure parameter and band structure of SrHfO<sub>3</sub> in tetragonal Phase

H. Salehi<sup>[1]</sup>, S. Dadgar<sup>[2]</sup>

<sup>[1]</sup> Department of Physics, Shahid Chamran University, Ahvaz, Iran.

<sup>[2]</sup> Islamic Azad University, Science and Research Branch Khozestan.

Receive: 2011.05.12

Accept: 2011.10.21

### Abstract

*The band structure and structure parameters such as lattice constant, bulke module and... of SrHfO<sub>3</sub> in tetragonal phase were studied by first principle using the density functional theory (DFT). The band structure and structure parametrs are calculated using the Pseudo-potential. The results show a direct band gap of 4.5eV at the  $\Gamma$  point in the Brillouin zone. The calculated band structure and structure parametrs of SrHfO<sub>3</sub> are in good agreement with theoretical and experimental results.*

### Keywords

SrHfO<sub>3</sub>;  
density functional theory perturbation;  
band gap;  
Ceramic;  
Pseudo-potential.

## پارامترهای ساختاری و ساختار نوارهای انرژی $SrHfO_3$ در فاز تتراگونال

حمدا... صالحی<sup>[1]</sup>، سارا دادگر<sup>[2]</sup>

<sup>[1]</sup> گروه فیزیک، دانشگاه شهید چمران، اهواز؛ Salehi\_h@scu.ac.ir  
<sup>[2]</sup> واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی اهواز

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۲/۲۲

تاریخ تصویب: ۱۳۹۰/۰۸/۰۵

### چکیده

در این مقاله ساختار نوارهای انرژی و پارامترهای ساختاری ترکیب از جمله ثابت شبکه، مدول حجمی، تراکم پذیری و بهینه سازی حجم در  $SrHfO_3$  در فاز تتراگونال محاسبه شده است. محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل در چارچوب نظریه تابعی چگالی اختلالی و با استفاده از نرم افزار  $PWscf$  محاسبه شده است. ساختار نوارهای انرژی یک گاف نواری مستقیم به اندازه  $4.5\text{ eV}$  را در نقطه  $\Gamma$  دارد که با نتایج تجربی و نظری به دست آمده از دیگر روش ها سازگاری خوبی دارد. نتایج نشان می دهد که نوار ظرفیت عمدتاً شامل ارییتال های  $O-2p$  و نوار رسانش شامل حالت های  $Sr-p$  و  $Hf-d$  است.

**واژه های کلیدی:**  $SrHfO_3$ ، نظریه تابعی چگالی اختلالی، شبه پتانسیل، نوار انرژی، سرامیک

### ۱. مقدمه

فروالکتريک ها و مواد وابسته به آن با فرمول شیمیایی  $ABO_3$  از موضوعاتی هستند که به صورت گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته اند. ساختار ایده آل آن به صورت پرووسکیت مکعبی است که در آن A و B کاتیون هایی هستند که روی یک شبکه مکعبی مرتب شده اند، و یون های O در نزدیکترین مرکز وجوه به کاتیون B (نوعاً فلز واسطه است) قرار دارند.  $SrHfO_3$  دارای سه گذار فازی می باشد و به جهت دارا بودن ثابت دی الکتریک بالا، گاف انرژی بزرگ و پایداری حرارتی هنگام اتصال با سیلیکون یکی از کاندیداهای مطرح جهت جایگزینی دی اکسید سیلیکان برای کاربرد به عنوان گیت دی الکتریک در ترانزیستورهای فلز-اکسید-نیم رسانا است [۱-۴]. ساختار  $SrHfO_3$  با گروه فضایی  $pm\bar{3}m$  دارای ۳ اتم در سلول واحد است.

فرکانس‌های مرکز صفر (نقطه گاما)  $SrHfO_3$  مکعبی توسط *Stachiotti* و همکارش با استفاده از نظریه تابعی چگالی محاسبه شده‌اند [۶۵]. آنها یک ناپایداری الکتریکی در نقطه گاما پیدا کرده‌اند هر چند هیچ گونه فاز فروالکتریکی مشاهده نکرده‌اند. در مرجع [۷] با استفاده از نظریه تابعی چگالی، انرژی کل برای تمام فازهای فوق محاسبه شده است.

$SrHfO_3$  ترکیبی است که از نظر ساختاری مشابه  $SrTiO_3$  است. هر چند ترکیب پرووسکیت  $SrHfO_3$  برای مدت طولانی شناخته شده است، اما مطالعات نظری روی این ترکیب کم است. اخیراً *Stachiotti* و همکارش [۸] ناپایداری فروالکتریکی را با استفاده از محاسبات اصول اولیه مورد مطالعه قرار دادند. در سال ۲۰۰۱ [۲] برای اولین بار با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل، خواص اپتیکی  $SrHfO_3$  مورد مطالعه قرار گرفت. علاوه بر این محاسبات دیگری با استفاده از کد محاسباتی *A binit* انجام گرفته است [۹۶].

محاسبه دیگری با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده با پتانسیل کامل انجام [۲] و گاف نواری غیر مستقیم برای  $SrHfO_3$  در فاز مکعبی در حدود  $3/7$  الکترون ولت برآورد کردند. همچنین خواص اپتیکی آن را محاسبه کردند. همچنین در کار دیگری دینامیک شبکه  $SrHfO_3$  در فاز اورتورومبیک در دمای اتاق با استفاده از نرم‌افزار *A binit* انجام [۷] و یک گاف نواری غیرمستقیم  $4/13$  الکترون ولت را بدست آوردند که کوچکتر از گاف نواری اپتیکی ( $6/1$  الکترون ولت) و بزرگتر از مقدار فاز مکعبی ( $3/6$  الکترون ولت) است [۱۰].

## ۲. روش محاسبات

محاسبات با استفاده از نظریه تابعی چگالی و حل معادلات کوهن-شم با استفاده از پایه‌های موج تخت، توسط کد *Pwscf* انجام می‌گیرد [۱۲؛ ۱۱؛ ۹]. چون در روش تابعی چگالی با روش موج تخت حجم محاسبات بالاست، شبه پتانسیلی که بتواند خواص بلور را توصیف نماید و همچنین حجم محاسبات را نیز کاهش دهد، بسیار با اهمیت است. به این منظور توابع موج در ناحیه اطراف هسته که پیچیده می‌باشند و در خواص بلور سهم کمی دارند یا توابع موج ساده‌تر جایگزین می‌شوند. در حالت کلی دو روش که ناشی از تحمیل شرط پایستگی (us-NC) یا عدم پایستگی بار در ناحیه جایگزین شده در اطراف هسته می‌باشد، برای تولید شبه پتانسیل بکار می‌رود. لذا تعیین درست شبه پتانسیل برای ترکیب مورد مطالعه از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این مطالعه برای ساخت شبه پتانسیل عناصر آن، روش شبه پتانسیل بقاء نرم انتخاب شده است [۱۳] و بدین منظور از تقریب گاز همگن (LDA) و انرژی تبادل همبستگی (VWN) استفاده می‌شود. با آزمایش شبه پتانسیل به دست آمده در پیکربندی‌های مختلف و محاسبه آن با حالت واقعی، خطای به دست آمده در حدود  $10^{-6}$  اریدبرگ است. ارییتال‌های 4s، 4p و 5s برای استرانسیوم، ارییتال‌های 5s، 5p، 5d و 6s برای هافنیوم 2s و 2p برای اکسیژن به عنوان حالت‌های ظرفیت انتخاب شده است. ثابت شبکه‌ای که در

این محاسبات از آن استفاده شده، برابر با  $a = 7/8475a.u$  و  $c = 9/942a.u$  است. همگرایی را بر مبنای انرژی قرار دادیم که با ۱۳ چرخه و دقت  $10^{-6}$  ریدبرگ به همگرایی رسیدیم. نمونه برداری از منطقه بریلون بایک توزیع  $6 \times 12 \times 12$  از نقاط  $k$  و باروش مونخورست- پک صورت گرفته است که این با توجه به انرژی قطح بهینه ۵۰ هارتری برای  $SrHfO_3$ ، به دست آوردیم.

### ۳. نتایج

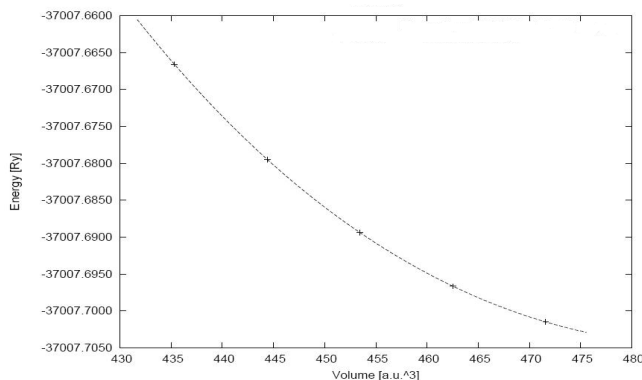
#### الف. ویژگی های ساختاری

برای انجام محاسبات مربوط به  $SrHfO_3$  از شبه پتانسیل های بقاء نرم [۱۳] برای اتم های تشکیل دهنده آن استفاده نمودیم و همچنین برای اتم استرانسیوم، اربیتال های  $4s$ ،  $4p$  و  $5s$ ، برای هافنیوم اربیتال های  $5s$ ،  $5p$ ،  $5d$  و  $6s$  و برای اتم اکسیژن، اربیتال های  $2s$  و  $2p$  را به عنوان حالت های ظرفیت در نظر گرفتیم.

یکی از پارامترهای مهم در محاسبات، ثابت شبکه است که با توجه به مقادیر تجربی آن، جهت تأیید، مجدداً آن را محاسبه می کنیم. از آن جا که برای توصیف ساختار  $SrHfO_3$  در فاز مکعبی تنها به یک پارامتر نیاز داریم، با استفاده از شبه پتانسیل های تولید شده و حل معادلات خودسازگار کوهن-شم، ویژه مقادیر همگرا شده انرژی ساختار را برای پارامترهای مختلف شبکه محاسبه کردیم. با توجه به خودسازگار بودن معادلات می توان تا دقت دلخواه مقدار انرژی ساختار را محاسبه کرد که نمودار آن در شکل (۱) آمده است. پارامترهای شبکه ی بلور  $SrHfO_3$  را با استفاده از کد PWscf در دو حالت، با در نظر گرفتن برهم کنش اسپینی و بدون آن انجام دادیم و مقادیر محاسبه شده همراه با مقادیر به دست آمده تجربی آن ها در جدول (۱) برای مقایسه آورده شده است. با توجه به توانایی کد PWscf، معادله مورناگون را انتخاب کردیم و به صورت زیر می باشد [۱۴]:

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

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. تغییرات انرژی بر حسب حجم از طریق معادله حالت مورناگون به دست می آید. با به کار بردن معادله حالت مورناگون، ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق مدول حجمی نسبت به فشار و تراکم پذیری محاسبه شد. بنابراین حجم تعادلی، انرژی تعادلی، مدول حجمی، تراکم پذیری و پارامترهای شبکه از طریق کمینه منحنی انرژی بر حسب حجم (شکل ۱) به دست می آیند. محاسبات در دو مرحله با در نظر گرفتن برهم کنش اسپینی و بدون آن انجام شد. انجام محاسبات مربوط به فاز تتراگونال به علت تقارن کمتر این ساختار نسبت به ساختار مکعبی بسیار حجیم تر بوده و در بازه زمانی طولانی تری انجام گرفت. مقایسه نتایج تجربی و نظری دیگران با نتایج کار حاضر در جدول (۱)



شکل ۱. نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم

آورده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، نتایج محاسبات انجام شده سازگاری نسبتاً خوبی با نتایج نظری و تجربی را بیان می‌کند و درصد اختلاف بیانگر سازگاری خوب این روش با نتایج به دست آمده توسط دیگران می‌باشد.

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

	کار حاضر			کار دیگران
	بدون برهم کنش اسپینی	با برهم کنش اسپینی	نظری [۷]	تجربی [۱۵]
a(a.u)	۷/۶۴۱۸	۷/۷۱۸۲	۶/۵۹۷۵	۷/۸۴۷۵
درصد خطای a از مقدار تجربی	۲/۶۲	۱/۶۵	۱/۵۹۳	-
c(a.u)	۹/۷۵	۹/۹۵	۸/۰۷۹۹	۹/۹۴۲
درصد خطای C از مقدار تجربی	۱/۹۳	۰/۰۸	۱/۸۷۳	-
c/a	۱/۲۸	۱/۲۹	۱/۲۳	۱/۲۷
درصد خطای c/a از مقدار تجربی	۰+/۷۸	۱+/۵۸	۳+/۱۵	-
V(a.u. <sup>3</sup> )	۵۶۹/۴	۵۹۲/۷۳	۳۵۱/۶۹	۶۱۲/۲۶۱
درصد خطای V از مقدار تجربی	۷	۳/۲	۴/۲۶	-
B(GPa)	۱۵۹/۶۶۱۳	۱۵۶/۴۶۸۱	-	-
B'	۴/۰۹۲۶	۴/۵۱۶۷	-	-
E	۳۷۰۰۷/۷۰۴۸۴۴	۳۷۰۰۷/۷۰۴۸۴۴	-	-
$K \times 10^{-3} \text{ (GPa)}^{-1}$	۶/۲۶	۶/۳۹	-	-

با مقایسه مقادیر به دست آمده برای پارامترهای محاسبه شده در جدول (۱) که با در نظر گرفتن برهم کنش اسپینی و بدون برهم کنش اسپینی به دست آمده‌اند، مشاهده می‌شود که اثر برهم کنش

اسپینی در این حالت در جهت بهبود و نزدیک تر شدن نتایج به مقادیر تجربی آنها می‌باشد. در واقع اعمال قطبش اسپینی به طور کلی ثابت‌های شبکه و حجم‌های تعادلی را با تجربه نسبت به شبه پتانسیل سازگارتر می‌کند. زمانی که قطبش اسپینی در نظر گرفته می‌شود، باید برای درک بیشتر مفهوم تصحیحات نسبی، از معادله دیراک استفاده شود. از این معادله مشخص است که با افزایش عدد اتمی قطبش اسپینی تأثیر بیشتری خواهند داشت. در حالت کلی افزایش ثابت‌های شبکه و به تبع آن افزایش حجم پس از اعمال قطبش اسپینی، به علت پهن تر شدن چگالی حالت‌ها (یا کاهش چگالی حالات در سطح فرمی) در این حالت می‌باشد. البته محاسبات ساختاری نواری و پارامترهای ساختاری این ترکیب با روش دیگری هم انجام شده است که نزدیک به آن است و می‌تواند بیانگر این باشد که در انتخاب ارییتال‌های شبه ظرفیت دقت لازم انجام گردیده است.

با توجه به اینکه، تراکم‌پذیری به صورت عکس مدول حجمی تعریف می‌شود و مدول حجمی نمایانگر استحکام بلور است. هرچه مدول حجمی بیشتر باشد، استحکام بلور نیز بیشتر است. در این تحقیق، مقدار تراکم‌پذیری به دست آمده برای ترکیب هافنات استرانسیوم در فاز تتراگونال برابر  $6/26 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$  می‌باشد. مشاهده می‌کنیم که مقدار به دست آمده برای مدول حجمی ترکیب هافنات استرانسیوم در فاز تتراگونال کمتر از فاز مکعبی می‌باشد، به عبارت دیگر تراکم‌پذیری در فاز تتراگونال بیشتر از فاز مکعبی ( $5/02 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ ) می‌باشد. در نتیجه محاسبات انجام شده برای ساختار تتراگونال سختی کمتری را نسبت به ساختار مکعبی پیش‌بینی می‌کند. هم‌چنین در مورد نتایج به دست آمده برای تراکم‌پذیری حجمی و خطی ترکیب هافنات استرانسیوم در فاز تتراگونال، از آن‌جا که بر طبق اطلاعات فعلی ما هنوز داده‌های تجربی برای این کمیات گزارش نشده‌اند، لذا در این جا تنها به تحلیل کیفی از این نتایج بسنده می‌کنیم.

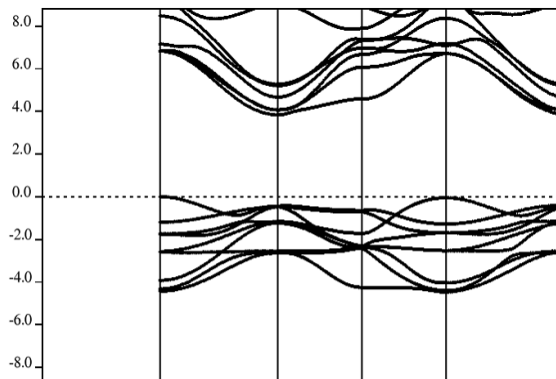
## ب. ساختار نوارهای انرژی

با محاسبه ساختار نوارهای انرژی هر ماده می‌توان به خواص آن ماده پی برد. شکل (۲) ساختار نوارهای انرژی  $\text{SrHfO}_3$  را در راستاهای تقارنی مختلف نشان می‌دهد. در این نمودار مبدأ انرژی در ماکزیمم نوار ظرفیت قرار دارد و مقیاس انرژی بر حسب الکترون ولت می‌باشد. نقطه صفر الکترون ولت بر روی محور انرژی بیشترین اشغال را در تراز فرمی نشان می‌دهد. مطابقت این نمودار با منحنی چگالی حالت‌های الکترونی می‌تواند دلیلی بر صحت محاسبات انجام شده باشد.

در انجام این محاسبات از ۸۶۴ نقطه استفاده شد، که با روش خود سازگار به همگرایی رسیده است و در اجرای برنامه، همگرایی انرژی را مد نظر قرار دادیم که با ۱۳ چرخه و با اختلاف انرژی از مرتبه  $10^{-6}$  ریدبرگ به همگرایی رسیدیم.

از این نمودار می‌توان اطلاعاتی در مورد ماهیت بلور از لحاظ فلز یا غیر فلز بودن، اندازه گاف انرژی در صورت وجود و نوع آن از لحاظ مستقیم و یا غیر مستقیم بودن، نحوه توزیع حالت‌های الکترونی

در انرژی‌های مختلف و... به دست آورد. همانطور که از شکل (۲) پیداست ترازهای انرژی، سطح فرمی را قطع نکرده‌اند. این نشان‌دهنده آن است که ترکیب  $SrHfO_3$  یک عایق با پهنای گاف مستقیم  $4/5\text{eV}$  در نقطه  $\Gamma$  است که در دو حالت با در نظر گرفتن برهم کنش اسپینی و بدون آن انجام شد که تفاوتی محسوس با هم ندارند. در زیر تراز فرمی و در بالای انرژی فرمی نوارهای رسانشی فراوانی وجود دارد که یا پر هستند و یا خالی. ساختار بالای تراز فرمی شامل حالت‌های  $Sr-p$  و  $Hf-d$  هستند. تراز رسانش عمدتاً از هیبرید حالت‌های  $Sr-d$  و  $Hf-d$ ، با الکترون‌های  $p$  اکسیژن باعث ایجاد نوارهای ضد پیوندی  $\pi^*$  و  $\sigma^*$  می‌شود.



شکل ۲. نمودار ساختار نوارهای انرژی

با توجه به انرژی قطع و در نظر گرفتن حالت‌های ظرفیت، در جدول (۲) تفکیک الکترون‌های ظرفیت و مغزه آورده شده است.

جدول ۲. تقسیم‌بندی الکترون‌های مغزه و ظرفیت برای

ظرفیت	مغزه	اتم
$2s, 2p$	$1s$	$O$
$4s, 4p, 5s$	$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d$	$Sr$
$5s, 5p, 5d, 6s$	$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d$	$Hf$

#### ۴. نتیجه گیری

در این مطالعه سعی شد که با ساخت شبه پتانسیل مناسب برای  $SrHfO_3$  ساختار نوارهای انرژی و ساختار الکترونی مورد بررسی قرار گیرد. محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل در چارچوب نظریه تابعی چگالی اختلالی انجام گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که در نقطه  $\Gamma$  دارای یک گاف مستقیم به اندازه  $4/5\text{eV}$  می‌باشد. علاوه بر این با روش  $Pwscf$  تا کنون روی این ترکیب کاری انجام نشده است. نتایج به دست آمده سازگاری خوبی با دیگر نتایج دارد.

## References

- [1] M.E. Lines, A.M.Glass, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon press, Oxford (1977)
- [2] Y.X. Wang and et al, Solid State Communications 120 (2001) 133-136.
- [3] Y.M. Ji and et al, Mater. Res. Bull 40 (2005) 15-21.
- [4] C. Rossel, M. Sousa and et al., Microelec Eng 84 (2007) 18-69.
- [5] M.G. Stachiotti, G. Fabricius, R. Alonso, C.O. Rodriguez, Phys. Rev. B 58 (1998) 814-5.
- [6] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A11-33.
- [7] R. Vali, Solid state communications 148, (2008) 29-31.
- [8] C. Marchiori, M. Sousa, A. Guiller, G.J. Norga, H. Siegart, J.W. Seo, J.P. Locquet, J. Fompeyrine Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 072-913.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Phy. Rev. B, 136, 864 ,(1964).
- [10] G. Fabricius, E.L.P. Blanca, C.O. Rodriguez, A.P. Ayala, P. de la Persa, A.L. Garcia, Phys. Rev. B 55 (1997) 1.J.C. Philips, L. Kleinman, Phys. Rev., 116, (1959) 287.
- [11] [www.Quantom-Espresso.org](http://www.Quantom-Espresso.org)
- [12] [www.journals.iut.ac.ir](http://www.journals.iut.ac.ir)
- [13] F.D. Murnaghan, The Compressibility of Media under Extreme Pressures, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 30 , 244 (1944).
- [14] N. Singh, D. Pandey, J. Phys. Condens. Matter 8 (1996) 42-69.