

مطالعه پارامترهای ساختاری و ویژگی‌های اپتیکی ترکیبات XTiO_3 (X: Ca/Sr/Ba) در فاز پایدارشان با استفاده از نظریه تابعی چگالی

سید علی هاشمی‌زاده عقدا¹، مریم مسعودی^{2*}، معصومه عربی خواه³، زهرا عباسی آزاد⁴

1. استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور
2. دانشجوی دکتری، گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور
3. مربی، گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور
4. دانشجوی دکتری، گروه فیزیک، دانشگاه پیام نور

تاریخ دریافت: 1397/04/14 تاریخ پذیرش: 1397/08/14

A Study of the Optical Properties of Xtio_3 (X: Ba/Sr/Ca) Compounds in Their Stable Phases Using Density Functional Theory

S.A. Hashemizadeh Aghda¹, M. Masoudi^{2*}, M. Arabikhah³, Z. Abasi Azad⁴

1. Assistant Professor, Department of Physics, Payame Noor University
2. Ph.D Student, Department of Physics, Payame Noor University
3. Instructor, Department of Physics, Payame Noor University
4. Ph.D Student, Department of Physics, Payame Noor University

Received: 2018/07/05 Accepted: 2018/11/05

Abstract

In this study, optical properties of Ba-TiO₃/SrTiO₃/CaTiO₃ compounds such as reflective index, extinction coefficient, absorption coefficient, reflectivity, energy loss spectrum and optical conductivity have been calculated and investigated in their stable phases, rhombohedral/ cubic/ orthorhombic phase with p4mm/m3m/pbnm space group respectively. The calculations have been conducted with pseudo-potential by GGA approximation in the frame work of Density Functional Theory. The obtained results for constant lattice after optimization, static dielectric constant, reflective index and plasma frequency have good accord with the experimental results and other theoretic studies. With respect to these quantities, perovskite oxides are good dielectrics. With respect to dielectric constants, and suitable optical absorption in the range of 4-12 eV, these perovskite oxides are good dielectrics. These compounds are transparent in energies above 13eV, and the maximum amount of conductivity occurs within 5eV. Also D coefficient calculated by Gladstone-Dale equation.

Keywords

Density Functional Theory, Optical Properties, Ba-TiO₃, SrTiO₃, CaTiO₃.

چکیده

در این مقاله ویژگی‌های اپتیکی سه فروالکترونیک $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{CaTiO}_3$ از جمله ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب، ضریب بازتاب، تابع اتلاف و رسانندگی در پایدارترین فازشان به ترتیب در فازهای رموهدرال (p4mm)، مکعبی (m3m) و اورتورومبیک (pbnm) محاسبه و بررسی شده‌اند. محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل با تقریب GGA در چارچوب نظریه تابعی چگالی انجام شده است. مقادیر به دست آمده برای ثابت‌های شبکه پس از بهینه‌سازی، ثابت دی‌الکترونیک استاتیکی، ضریب شکست استاتیکی و فرکانس پلاسمایی توافق خوبی با نتایج تجربی و کارهای تئوری دیگر دارد. با توجه به مقادیر ثابت دی‌الکترونیک و ضریب جذب اپتیکی مناسب در بازه 4-12eV، این اکسیدهای پروسکایت دی‌الکترونیک‌های خوبی محسوب می‌شوند. در انرژی‌های بیشتر از 13eV هر سه ترکیب شفاف هستند و ماکزیم رسانندگی برای سه ترکیب در بازه انرژی 5eV اتفاق می‌افتد. همچنین مقدار ضریب D از طریق معادله گلاستون-دل برای سه ترکیب محاسبه شده است.

واژگان کلیدی

نظریه تابعی چگالی، ویژگی‌های اپتیکی، BaTiO_3 ، SrTiO_3 ، CaTiO_3 .

مقدمه

اکسیدهای پروسکایت (Provskite)، سرامیک‌هایی هستند که به دلیل رفتار فروالکتریک، پیروالکتریک، دی‌الکتریک و کاتالیکی مورد توجه علاقمندان علمی و تکنولوژی قرار گرفته‌اند. این قبیل مواد دارای کاربردهای تکنیکی فراوانی از جمله استفاده به عنوان عایق‌ها و خازن‌ها، سنسورهای گرمایی، قطعات هادی امواج، فتولتاییک‌ها، ترانسفورماتورها، قطعات الکتریکی و... هستند [3-1]. متداول‌ترین این ترکیبات با ساختار سه تایی (ternary) اکسیدهای ABO_3 هستند که اتم A معمولاً $Nb, Ti, k, Na, S, pb, Ca, Ba$ و اتم B معمولاً Nb, Ti است [4]. به طور کلی، پروسکایت‌ها محدوده بزرگی از آشفستگی‌های ساختاری دمای پایین وابسته به ناپایداری شبکه نسبت به ساختار اصلی‌شان را به خود اختصاص می‌دهند [5]. این ترکیبات دارای ویژگی دی‌الکتریک غیر عادی هستند و معمولاً با افزایش دما تحت چندین گذار فاز قرار می‌گیرند [6]. حجم این ترکیبات با افزایش فشار به راحتی تغییر نمی‌کند؛ بنابراین تغییر فاز بلورها با افزایش فشار به سختی امکان‌پذیر است [4,7]. بعضی از این ساختارها مانند $BaTiO_3$ دارای هشت فاز است که بلور آن در دمای $123-130\text{ C}^0$ دارای گذار فاز مکعبی ($pm3m$) به تتراگونال ($p4mm$) است؛ که با کاهش دما ($80-5\text{ C}^0$) به فاز اورتورومبیک ($Amm2$) و نهایتاً در دمای $66-90\text{ C}^0$ به فاز رمبوهدرال ($R3m$) گذار می‌کند [8]. همچنین بلور $SrTiO_3$ دارای دو فاز مکعبی و تتراگونال است. این ترکیب در دمای پایین دارای فاز مکعبی ($m3m$) و در دمای بالاتر از 105 k به فاز تتراگونال گذار می‌کند [9]. به علاوه نتایج آزمایشگاهی پراش نوترونی انجام شده روی بلور $CaTiO_3$ نشان می‌دهد که این ترکیب دارای چهار فاز است که در دمای پایین با افزایش دمای گذار فاز اورتورومبیک ($pbnm$) به تتراگونال ($14/mcm$) و در دمای بالاتر ($1720k$) به فاز مکعبی گذار می‌کند [10].

با وجود اینکه کارهای متفاوتی روی خواص الکترونیکی (ساختار نواری و چگال حالت‌ها) برخی از این پروسکایت‌ها انجام شده است؛ اما مطالعات مربوط به خواص اپتیکی سه تایی این اکسیدها و مقایسه ویژگی‌های آنها با یکدیگر مشاهده نشده است. در این

مقاله پارامترهای ساختاری سه بلور $SrTiO_3/BaTiO_3$ در پایدارترین فازشان در دمای پایین بهینه شده است و خواص اپتیکی این سه ترکیب بررسی شده‌اند. بلور $BaTiO_3$ در فاز رمبوهدرال دارای گاف نواری غیرمستقیم با مقدار $2/7\text{ eV}$ [11]، بلور $SrTiO_3$ در فاز مکعبی دارای گاف نواری مستقیم با مقدار $3/25\text{ eV}$ [12] و بلور $CaTiO_3$ در فاز اورتورومبیک دارای گاف مستقیم با مقدار $3/7\text{ eV}$ [13] است. در این سه بلور توزیع کروی بار اطراف اتم $Ca/Sr/Ba$ نشان دهنده پیوند یونی قوی بین اتم $Ca/Sr/Ba$ و TiO_3 به دلیل هیبریداسیون $Ti-3d$ و $O-2p$ است. در این ساختارها، همچنین نقش عمده در ناحیه ظرفیت برعهده اوربیتال $2p$ اتم O است و در پایین‌ترین نوار رسانش اوربیتال d اتم $Ca/Sr/Ba$ و اوربیتال d اتم Ti نقش عمده را بر عهده دارند [14-18].

روش و جزئیات محاسبات

در پژوهش حاضر، پارامترهای ساختاری ترکیب $XTiO_3$ ($X: Ca/Sr/Ba$) محاسبه و بهینه شده است؛ همچنین تمام خواص اپتیکی $XTiO_3$ ، به طور کامل، با استفاده از روش نظریه تابعی چگالی محاسبه و بررسی شده است. برای حل این سیستم بس ذره‌ای محاسبات با استفاده از روش شبه پتانسیل (برای توصیف برهم کنش الکترون-یون) با به کار بردن امواج تخت در چارچوب نظریه تابعی چگالی توسط کد محاسباتی اسپرسو [17] انجام شده است. در این محاسبات، از شبه پتانسیل‌های ساخته شده به روش بالا هموار استفاده شده است. همچنین برای انرژی همبستگی-تبادلی تقریب شیب تعمیم یافته $GGA(PBE)$ [18] به کار برده شده است. محاسبات شبه اتمی روی اوربیتال‌های $(9F, Ti)$ ، $(4F, O)$ ، $(6p, 5d, 4f, Ba)$ ، $(5p, 4d, 4f, Sr)$ و $(4p, 3d, 4f, Ca)$ انجام شده است. در این محاسبات یاخته اولیه را به عنوان سلول واحد انتخاب و انرژی جدایی بین الکترون‌های ظرفیت و مغزه 50 Ry در نظر گرفته شده است. در این محاسبات همگرایی بر مبنای انرژی است که برای $Ca/Sr/BaTiO_3$ به ترتیب با $22/18/17\text{ Ry}$ چرخه و با اختلاف انرژی از مرتبه 10^{-11} Ry و 3×10^{-11} و 9×10^{-11} و 7×10^{-11} به همگرایی رسیده‌ایم.

$w_1(\theta)$ قسمت حقیقی است و مفهوم فیزیکی دارد. در واقع در ناحیه‌ای که $w_1(\theta)$ منفی است امواج منتشر نمی‌شوند و فرآیندهای جذب و اتلاف صورت می‌گیرد. سهم قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک به طور مستقیم ناشی از گذارهای بین نواری است و از فرمول کوبوگرین به دست می‌آید. روابط کرامز کرونینگ قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک را به هم مربوط می‌کند. در نهایت رابطه

برای رسیدن به این همگرایی از توزیع نقاط $(10/10/10)/(10/10/10)/(16/16/16)$ استفاده کرده‌ایم که معادل با $56/312/405$ نقطه به ترتیب برای Sr/Ba Ca در منطقه اول بریلوئن است. مقادیر بهینه برای پارامترهای شبکه در مقایسه با مقادیر تجربی و کارهای دیگران در جدول 1 آمده است.

جدول 1. پارامترهای ساختاری بهینه شده و مقایسه آنها با نتایج دیگران برای XTiO_3

ترکیب XTiO_3	کارهای انجام شده	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V_0(\text{Å}^3)$	$\rho(\text{g}/\text{Å}^3)$
BaTiO ₃	کار حاضر	3/9939	-	-	64/321	6/0192
	تجربی [19]	4/001	-	-	-	-
	تئوری [8]	4/0506	-	-	-	5/827
SrTiO ₃	کار حاضر	3/9074	-	-	59/526	5/118
	تجربی [20]	3/91	-	-	-	-
	تئوری [16]	3/92	-	-	-	-
CaTiO ₃	کار حاضر	5/4034	5/4212	7/6495	224/0788	0/92
	تجربی [15]	5/406	5/492	7/664	-	-
	تئوری [21]	5/36	5/45	7/62	222/595	-
	تئوری [22]	5/38	5/44	7/64	233/725	-

زیر برای قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک به دست می‌آید [23]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\pi e^2}{\Omega \varepsilon_0} \sum_{k,v,\varepsilon} |\langle \psi_k^c | u \cdot r | \psi_k^v \rangle|^2 \times \delta(E_k^c - E_k^v - \hbar\omega) \quad (2)$$

که در آن ε ثابت دی‌الکتریک در خلاء، Ω حجم، v و c به ترتیب نشان دهنده باند ظرفیت و رسانش است. ψ_k^v و ψ_k^c توابع موج به ترتیب باند رسانش و باند ظرفیت است.

شکل 1- الف و ب به ترتیب قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک را نشان می‌دهد. در انرژی‌های کمتر از انرژی گاف به دلیل نداشتن گذار بین نواری الکترون‌ها، تابع دی‌الکتریک تقریباً ثابت می‌ماند. در بعضی از انرژی‌ها به دلیل بیشینه گذار بین نواری، تابع دی‌الکتریک به ماکزیمم مقدار می‌رسد. مکان قله‌های

خواص اپتیکی

ویژگی‌های اپتیکی جامدات یکی از مهم‌ترین موضوعات برای تحقیق و پژوهش است و کاربردهای فراوانی در صنعت دارد؛ به عنوان مثال زمانی که درباره منشأ اصلی فرآیندهای برانگیختگی الکترون‌ها در جامدات مطالعه می‌کنیم، ویژگی‌های اپتیکی در بسیاری از ابزارهای الکترواپتیکی به توصیف برهم‌کنش‌های مختلف الکترون-فونون می‌پردازد. برای مشاهده پاسخ ماده به امواج الکترومغناطیسی تابع دی‌الکتریک، ماده را بررسی می‌کنند. این تابع با استفاده از طیف نمایی اپتیکی برای تعیین ساختار نواری کلی بلور بسیار سودمند است. تابع دی‌الکتریک مختلط است که به صورت زیر نشان داده می‌شود [23].

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1)$$

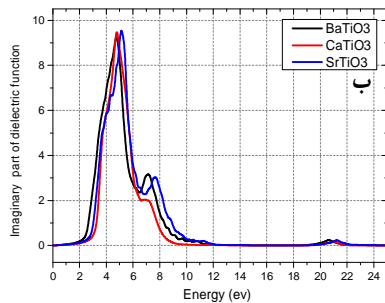
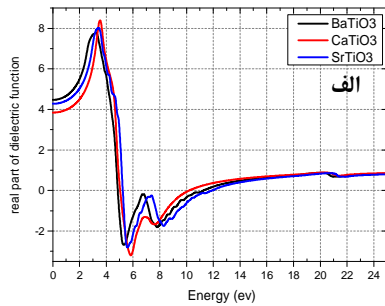
می‌دهد که اساسا به گذار الکترونی بین اوربیتال‌های $3d$ - Ti نوار رسانش و $O-2p$ نوار ظرفیت مرتبط است و وجود پیک خیلی ضعیف در ناحیه $20-22$ eV ناشی از گذار الکترون بین اوربیتال‌های $3d$ - Ti نوار رسانش و $O-2s$ نوار ظرفیت است. نتایج به دست آمده برای این ترکیب‌ها با

نمودار تابع دی‌الکتریک حقیقی با توجه به شکل 1- الف برای $BaTiO_3/Sr/Ca$ به ترتیب برابر $22/3eV$ ، $3/41$ و $3/53$ است و با افزایش انرژی یک شیب در حال کاهش تا $5/5eV$ دیده می‌شود. ریشه‌های $\epsilon_1(\omega)$ مفهوم فیزیکی دارند.

جدول 2. ویژگی‌های اپتیکی و مقایسه آنها با نتایج دیگران برای $XTiO_3$

ترکیب $XTiO_3$	کارهای انجام شده	ثابت دی‌الکتریک استاتیکی $\epsilon(\omega=0)$	ضریب شکست استاتیکی $n(\omega=0)$	فرکانس پلازما $\omega(p)$ eV
Ba TiO_3	کار حاضر تئوری [8]	4/47	2/12	11/28
		4/47	2/17	-
Sr TiO_3	کار حاضر تجربی [27] تئوری [16]	4/28	2/07	11/97
		4/92	-	-
		4/75	-	-
Ca TiO_3	کار حاضر تئوری [21]	3/84	1/96	10/20
		9/40	-	-

مطالعات انجام شده روی آنها به خوبی سازگار است [7-26-8.22.25].



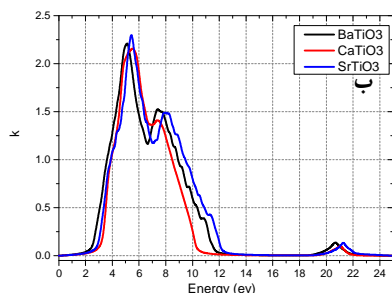
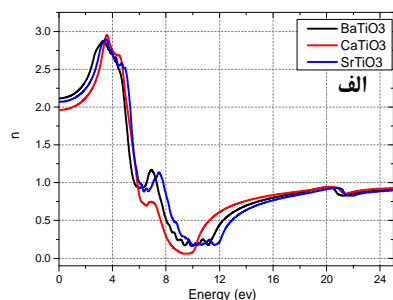
شکل 1. الف) بخش حقیقی ثابت دی‌الکتریک، ب) بخش موهومی ثابت دی‌الکتریک بر حسب انرژی فوتون فرودی

در واقع، در بازه انرژی که قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک منفی است موج الکترومغناطیسی منتشر نمی‌شود؛ بنابراین با توجه به شکل 1- الف در بازه انرژی 5 تا 11 الکترون ولت فرآیندهای جذب و اتلاف در هر سه ماده صورت می‌گیرد و نشان دهنده بازتابندگی قوی در این ناحیه است. مهم‌ترین مقدار $\epsilon_1(\omega)$ حد فرکانس $\epsilon_1(0)$ است. تابع دی‌الکتریک حقیقی به ازای فرکانس صفر، ثابت دی‌الکتریک استاتیکی نامیده می‌شود که به گاف نواری بستگی دارد. مقادیر ثابت دی‌الکتریک استاتیکی برای سه ترکیب با توجه به شکل 1- الف در جدول 2 آمده است.

مقادیر محاسبه شده با کارهای دیگران مطابقت خوبی دارد. $\epsilon_1(0)$ بزرگ‌تر نشان دهنده چگالی اپتیکی بیشتر است و نشان می‌دهد این فروالکتریک‌ها کاربردهای اپتیکی ویژه‌ای دارند. باریم تیتانات نسبت به دو ماده دیگر بیشترین مقدار ثابت دی‌الکتریک ایستا را دارد. با توجه به تابع دی‌الکتریک موهومی (شکل 1- ب) در انرژی‌های حدود $1/5eV$ برای هر سه ماده انتقال‌های اپتیکی آغاز و به عنوان لبه جذب شناخته می‌شوند. قله‌های برجسته در $\epsilon_2(\omega)$ به انتقال‌های اپتیکی مربوط می‌شوند که اولین قله انتقال اپتیکی از نزدیک‌ترین حالت‌ها در نوار ظرفیت به پایین‌ترین حالت‌ها در نوار هدایت را نشان می‌دهد.

با توجه به شکل 1- ب پیشینه گذار برای دامنه دی‌الکتریک موهومی برای هر سه ترکیب $Sr/BaTiO_3$ / Ca به ترتیب در انرژی‌های $4/78$ و $5/12$ ، $4/76$ eV رخ

جذب جایی از نمودار است که ماده شروع به جذب موج الکترومغناطیس می‌کند؛ یعنی اگر انرژی فوتون‌ها بیش از این مقدار باشد، توسط ماده جذب می‌شود. این ضرایب با استفاده از روابط زیر محاسبه شود [22,23]. ضریب جذب وابسته به فرکانس $\alpha(\omega)$ در شکل 3- الف نشان داده شده است. در طیف بالاتر از 12eV ضریب جذب به صفر می‌رسد. دو قله در این طیف دیده می‌شود. برای این سه ترکیب قله اول بلندتر از قله دوم است.



شکل 2. الف) تغییرات ضریب شکست، ب) تغییرات ضریب خاموشی بر حسب انرژی فوتون فرودی

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left\{ [\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1(\omega) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + (k)^2}{(n+1)^2 + (k)^2} \quad (6)$$

در واقع ماکزیمیم برای Ca/Sr/BaTiO_3 به ترتیب در 5/17 و 5/46 و 5/73 الکترون ولت دیده می‌شود. در انرژی‌های کمتر از گاف (ناحیه شفاف) ضریب جذب برای هر سه ماده مقدار ناچیزی دارد. در شکل 3- ب طیف ضریب بازتاب برای سه ترکیب Ca/Sr/BaTiO_3 نشان داده شده

شکل 2- الف و ب به ترتیب ضریب شکست و ضریب خاموشی را نشان می‌دهد که می‌تواند از تابع دی‌الکتریک مطابق روابط زیر محاسبه شود [22].

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ [\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1(\omega) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ [\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)]^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1(\omega) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

ضریب شکست استاتیک برای سه ترکیب در جدول 2 آمده است. مقادیر به دست آمده با مقادیر گزارش شده توسط دیگران سازگاری دارند. ضریب شکست بزرگ در انرژی‌های پایین ناشی از گاف نواری بالا است. با توجه به شکل 2- الف ضریب شکست در بازه 8 تا 12 الکترون ولت دارای کمترین مقدار است. از طرفی طیف اتلاف انرژی (شکل 3- الف) در این بازه دارای بیشترین مقدار است که این فرایند با گذار الکترون‌ها از باند ظرفیت به باندهای خالی رسانش ارتباط دارد. بخش موهومی ضریب شکست که آن را با $k(\omega)$ نشان می‌دهند ضریب خاموشی است. با توجه به شکل 2- ب می‌بینیم که نمودار ضریب خاموشی شباهت زیادی با نمودارهای بخش موهومی ثابت دی‌الکتریک دارد. همچنین مشخص است که طیف مربوط به ضریب خاموشی در انرژی‌های کمتر از گاف نواری برای هر سه ترکیب صفر می‌شود. این طیف برای سه ترکیب Ca/Sr/BaTiO_3 به از ترتیب در 5/13 eV و 5/42 و 5/5 دارای ماکزیمیم است. ترکیب Ca/Sr/BaTiO_3 با مقایسه نمودارهای شکل 2- الف و ب می‌توان نتیجه گرفت که در انرژی‌های تقریباً بیشتر از 13 الکترون ولت $|n(\omega)|$ و $|k(\omega)|$ هر سه ترکیب شفاف هستند. با استفاده از رابطه گلاوستون-دل ($n = 1 + D\rho_m$) می‌توان با استفاده از ضریب شکست و چگالی جرمی مقدار ضریب D را محاسبه کرد [27]. با توجه به جدول 1 و 2 مقدار ضریب D برای سه ترکیب Ca/Sr/BaTiO_3 به ترتیب برابر با 0/209، 0/199 و 1/034 به دست می‌آید. مقدار محاسبه شده با نتیجه کار لی و همکاران [8] کاملاً هم خوانی دارد. با ضرائب محاسبه شده و رابطه یاد شده به خوبی می‌توان نشان داد که ضریب شکست هر ترکیب به چه نحوی با کاهش چگالی جرمی در فازهای مختلف هر ترکیب کاهش می‌یابد. جذب بر واحد طول یک محیط اپتیکی را ضریب جذب می‌گویند. خاصیتی از ماده است که میزان جذب نور توسط ماده را نشان می‌دهد. لبه

$L(\omega)$ و رسانندگی اپتیکی $\sigma(\omega)$ با استفاده از روابط زیر محاسبه می‌شوند [24-23].

$$L(\omega) = \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + i\varepsilon_2^2(\omega)} \quad (7)$$

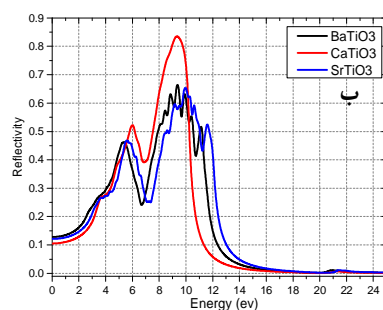
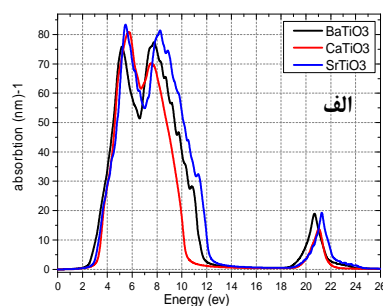
$$\sigma(\omega) = \left(\frac{\omega}{4\pi} \right) \varepsilon_2(\omega) \quad (8)$$

جایی که تابع اتلاف بیشینه مقدار خود را دارد، شدت گذار بین نواری کمینه است؛ به بیان ساده‌تر تابع اتلاف نشانگر تعداد الکترون‌هایی است که از نوار ظرفیت به نوار رسانش منتقل می‌شود. شاخص‌ترین قله در تابع اتلاف به عنوان قله پلاسما شناخته می‌شود که بیانگر برانگیختگی‌های جمعی چگالی بار الکترونی در بلور است و فرکانس منطبق با آن فرکانس پلاسما نامیده می‌شود.

با توجه به شکل 4- الف بیشترین اتلاف انرژی برای سه ترکیب در جدول 2 آمده است که در واقع همان انرژی مربوط به پلاسما‌های جمعی است. وجود قله‌های پلاسما در نقاط داده شده چندان هم دور از انتظار نیست؛ زیرا در این نقاط قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک مقادیر بسیار کوچکی دارند. موقعیت پیک اصلی در تابع اتلاف مطابق با یکی از ریشه‌های قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک است و در این نقطه افت شدید تابع بازتابش اتفاق می‌افتد؛ بنابراین برای Ca/Sr/BaTiO_3 به ترتیب در فرکانس‌های 11/28، 11/97 و 10/2 الکترون ولت میزان بازتاب سه ترکیب بایستی به سرعت کاهش یابد که شکل 3- ب تایید بسیار خوبی بر نتایج به دست آمده دارد. در انرژی‌های بالاتر از فرکانس پلاسما اتلاف انرژی به مقدار صفر می‌رسد.

در شکل 4- ب، رسانندگی اپتیکی نشان داده شده است. رسانندگی اپتیکی گذارهای بین نواری را نشان می‌دهد که دارای یک مقدار آستانه است و مقدار آن برابر گاف نواری است. از بررسی نمودار رسانندگی اپتیکی در شکل 4- ب در می‌یابیم که به دلیل وجود گاف نواری در این سه ماده الکترون در انرژی‌های کمتر از $1/6$ الکترون ولت توانایی برانگیختگی به ترازهای رسانش را ندارد؛ ولی اگر انرژی فوتون فرودی از این مقدار بیشتر شود، برانگیختگی‌هایی به حالت اشغال نشده نوار رسانش مشاهده می‌شود. با افزایش فوتون فرودی، ابتداء رسانندگی افزایش می‌یابد و سپس کاهش و دوباره افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده لبه‌های جذب است. ماکزیمم رسانندگی برای Ca/Sr/BaTiO_3 به ترتیب به ازای انرژی‌های 4/8، 5/16 و 4/81 الکترون ولت است.

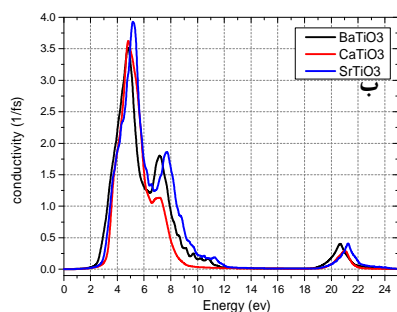
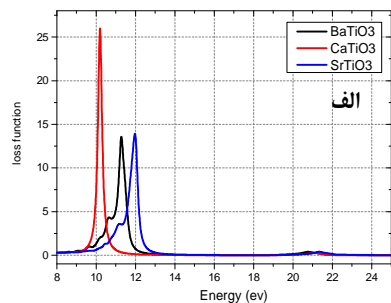
است. ضریب بازتاب مشخص می‌کند دامنه یا شدت موج بازتابیده نسبت به موج پیشامد است. با توجه به شکل 3- ب می‌توان نتیجه گرفت که در بازه انرژی‌های 5 تا 11 الکترون ولت برای هر سه ماده بازتاب دارای بیشترین مقدار است که چندان هم دور از انتظار نیست؛ چون در انرژی‌هایی که تابع دی‌الکتریک مقداری کمتر از صفر دارد، نور در داخل بلور منتشر نمی‌شود و بازتاب دارای بیشترین دامنه است. این تعبیر با نمودار تابع دی‌الکتریک کاملاً هم‌خوانی دارد. همان طور که در شکل 3- ب مشاهده می‌شود، برای انرژی بیشتر از گاف طیف بازتاب مربوط به سه ترکیب دارای پاشیدگی است و برای انرژی‌های بیشتر از 12eV ضریب بازتاب کوچک می‌شود.



شکل 3. الف) تغییرات ضریب جذب، ب) تغییرات ضریب بازتاب بر حسب انرژی فوتون فرودی

در شکل 4- الف تابع اتلاف انرژی الکترون نشان داده شده است. $L(\omega)$ متناسب با احتمال اتلاف انرژی در واحد طول برای یک الکترون در حال عبور از محیط است. در شکل 4- ب رسانندگی اپتیکی نشان داده شده است. رسانندگی اپتیکی گذارهای بین نواری را نشان می‌دهد که دارای یک مقدار آستانه است و مقدار آن برابر گاف نواری است. تابع اتلاف

به دست آمده است. مطالعات انجام شده روی خواص اپتیکی این سه ترکیب توسط دیگران محدود به منابع گرد آمده در جدول 2 است.



شکل 4. الف) تابع اتلاف، ب) رسانندگی بر حسب انرژی فوتون فرودی

بحث و نتیجه گیری

در این مقاله ویژگی‌های اپتیکی سه فروالکتریک $\text{CaTiO}_3 / \text{SrTiO}_3 / \text{BaTiO}_3$ در پایدارترین فازشان به ترتیب در فازهای رمبوهدرال (p4mm)، مکعبی (m3m) و اورتورومبیک (pbnm) محاسبه و بررسی شد. این سه ترکیب انتخاب شده از ستون دوم جدول تناوبی، به ترتیب با افزایش عدد اتمی دارای خواص تقریباً مشابهی هستند. نتایج به دست آمده برای پارامترهای شبکه بهینه شده، ضریب شکست و ثابت دی‌الکتریک استاتیک به طور کامل با نتایج تجربی و نظری به دست آمده از روش‌های دیگر قابل مقایسه است. مشاهده می‌شود که در بازه انرژی 5 تا 11 الکترون ولت فرآیندهای جذب و اتلاف در هر سه ماده صورت می‌گیرد و نشان دهنده بازتابندگی قوی در این ناحیه است. با توجه به تابع دی‌الکتریک حقیقی باریم تیتانات نسبت به دو ماده دیگر بیشترین مقدار ثابت دی‌الکتریک ایستا را دارد. ضریب شکست در بازه 8 تا 12 الکترون ولت در هر سه ماده دارای کمترین مقدار است و در انرژی‌های تقریباً بیشتر از 13 الکترون ولت $|\text{Re}(\epsilon(\omega))| \ll |\text{Im}(\epsilon(\omega))|$ هر سه ترکیب شفاف هستند. سه بلور $\text{SrTiO}_3 / \text{BaTiO}_3 / \text{CaTiO}_3$ به ترتیب در فرکانس‌های بزرگ‌تر از 11/28، 11/97 و 10/2 الکترون ولت به عنوان فلز رفتار می‌کنند. نمودار رسانندگی اپتیکی نشان می‌دهد که به دلیل وجود گاف نواری در این سه ماده الکترون در انرژی‌های کمتر از 1/6 الکترون ولت توانایی برانگیختگی به ترازهای رسانش را ندارد. مقدار ضریب D با استفاده از معادله گلاوستون-دل برای سه ترکیب $\text{Ca} / \text{Sr} / \text{BaTiO}_3$ به ترتیب برابر با 0/199، 0/209 و 1/034

References

- [1] Zhu J, Li H, Zhong L, Xiao P, Xu X, Yang X, et al. Perovskite oxides: preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. *Acs Catalysis*. 2014; 4(9): 2917-40.
- [2] Dogan F, Lin H, Guilloux-Viry M, Peña O. Focus on properties and applications of perovskites. *Science and technology of advanced materials*. 2015; 16(2): 020301.
- [3] Souza ECCd, Muccillo R. Properties and applications of perovskite proton conductors. *Materials Research*. 2010; 13(3): 385-94.
- [4] Souza J, Rino J. A molecular dynamics study of structural and dynamical correlations of CaTiO_3 . *Acta Materialia*. 2011; 59(4): 1409-23.
- [5] Inaguma Y, Sohn J-H, Kim I-S, Itoh M. Quantum Paraelectricity in a Perovskite $\text{La}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1992; 61(10): 3831-2.
- [6] Ang C, Bhalla A, Cross L. Dielectric behavior of paraelectric KTaO_3 , CaTiO_3 , and $(\text{Ln}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ under a dc electric field. *Physical review b*. 2001; 64(18): 184104.
- [7] Piskunov S, Eglitis RI. First principles hybrid DFT calculations of $\text{BaTiO}_3 / \text{SrTiO}_3$ (001) interface. *Solid State Ionics*. 2015; 274: 29-33.
- [8] Liu Q-J, Zhang N-C, Liu F-S, Wang H-Y, Liu Z-T. BaTiO_3 : Energy, geometrical

- and electronic structure, relationship between optical constant and density from first-principles calculations. *Optical Materials*. 2013; 35(12): 2629-37.
- [9] Guennou M, Bouvier P, Kreisel J, Machon D. Pressure-temperature phase diagram of SrTiO₃ up to 53 GPa. *Physical Review B*. 2010; 81(5): 054115.
- [10] Yashima M, Ali R. Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite CaTiO₃. *Solid State Ionics*. 2009; 180(2-3): 120-6.
- [11] Evarestov RA, Bandura AV. First principles calculations on the four phases of BaTiO₃. *Journal of computational chemistry*. 2012; 33(11): 1123-30.
- [12] Wyckoff, R. W. G., *Crystal structure*. Wiley; New York, vol 1, p. 86, 2nd ed, 1963.
- [13] Boutinaud P, Pinel E, Dubois M, Vink A, Mahiou R. UV-to-red relaxation pathways in CaTiO₃: Pr³⁺. *Journal of luminescence*. 2005; 111(1-2): 69-80.
- [14] Salehi H. First Principles Studies on the Electronic Structure and Band Structure of Paraelectric SrTiO₃ by Different Approximations. *Journal of Modern Physics*. 2011; 2(09): 934.
- [15] Moreira ML, Paris EC, do Nascimento GS, Longo VM, Sambrano JR, Mastelaro VR, et al. Structural and optical properties of CaTiO₃ perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight. *Acta Materialia*. 2009; 57(17): 5174-85.
- [16] Ekuma CE, Jarrell M, Moreno J, Bagayoko D. First principle electronic, structural, elastic, and optical properties of strontium titanate. *AIP advances*. 2012; 2(1): 012189.
- [17] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*. 2009; 21(39): 395502.
- [18] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*. 1996; 77(18): 3865.
- [19] Hewat A. Structure of rhombohedral ferroelectric barium titanate. *Ferroelectrics*. 1973; 6(1): 215-8.
- [20] Lee H, Mizoguchi T, Yamamoto T, Ikuhara Y. First principles study on intrinsic vacancies in cubic and orthorhombic CaTiO₃. *Materials transactions*. 2009; 50(5): 977-83.
- [21] Fan Q, Yang J, Deng C, Zhang J, Cao J, editors. *Electronic structure and optical properties of CaTiO₃: An ab initio study*. Sixth International Conference on Electronics and Information Engineering; 2015: International Society for Optics and Photonics.
- [22] Grundmann M. *Kramers–kronig relations. The Physics of Semiconductors*: Springer; 2010. p. 775-6.
- [23] Valedbagi S, Fathalian A, Elahi SM. *Electronic and optical properties of AlN nanosheet: an ab initio study*. *Optics Communications*. 2013; 309: 153-7.
- [24] Yu Y, Cardona M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, Springer, Berlin; 1999.
- [25] Saha S, Sinha T, Mookerjee A. Structural and optical properties of paraelectric SrTiO₃. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2000; 12(14): 3325.
- [26] Bäuerle D, Braun W, Saile V, Sprüssel G, Koch E. Vacuum ultraviolet reflectivity and band structure of SrTiO₃ and BaTiO₃. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. 1978; 29(3): 179-84.
- [27] Rocquefelte X, Goubin F, Koo H-J, Whangbo M-H, Jovic S. Investigation of the origin of the empirical relationship between refractive index and density on the basis of first principles calculations for the refractive indices of various TiO₂ phases. *Inorganic chemistry*. 2004; 43(7): 2246-51.