

تحليل و مقايسه خواص الكترواپتيكى دو تركيب دىالكتريك Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ و Bi_{0.5}Na_{0.5}ZrO₃

سمانه غلام پور، جواد باعدی و فرشید قلعهنوی

سبزوار، دانشگاه حکیم سبزواری، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک

چکیده – خواص الکترواپتیکی ترکیبهای BNT و BNZ در چارچوب نظریهی تابعی چگالی (DFT) با استفاده از روش پتانسیل کامل و امواج تخت افزوده خطی شده (FP-LAPW) و با بکارگیری تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. گافهای الکترونیکی و اپتیکی برای BNT به ترتیب مقادیر V و 1.9 و V و 2.2 بدست آمد؛ در حالی که برای ترکیب BNZ گاف الکترونیکی 45 eV و گاف اپتیکی V a 1.8 حاصل شد. در هر دو ترکیب از لحاظ اپتیکی یک ناهمسانگردی دیده شد که منجر به خاصیت دوشکستی برای این ترکیبات میشود.

كليد واژه- انرژی گاف، خواص الكترواپتيكی، BNZ ،BNT

Analysis and comparison of the electro-optical properties in two dielectric compounds Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ and Bi_{0.5}Na_{0.5}ZrO₃

Samane Gholampour, Javad Baedi, and Farshid Ghalenovi

Physics department, school of sciences, Hakim Sabzevari University, Sabzevar

Abstract- The electro-optical properties of BNT and BNZ compounds were studied in density functional theory (DFT) frame using full potential and linearized augmented plane wave (FP-LAPW) and generalized gradiant approximation (GGA). The electronic and optical gaps of BNT were obtained 1.9 eV and 2.2 eV respectively; but in BNZ compound, the values 1.45 eV for electronic gap and 1.8 eV for optical gap were achieved. Anisotropy for optical properties was seen in both compounds which results in birefringence characteristic for these compounds.

Keywords: BNT, BNZ, electro-optical properties, gap energy

۱– مقدمه

امروزه سرامیکهای بدون سرب به طور گسترده در دستگاههای الکترونیکی مانند فعال کنندهها، حسگرها، مبدلها و غیره مورد استفاده قرار می گیرند [۱] چرا که هیچ سربی برای آلودگی محیط نداشته و همچنین بعضی از آنها ویژگیهای پیزوالکتریکی، دیالکتریکی و فروالكتريكي خوبي از خود نشان ميدهند. بنابراين مطالعه و بهبود این خواص یک زمینهی کاری بسیار مورد توجه برای محققان محسوب می شود. از جمله این مواد تركيب (BNT) است كه اولين بار توسط Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ اسمولنسکی و همکارانش کشف شد [۲]. این ترکیب در سه فاز رومبوهدرال، تتراگونال و مکعبی دیده شده است که در فاز فروالکتریک دارای قطبش پسماند زیاد و نیز دمای کوری بالاست [۳تا۵]. در $P_r = 38 \mu C / cm^2$ مقایسه با سرامیک BNT تک بلور آن دارای خواص پيزوالكتريكي خوب و خواص اپتيكي عالى مىباشد [۵تا۹]. بنابراین در این پژوهش خواص الکترواپتیکی بلور BNT در فاز تتراگونال مورد بررسی قرار می گیرد. ترکیب دیگری که نیز در اینجا مورد بررسی قرار گرفته است بلور وده و Bi $_{0.5}$ Na $_{0.5}$ ZrO $_3$ (BNZ) مىباشد كه فاقد سرب بوده و اولین بار در سال ۲۰۰۷ توسط ک. لیلی و همکارانش معرفی شد[۱۱و۱۱]. همچنین در ادامه ویژگیهای این دو ترکیب با یکدیگر مقایسه شده است.

۲- روش محاسبات

به منظور محاسبه یخواص الکترونیکی و اپتیکی بلور مورد نظر، ابتدا می بایست معادله ی شرودینگر برای سیستم بس الکترونی در پتانسیل آن شبکه حل شود. برای این منظور از تقریبهای مختلف و کدهایی (DFT) محاسباتی در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) استفاده می شود. از جمله آنها، روش پتانسیل کامل با امواج تخت افزوده خطی (FP-LAPW) و تقریب شیب امواج تخت افزوده خطی (FP-LAPW) و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA (Perdew–Burke–Ernzerhof) است که در اینجا به کار گرفته شدهاند. برای ثابتهای شبکه ی بلوری a، d و c یک بار از مقادیر تجربی[۲۲و۳۲] و بار دیگر از مقادیر بهینه شده ی آنها که موجب کمینه شدن انرژی می شوند استفاده شده است.

۳- بحث و نتايج

چگالی حالتهای کلی جهت توصیف برخی خواص اپتیکی لازم اند که در شکلهای ۱ و ۲ برای دو ساختار BNT و BNZ در گسترهی انرژی V eV - تا ۱۴ eV نشان داده شده است. انرژی صفر نشان دهندهی مکان تراز فرمی O-2p شده است. از آرایش اتمی پیداست که اوربیتالهای O-2p عمدتا زیر تراز فرمی قرار دارند اما به علت همپوشانی با است. از آرایش اتمی پیداست که اوربیتالهای هیبرید عمدتا زیر تراز فرمی قرار دارند اما به علت همپوشانی با اوربیتالهای BI و Na و Zr و تشکیل اوربیتالهای هیبرید میتوان الکترونهای اوربیتال O-2p را بالای تراز فرمی نیز میتوان الکترونهای اوربیتال O-2p را بالای تراز فرمی نیز میتان الکترونهای اوربیتال می و O-2p را بالای تراز فرمی گاف میکند که اوربیتالهای هیبرید جدیدی تشکیل شده میکند که اوربیتالهای هیبرید جدیدی تشکیل شده است. اوربیتال های مغزه اتمهای O و IB و N در فاصلهی دوری از تراز فرمی به طور جایگزیده تشکیل شده دوری از تراز فرمی به طور جایگزیده تشکیل شده





شکل۲: چگالی حالتهای کل ترکیب BNZ

ساختار نوارهای انرژی برای ترکیبهای BNT و BNZ در فاز تتراگونال در نقاط و امتدادهایی با تقارن بالا در اولین منطقهی بریلوئن در تقارن P4bm در محدودهی انرژی۸۴۷- تا ۸eV در شکلهای ۳ و ۴ مشاهده میشود. گاف الکترونیکی محاسبه شده برای BNT، همان طور که در شکل مشخص شده است که این مقادیر و برای BNZ، V۴۵ eV بدست آمده است که این مقادیر میتوانند از دادههای تجربی کمتر باشند. همان طور که مشاهده می شود با جایگزین شدن Zr به جای Ti گاف

انرژی کاهش مییابد که نشاندهندهی این است که سهم الکترونهای Zr-4d در کاهش گاف بیشتر است و این با بزرگ بودن شعاع یونی Zr در توافق است.



شکل۳: ساختار نوارهای انرژی ترکیب BNT در راستاها و مسیرهای مختلف در اولین منطقه ی بریلوئن و تعیین نقاط با تقارن بالا



شکل۴: ساختار نوارهای انرژی ترکیبBNZ در راستاها و مسیرهای مختلف در اولین منطقه ی بریلوئن و تعیین نقاط با تقارن بالا

شکل های ۵ و ۶ قسمت حقیقی تابع دی الکتریک را برای دو ترکیب نشان می دهند. صفرهای این تابع، انرژی فرکانس مربوط به پلاسمونها را مشخص می کند. همانطور که از نمودارها مشاهده می شود دو راستای X و Y کاملا همسانگرد هستند یعنی نمودارهای هر دو راستا دقیقاً روی هم افتاده است. تعداد ریشهها برای ترکیب BNT، ۶ تا هستند که در هر دو راستای X و Y در انرژیهای V ا ۷ ۶/۲۷ و V ۹ ۸/۱۸ و در راستای X و Y در انرژی های V ۳ ۷ ۷ و V ۹ ۸/۱۸ می باشد و برای ترکیب انرژی های V ۳ ۷ ۷ و V ۹ ۸/۱۸ و V ۱۳/۳۷ و V انرژی های V ۹ ۸/۱۷ و V ۹ ۸/۱۷ و ۷ ۱۳/۸۷ و V ۱۴/۸۷ و در راستای Z در انرژی های V ۹ ۹/۱۹ و V ۱۴/۸۷ و V ۱۰/۳۵ و V ۹ ۱۵/۶۶ و V ۹ ۲/۱۷ و V



شکل۵: قسمت حقیقی تابع دیالکتریک برای ترکیب BNT



شکل۶: قسمت حقیقی تابع دیالکتریک برای ترکیب BNZ

مشاهده می شود که نوسانات پلاسمونی در BNZ بیشتر از BNT است.

شکل های ۷ و ۸ تابع اتلاف انرژی را برای دو ترکیب نشان می دهند. با توجه به این شکلها می توان دریافت که قلهی پلاسمونی در راستای z برای ترکیب BNT در انرژی ۹/۲۴eV و در ترکیب BNZ در انرژی BNT ۰۲(۵۶۷ همچنین در راستای x و y برای ترکیب BNT در انرژی ۸/۵۰eV و در ترکیب BNZ در انرژی ۳۲/۵۳eV رخ داده است، که بیان کننده وجود یکی از فرکانسهای تحریک پلاسمونی در این انرژی است.





در شکلهای ۹ و ۱۰ شدت انتقال بین نواری (E) Fev(E, برای دو ترکیب نشان داده شده است. ماکزیمم شدت انتقال برای ترکیبات BNT و BNZ در راستای x و y برابرند و به ترتیب برابر با ۳/۸۲ و۳/۰۶ هستند همچنین ماکزیمم شدت انتقال برای راستای z به ترتیب عبارت از ۵/۳۰ شدت انتقال برای راستای z به ترتیب عبارت از ۹/۳۰ دو ساختار کاهش می ابد و به صفر نزدیکتر می گردد.

مشاهده می شود که گاف اپتیکی در ترکیبات BNT و BNZ به ترتیب برابر با ۲/۲eV و ۱/۸eV هستند که از گاف الکترونی آنها که به ترتیب ۱/۹eV و ۱/۴۵eV بودند بزرگتر است.



شکل۹: شدت انتقال بین نواری در BNT



شکل ۱۰: شدت انتقال بین نواری در BNZ

همچنین سهم برانگیختگیها در انرژیهای پایین بیشتر مربوط به راستای Z می باشد زیرا چیدمان اتمها در راستای Z به گونهای است که اکسیژن در راستای [001] کمی از سطح صفحه بالاتر قرار گرفته است و این منجر به این شده است که فاصلهی پیوند بین اکسیژن و تیتانیوم کمتر شود. بنابراین الکترونها آزادی بیشتری برای تحرک دارند که این موضوع باعث می شود که خواص اپتیکی این ترکیب بیشتر در راستای Z اهمیت پیدا کند. این موضوع برای انرژیهای پایین صحیح به نظر میرسد اما همان طور که در شکل مشاهده میشود در انرژیهای بالا اختلاف رفتار این دو جهت خیلی زیاد نیست. این موضوع نشان

میدهد که این ترکیب برای انرژیهای بالا آثار غیرهمسانگردی کمتری نسبت به انرژیهای پایین دارد.

۴- نتیجهگیری

چگالی حالتهای کل و توابع دیالکتریک، اتلاف انرژی و دیگر خواص الکترواپتیکی ترکیبهای BNT و BNZ مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. گاف بدست آمده در ترکیب //۴۵۷ است اما در ترکیب BNZ گاف به ۱/۹۵۷ Zr-4d گاف به الکترونهای Zr-4d در کاهش گاف بیشتر است و این از طرفی با بزرگ بودن شعاع یونی Zr در توافق است. همچنین مشاهده شد که گاف اپتیکی در ترکیبات BNT و BNZ به ترتیب برابر با گاف اپتیکی در ترکیبات که این مقادیر از گاف الکترونی آنها بیشتر است.

مراجع

- R del J., Klaus W.J., Seifert T.P., AntonE.M. and Granzow T., Perspective On the Development of Lead Free.Piezoceramics, J. Am. Ceram. Soc., 2009;92(6): 1153-1177.
- [2] Smolensky G. A., Isupov V. A., Agranovskaya A. I., and Krainik N. N.,Sov. Phys. Solid State 2 (1961) 2651.
- [3] Vakhrushev S. B., Isupov V. A., Kvyatkovsky B. E., Okuneva N. M., Pronin I. P., Smolensky G. A., and Syrnikov P. P., Ferroelectrics 63 (1985) 153.
- [4] Suchanicz J. and Kwapulin'ski J., Ferroelectrics 165 (1995) 249.
- [5] Park S. E., Chung S. J., and Kim I. T., Ceram J. Am., Soc.79 (1996) 1290.
- [6] Hosono Y., Harada K., and Yamashita Y., Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 40 (2001) 5722.
- [7] Xu G., Duan Z., Wang X., and Yang D., Cryst J., Growth 275 (2005) 113.
- [8] Ge W. et al., Alloys Compd J., 462 (2008) 256.
- [9] Yia X., Chen H., Cao W., Zhao M., Yang D., Ma G., Yang C., and Han J., Cryst J., Growth 281 (2005) 364.
- [10] Lily K., Prasad K., Yadav K. L., Dielectric and impedance study of lead-free ceramic:(Na0.5Bi0.5)ZrO3, J. Mater. Sci 42 (2007) 6252-9.
- [11] Prasad K., Lily K., Kumari K., Yadav K. L., Hoping type of conduction in (Na0.5Bi0.5)ZrO3, J. Phys. Chem. Solid 68 (2007) 1508-14.
- [12] Jones G. O. and Thomas P. A., ISSN 0108 (2000) 7681.
- [13] P. Jaiban1, S. Jiansirisomboon 1, 2, A. Watcharapasorn. Journal of the Microscopy Society of Thailand 5 (1-2), (2012) 42-45.