

## مطالعه نظری خواص ساختاری، کشسانی و پراکنش فونونی فوتوکاتالیست تنگستن تری اکسید

فهیمة شجاعی\*

پژوهشکده فوتونیک، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، ماهان، کرمان، ایران

### چکیده

محاسبات اصول اولیه خواص ساختاری، کشسانی و پاشندگی فونونی تنگستن تری اکسید ( $WO_3$ ) مکعبی با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) و روش شبه پتانسیل فوق نرم، بر اساس نظریه تابعی چگالی انجام شده است. وابستگی فشار نسبت به ثابت‌های کشسانی، مدول‌های حجمی، مدول‌های برشی، مدول‌های یانگ، دمای دمای کشسانی، ضریب ناهمسانگردی کشسانی، نسبت پواسون، شکل پذیری، سرعت‌های کشسان و پارامتر کلینمن نشان داده شده است. تجزیه و تحلیل ثابت‌های کشسانی محاسبه شده، نشان می‌دهد که از فشار  $150 \text{ GPa}$  به بالا ساختار  $WO_3$  از نظر مکانیکی ناپایدار می‌شود. از پاشندگی فونونی تنگستن تری اکسید مشاهده می‌شود که بسامدهای فونونی با کاهش حجم افزایش می‌یابند. نتایج نشان می‌دهد که ثابت شبکه و حجم سلول با نتایج تجربی توافق خوبی دارد. خواص کشسانی تنگستن تری اکسید مکعبی، برای اولین بار بررسی شده‌اند.

**کلیدواژگان:** خواص کشسانی، پاشندگی فونونی، ساختار مکعبی تنگستن تری اکسید، اصول اولیه

### مقدمه

همکارانش [۲۰] خواص ساختاری و الکترونی همه فازهای این ترکیب را بررسی کرده‌اند.

اما بر اساس تحقیقات انجام شده، تاکنون کار نظری روی تأثیر فشار بر خواص کشسانی ساختار مکعبی این ترکیب انجام نشده است. در این مقاله اثر فشار بر خواص کشسانی ساختار  $WO_3$  بررسی و سپس پارامترهای مختلفی که با ثابت‌های کشسانی مرتبط هستند، مورد محاسبه و بحث قرار می‌گیرد.

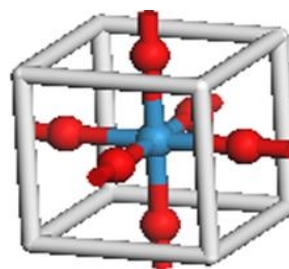
تنگستن تری اکسید ( $WO_3$ ) یک نیم‌رسانا از نوع n هست که در زمینه فناوری کاربردهای وسیعی مانند سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ، سنسورهای گازی، الکترودهای نوری دارد [۱-۵]. همچنین  $WO_3$  به عنوان یکی از مهم‌ترین مواد فوتوکاتالیست و الکتروکرومیک مورد مطالعه قرار گرفته است [۶ و ۷]. مهم‌ترین کاربرد این ترکیب در نانوکاتالیست هست. تنگستن تری اکسید می‌تواند به عنوان فوتوکاتالیست به علت ساختار الکترونیکی منحصر به فرد این نیم‌رسانا در فرآیندهای تبدیل شیمیایی مواد استفاده شود. این ترکیب در دماهای متفاوت ساختارهای متفاوتی دارد [۸-۱۱] و مطالعات نظری زیادی در رابطه با ساختارهای آن انجام شده است [۱۲-۱۹]. وانگ و

## روش محاسباتی

محاسبات با استفاده از شبیه‌سازی رایانه‌ای با نرم‌افزار Material Studio و با کد CASTEP انجام شده است [۲۱]. در این کد محاسبات بر پایه نظریه تابعی چگالی و با استفاده از حل معادلات کوهن-شم محاسبه می‌شوند. در این کار از روش شبه‌پتانسیل فوق نرم با تقریب GGA-PW91 استفاده شده است. برای دستیابی به دقت مناسب در محاسبات و بهینه کردن انرژی کل، توابع موج را برحسب امواج تخت تا انرژی قطع ۵۰۰ الکترون‌ولت بسط داده شده است. نقاط  $k$  را به صورت یک مش  $8 \times 8 \times 8$  با استفاده از همگرایی انرژی برحسب تعداد نقاط  $k$ ، در منطقه اول بریلوئن انتخاب شده است. در این کار، همگرایی بر مبنای انرژی قرار گرفته و ساختار در فشارهای مختلف با دقت  $5 \times 10^{-6}$  ریدبرگ به همگرایی رسیده است. آرایش الکترونی ظرفیت  $6s^2 5d^4$  برای تنگستن و  $2s^2 2p^4$  برای اکسیژن در نظر گرفته شده است.

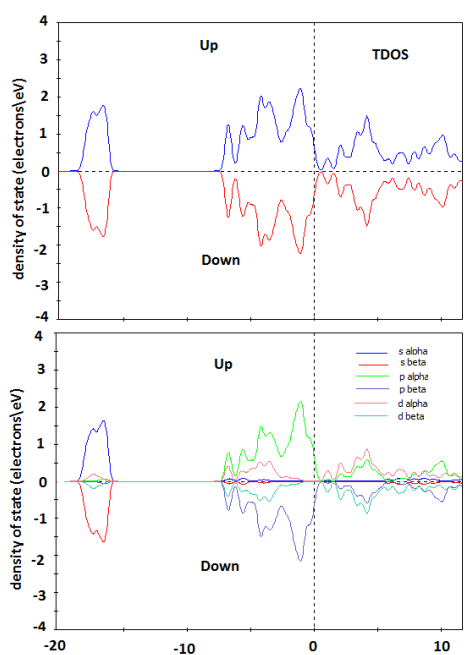
## خواص ساختاری و الکترونی

برای انجام محاسبات، بهینه کردن و تعیین پارامترهای اولیه ضروری است. الگوریتم BFGS برای بهینه کردن ساختار مکعبی تنگستن تری اکسید با گروه فضایی  $Pm\bar{3}m$  استفاده شده است. یاخته واحد این ترکیب در شکل ۱، که در آن تنگستن در مرکز مکعب و ۶ اتم اکسیژن در مراکز وجوه مکعب قرار دارند، نشان داده شده است.



شکل ۱. یاخته واحد  $WO_3$  با ساختار مکعبی

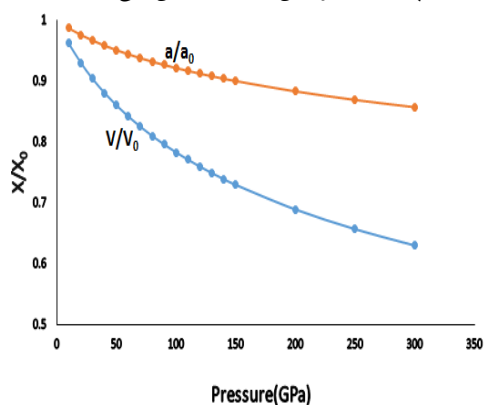
همچنین ثابت شبکه (آنگستروم)، مدول حجمی (گیگاپاسکال)، حجم سلول (مکعب آنگستروم) و گاف انرژی (الکترون‌ولت) با محاسبات این کار و نسبت به کارهای دیگران در جدول ۱ نشان داده شده است. ثابت شبکه و حجم سلول این کار با مقادیرهای تجربی  $6.08$  و  $3.59$  درصد خطا دارد و با کار نظری B3LYP ثابت شبکه نتیجه یکسانی دارند. اختلاف بین ثابت شبکه، مدول حجمی، حجم سلول و گاف انرژی این کار و کارهای نظری دیگر مربوط به روش‌های مورد استفاده می‌باشد. همچنین این جدول‌ها نشان می‌دهند که با تغییر تابع و پایه، پارامترهای تنگستن تری اکسید مکعبی تغییر می‌کنند. تابع pw91 با پایه‌های متفاوت، نتایج تقریباً یکسانی را نشان می‌دهند. اما توابع هیبریدی (B3LYP.PBE0 و HSE06) گاف انرژی‌شان نسبت به تابع PW91 و نسبت به یکدیگر تغییر قابل ملاحظه‌ای کرده‌اند [۲۰]. با روش هارتری-فوک گاف انرژی نسبت به بقیه توابع تغییر زیادی کرده است، اما ثابت شبکه و حجم سلول به نتایج تجربی [۲۲] نزدیک است. ویجز و همکارانش [۲۳] نتیجه گرفتند که گاف انرژی این ساختار با مقدار  $0.4$  الکترون‌ولت با مقدار  $0.6$  الکترون‌ولت [۱۸] منطقی هست. بنابراین در این کار از تابع pw91 با روش شبه‌پتانسیل فوق نرم و از اوربیتال‌های  $5d$  تنگستن و  $2p$  اکسیژن استفاده شده است، که نتایج ثابت شبکه و حجم سلول به نتایج تجربی نزدیک و نتیجه گاف انرژی هم با نتایج استدلالی مراجع  $18.20$  و  $23$  نزدیک است.



شکل ۳. چگالی حالت‌های کلی و جزئی تنگستن تری اکسید مکعبی.

### خواص کشسانی

به منظور بررسی تأثیرات فشار بر پارامترهای مختلف، محدوده فشار از ۰ تا ۳۰۰ گیگا پاسکال انتخاب شده است. شکل ۴ نشان‌دهنده، تأثیر فشار بر ثابت شبکه و حجم سلول است ( $V_0$  و  $a_0$ ) ثابت شبکه و حجم سلول در فشار صفر گیگا پاسکال می‌باشند). همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد، با افزایش فشار نسبت‌های ثابت شبکه ( $a/a_0$ ) و حجم سلول ( $V/V_0$ ) کاهش یافته، پس طول‌های پیوند با افزایش فشار کاهش می‌یابند.



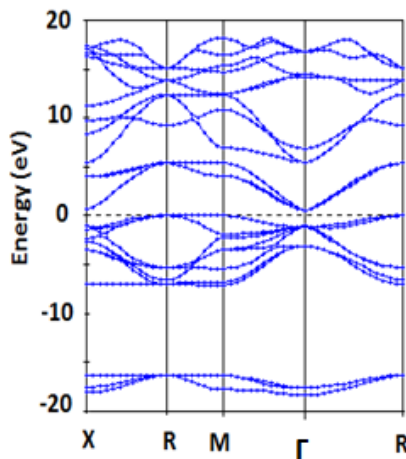
شکل ۴. تغییرات نسبی ثابت شبکه و حجم سلول برحسب فشار.

جدول ۱. مقایسه ثابت شبکه ( $\text{\AA}$ )، مدول حجمی (گیگاپاسکال)، حجم سلول ( $\text{\AA}^3/\text{cell}$ ) و گاف انرژی (eV) با نتایج دیگران و کار حاضر. موج تخت: PAW - شبه پتانسیل فوق نرم: US - موج تخت: pw اوربیتال‌های گوسین: gto-افزوده شده

تایع	پایه	ثابت شبکه	مدول حجمی	حجم سلول	گاف انرژی	کار
-	-	۳,۷۷	-	۵۳,۷	-	[۲۲]Exp
PW91	pw(US)	۳,۸۴	-	۵۶,۵	۰,۴۱	[۲۰]
PW91	pw(PAW)	۳,۸۴	-	۵۶,۶	۰,۵۶	[۲۰]
PW91	gto	۳,۸۳	-	۵۶,۳	۰,۵۵	[۲۰]
HSE06	pw	۳,۸۰	-	۵۴,۷	۱,۶۷	[۲۰]
B3LYP	gto	۳,۸۲	-	۵۵,۶	۱,۸۹	[۲۰]
PBE0	gto	۳,۷۹	-	۵۴,۴	۲,۲۵	[۲۰]
HF	gto	۳,۷۸	-	۵۴	۷,۷	[۲۴]
PW91	pw	-	۲۲۴	۵۶,۳	۰,۴	[۲۳]
PW91	pw(US)	۳,۸۲	۲۳۴,۳۱	۵۵,۷۰	۰,۵۹	حاضر

با محاسبه ساختار نوارهای انرژی هر ماده می‌توان به خواص آن ماده پی برد. شکل ۲ ساختار نوار الکترونی محاسبه شده برای ساختار مکعبی تنگستن تری اکسید در مسیر  $X$  تا  $R$  در اولین ناحیه بریلوئن نشان می‌دهد. این ساختار الکترونی دارای گاف نوری غیرمستقیم در نقطه  $\Gamma$  است.

همان‌طور که شکل ۳ نشان می‌دهد، تفاوتی میان چگالی حالت‌های کلی و جزئی تنگستن تری اکسید مکعبی برای اسپین‌های بالا و پایین متقارن است و این ماده در حالت مکعبی غیر مغناطیسی می‌باشد.



شکل ۲. ساختار نوری تنگستن تری اکسید مکعبی شکل.

برحسب ثابت‌های کشسانی  $C_{11}$  و  $C_{12}$  با فرمول زیر نمایش داده می‌شود [۲۵].

$$C_S = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad ۵$$

دو پارامتر دیگر مدول حجمی (B) و مدول برشی (G) می‌باشند، که با روابط ۶ و ۷ نمایش داده می‌شوند [۲۶].

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad ۶$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad ۷$$

$$C_{12} < B < C_{11} \quad ۸$$

در این روابط زیرنویس‌های (Voigt)V و (Reuss)R اشاره به تقریب Voigt-Reuss-Hill (VRH) دارد، که مدول‌های حجمی و برشی مربوط با این تقریب بر اساس ثابت‌های کشسانی بلور مکعبی با روابط زیر نشان داده می‌شوند [۲۶].

$$B_V = B_R = \left( \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \right) \quad ۹$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad ۱۰$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]} \quad ۱۱$$

روابط بالا نشان می‌دهند که مدول حجمی به ثابت‌های کشسانی  $C_{11}$  و  $C_{12}$  وابسته می‌باشند. این مدول اطلاعاتی درباره کشش پیوند مواد و اندازه‌ای از مقاومت آن‌ها در مقابل تغییر شکل می‌دهد. کمیت‌هایی که به مدول‌های حجمی و برشی وابسته هستند، مدول یانگ (E) و ضریب پواسون (ν) می‌باشند [۲۶].

$$E = \frac{9BG}{(3B+G)} \quad ۱۲$$

$$\nu = \frac{(3B-E)}{6B} \quad ۱۳$$

جدول ۲ نشان می‌دهد که در فشارهای نزدیک و بالاتر از ۱۵۰ گیگا پاسکال مقدار  $C_{44}$  منفی می‌شود، همچنین مقدار  $G_R$  نیز در این فشارها منفی شده است. می‌توان نتیجه گرفت که این ترکیب با افزایش فشار از لحاظ مکانیکی ناپایدارتر می‌شود.

وابستگی خطی بین فشار-ثابت‌های کشسانی و فشار-مدول حجمی ترکیبات BP, AIP, GaP و InP با

خواص کشسانی یک جامد از اهمیت خاصی برخوردار است و با پتانسیل بین‌اتمی، خواص مکانیکی مواد و طیف فوتونی در ارتباط هستند. برای بلور مکعبی سه ثابت کشسانی مستقل وجود دارد که عبارت‌اند از  $C_{11}$ ،  $C_{12}$  و  $C_{44}$  که این ثابت‌ها برای تعیین پایداری مواد لازم می‌باشند. بر طبق پایداری ساختار بورن، ثابت‌های کشسانی از شرایط زیر باید پیروی کنند [۲۵].

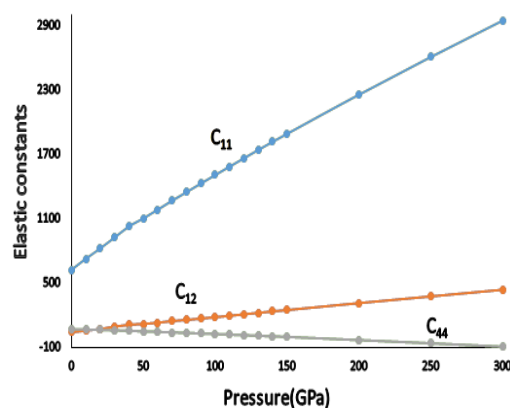
$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad ۱$$

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad ۲$$

$$C_{11} > 0 \quad ۳$$

$$C_{44} > 0 \quad ۴$$

بنابراین، به منظور تأیید رابطه پایداری ساختار با فشار، ثابت‌های کشسانی  $WO_3$  مکعبی شکل مورد محاسبه و بررسی قرار گرفتند. نتایج مربوط به این ثابت‌ها در فشارهای ۰ تا ۳۰۰ گیگا پاسکال و دمای صفر کلوین در شکل ۵ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد، با افزایش فشار مقدارهای  $C_{11}$  و  $C_{12}$  افزایش و مقدار  $C_{44}$  کاهش می‌یابد.



شکل ۵. وابستگی فشار به ثابت‌های کشسانی.

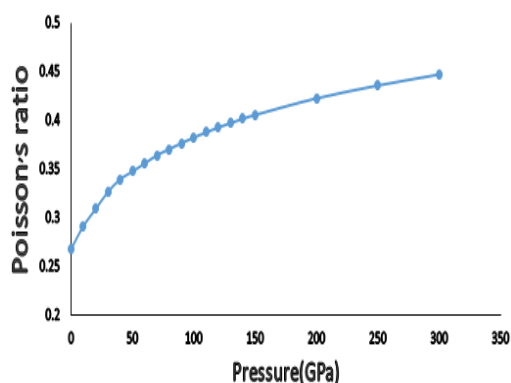
با استفاده از ثابت‌های کشسانی می‌توان پارامترهایی را که توصیف‌کننده خواص یک جامد هست، به دست آورد. یکی از این پارامترها، ثابت برشی<sup>۱</sup> هست که با نماد  $C_S$  نمایش داده می‌شود و برای یک بلور مکعبی

<sup>۱</sup>Shear

جدول ۲. ثابت کشسانی C44، ثابت برشی و مدول برشی Reuss در فشارهای مختلف.

P (گیگاپاسکال)	C <sub>44</sub>	C <sub>s</sub>	G <sub>R</sub>
۰٫۰۰	۶۸٫۹۹	۲۹۱٫۰۴	۹۹٫۲۹
۱٫۰۰	۶۵٫۶۹	۳۳۵٫۳۴	۹۶٫۸۳
۲٫۰۰	۶۲٫۰۷	۳۷۵٫۶۰	۹۳٫۱۸
۳٫۰۰	۵۸٫۰۹	۴۱۵٫۵۵	۸۸٫۵۶
۴٫۰۰	۵۳٫۷۲	۴۵۸٫۶۴	۸۳٫۰۵
۵٫۰۰	۴۸٫۶۳	۴۹۲٫۱۸	۷۶٫۰۴
۶٫۰۰	۴۳٫۸۴	۵۲۷٫۰۶	۶۹٫۲۳
۷٫۰۰	۳۸٫۹۰	۵۶۰٫۹۹	۶۱٫۹۷
۸٫۰۰	۳۳٫۸۴	۵۹۵٫۹۰	۵۴٫۳۵
۹٫۰۰	۲۸٫۷۴	۶۲۹٫۶۳	۴۶٫۴۹
۱۰٫۰۰	۲۳٫۴۵	۶۶۲٫۹۱	۳۸٫۱۸
۱۱٫۰۰	۱۸٫۰۷	۶۹۵٫۶۵	۲۹٫۶۱
۱۲٫۰۰	۱۲٫۸۴	۷۲۷٫۹۹	۲۱٫۱۵
۱۳٫۰۰	۷٫۳۹	۷۵۹٫۷۶	۱۲٫۲۵
۱۴٫۰۰	۱٫۹۱	۷۹۱٫۱۲	۳٫۱۸
۱۵٫۰۰	-۳٫۸۴	۸۲۱٫۷۶	-۶٫۴۱
۲۰٫۰۰	۳۲٫۸۳	۹۷۱٫۸۸	-۵۵٫۹۷
۲۵٫۰۰	-۶۲٫۸۷	۱۱۱۶٫۱۳	-۱۰۸٫۸۷
۳۰٫۰۰	-۹۴٫۷۱	۱۲۵۵٫۰۸	-۱۶۶٫۲۱

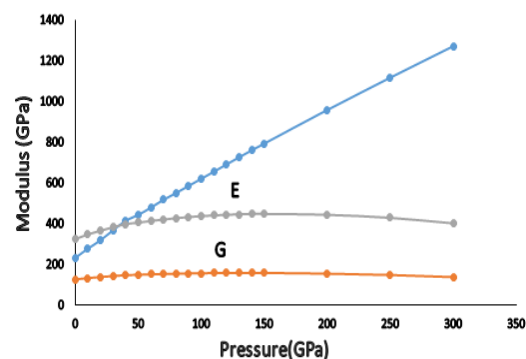
شکل ۷ ضریب پواسون در فشارهای مختلف نشان می‌دهند. اگر مقدار ضریب پواسون در جامدات از ۰٫۱ تا ۰٫۲۵ باشد پیوند آن کووالانسی (جامد کووالانسی) و اگر بین ۰٫۲۵ تا ۰٫۵ باشد پیوند آن یونی (جامد یونی) است. در این ترکیب مقدار این ضریب با افزایش فشار بیشتر شده و از ۰٫۲۶۸ تا ۰٫۴۴۵ هست که نشان می‌دهد نیروهای بین مولکولی این جامد یونی از نیروهای اصلی است.



شکل ۷. وابستگی ضریب پواسون به فشار.

ساختار مکعبی، نشان‌دهنده این است که انتقال فازی در محدوده فشار ۰ تا ۲۰ گیگا پاسکال وجود ندارد [۲۷]. همچنین در مراجع [۲۸ و ۲۹] نشان داده شده است که با افزایش فشار، انتقال فازی برای نیم‌رساناهای گروه III-V (با ساختار مکعبی) وجود ندارد. این کار نیز نشان می‌دهد که با افزایش فشار ثابت‌های کشسانی و مدول حجمی به طور منظم تغییر می‌کنند و هیچ تغییر ناگهانی در این روند و با این محدوده فشار مشاهده نشده است، بنابراین ظاهراً انتقال فازی وجود ندارد.

مدول برشی مقاومت در مقابل تغییر شکل پلاستیکی است، فشار بیشتر از ۱۵۰ باعث کاهش مقاومت در مقابل تغییر شکل می‌شود. با افزایش فشار مدول حجمی به صورت خطی افزایش، اما مدول‌های یانگ و برشی تا فشار ۱۵۰ گیگا پاسکال افزایش و سپس کاهش یافته است (شکل ۶). مدول حجمی نشان‌دهنده اطلاعاتی درباره استحکام کششی مواد و بیانگر سختی و مقاومت مواد در برابر فشار و شکنندگی هست. بنابراین در فشارهای بالا سختی این ترکیب بیشتر فشارهای پایین است یعنی با افزایش فشار سختی بیشتر شده است. مدول یانگ نسبت بین تنش و کرنش را نشان می‌دهد و میزانی از مقاومت ماده جامد را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که بیشترین مقدار مدول برشی و یانگ در فشار نزدیک ۱۵۰ می‌باشند.



شکل ۶. مدول‌های حجمی، برشی و یانگ نسبت به فشار.

جدول ۳. مقادیر B/G، C<sub>p</sub> و A در فشارهای مختلف.

P (گیگاپاسکال)	B/G	C <sub>p</sub>	A
۰,۰۰۰	۱,۸۲	۵۸۲,۰۷	۰,۲۴
۱۰,۰۰۰	۲,۰۷	۶۷۰,۶۸	۰,۲۰
۲۰,۰۰۰	۲,۲۹	۷۵۱,۲۱	۰,۱۷
۳۰,۰۰۰	۲,۵۵	۸۳۱,۰۹	۰,۱۴
۴۰,۰۰۰	۲,۷۹	۹۱۷,۲۷	۰,۱۲
۵۰,۰۰۰	۲,۹۵	۹۸۴,۳۷	۰,۱۰
۶۰,۰۰۰	۳,۱۴	۱۰۵۴,۱۱	۰,۰۸
۷۰,۰۰۰	۳,۳۵	۱۱۲۱,۹۸	۰,۰۷
۸۰,۰۰۰	۳,۵۳	۱۱۹۱,۷۹	۰,۰۶
۹۰,۰۰۰	۳,۷۲	۱۲۵۹,۲۷	۰,۰۵
۱۰۰,۰۰۰	۳,۹۲	۱۳۲۵,۸۲	۰,۰۴
۱۱۰,۰۰۰	۴,۱۳	۱۳۹۱,۲۹	۰,۰۳
۱۲۰,۰۰۰	۴,۳۳	۱۴۵۵,۹۸	۰,۰۲
۱۳۰,۰۰۰	۴,۵۴	۱۵۱۹,۵۲	۰,۰۱
۱۴۰,۰۰۰	۴,۷۵	۱۵۸۲,۲۳	۰,۰۰
۱۵۰,۰۰۰	۴,۹۷	۱۶۴۳,۵۲	۰,۰۰
۲۰۰,۰۰۰	۶,۱۳	۱۹۴۳,۷۵	-۰,۰۳
۲۵۰,۰۰۰	۷,۴۶	۲۲۳۲,۲۵	-۰,۰۶
۳۰۰,۰۰۰	۹,۱۳	۲۵۱۰,۱۷	-۰,۰۸

پارامتر مهم دیگر، پارامتر کلینمن یک پارامتر مهم دیگری است که برای سیستم‌های مکعبی توسط رابطه ۱۵ نشان داده می‌شود. این پارامتر نسبت پیوند خمشی را به پیوند کششی توصیف می‌کند و اگر مقدار آن برابر با صفر باشد توصیف‌کننده کمترین پیوند خمشی و اگر برابر با ۱ باشد نشان‌دهنده کمترین پیوند کششی مواد است. همان‌طور که شکل ۸ نشان می‌دهد، با افزایش فشار این پارامتر افزایش یافته و مقدار این پارامتر بین ۰,۲۱۲ و ۰,۲۹۹، بنابراین به نظر می‌رسد که پیوندها خمشی می‌باشند [۳۲].

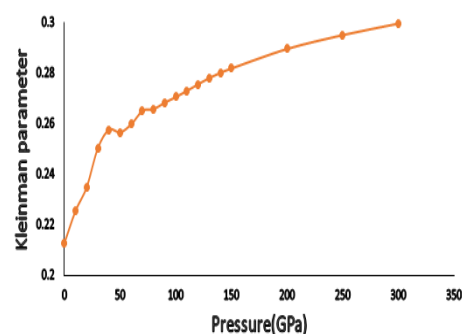
$$\zeta = \frac{C_{11} + 8C_{12}}{7C_{11} + 2C_{12}} \quad 15$$

پارامتر اساسی مهم دیگری که به خواص فیزیکی مانند دمای ذوب و گرمای ویژه وابسته است دمای دمای است. برای تشخیص نواحی بین دماهای بالا و پایین، یک جامد از این دما استفاده می‌شود. اگر دمای جسم از دمای دمای بیشتر باشد، همه مدها انرژی  $k_B T$  دارند و اگر دمای جسم از دمای دمای کمتر باشد مدهای

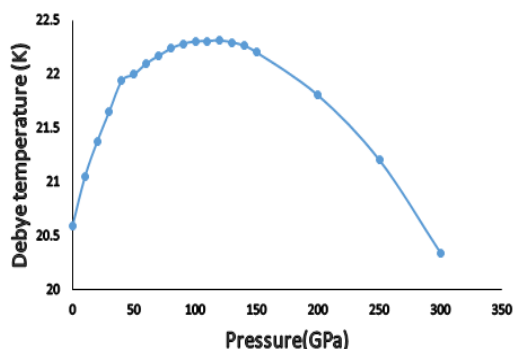
شکل‌پذیری (Ductility) یک خاصیت ذاتی و کیفی ماده است و نقش کلیدی را در ساخت مواد به عهده دارد. معمولاً موادی که ترد و شکننده هستند شکل‌پذیری نیستند، اگر نسبت B/G حدود ۱,۷۵ و یا بیشتر از آن باشد در نتیجه آن ماده شکل‌پذیر است [۳۰]. همچنین اگر مقدار C<sub>p</sub> (C<sub>p</sub>=C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>) منفی باشد آن ماده ترد و شکننده خواهد بود. همان‌طور که نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد نسبت B به G از ۱,۷۵ بیشتر و مقدار C<sub>p</sub> نیز مثبت هست، پس با افزایش فشار شکل‌پذیری افزایش می‌یابد.

ضریب ناهمسانگردی کشسانی، پارامتر مهمی در علوم مواد است و نشان‌دهنده تفاوت خواص در جهات مختلف بلور هست. این ضریب با روش‌های متفاوتی محاسبه می‌شود یکی از این روش‌ها در رابطه ۱۴ نمایش داده شده است [۳۱]. جدول ۳ نشان می‌دهد که با افزایش فشار ضریب ناهمسانگردی کاهش یافته، به طوری که در فشار ۱۵۰ به بالا این ضریب مقادیر منفی پیدا کرده است. بنابراین وجود ناهمسانگردی کشسانی در فشارهای پایین بیشتر مشاهده می‌شود.

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad 14$$

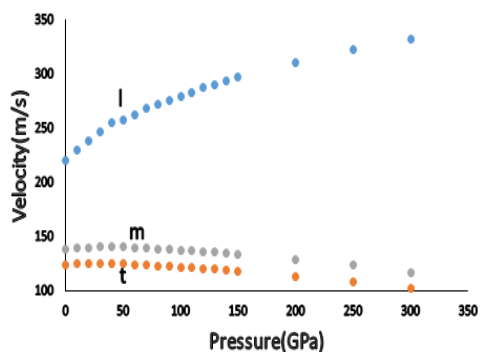


شکل ۸. وابستگی پارامتر کلینمن به فشار.



شکل ۱۰. تغییرات دمای دبی در فشارهای مختلف.

در شکل ۱۱ مقادیر سرعت‌های متوسط، طولی و عرضی در فشارهای ۰ تا ۳۰۰ گیگاپاسکال برای مقایسه آورده شده است. در این شکل  $l$ ،  $t$  و  $m$  به ترتیب نشان دهنده سرعت‌های صوتی طولی، عرضی و متوسط می‌باشند. سرعت متوسط طولی با افزایش فشار، افزایش یافته است و تغییرات آن نسبت به دو سرعت دیگر بیشتر می‌باشند. سرعت‌های متوسط و عرضی تا فشار ۱۵۰ گیگاپاسکال افزایش و سپس کاهش یافته‌اند.



شکل ۱۱. وابستگی سرعت‌های طولی، عرضی و متوسط به فشار.

### تأثیر فشار بر اسپین

چگالی حالت‌های کلی ساختارهای بهینه‌شده در فشارهای مختلف محاسبه شده‌اند و نتایج نشان می‌دهد که در تمام فشارها چگالی حالت‌های کلی تنگستن تری اکسید مکعبی برای اسپین‌های بالا و پایین تغییر نمی‌کند، با افزایش فشار تعداد قله‌های مربوط به سهم اوربیتال‌ها افزایش می‌یابد. شکل ۱۲، این چگالی حالت‌ها را در چند فشار نشان می‌دهد.

دارای بسامد بالا بدون تحرک هستند، یعنی ارتعاشات برانگیخته از ارتعاشات صوتی تولید می‌شوند. بنابراین در دماهای پایین، دمای دبی از ارتعاشات صوتی محاسبه می‌شود [۳۳].

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi V_a} \right]^{1/3} v_m \quad (16)$$

که  $\theta_D$  دمای دبی،  $h$  ثابت پلانک،  $k_B$  ثابت بولتزمن،  $V_a$  حجم اتمی،  $n$  تعداد اتم‌ها در مولکول و  $v_m$  سرعت متوسط صوت می‌باشند. حجم اتمی و سرعت متوسط صوت با روابط زیر بیان می‌شوند [۳۴].

$$V_a = \frac{M}{N_a \rho} \quad (17)$$

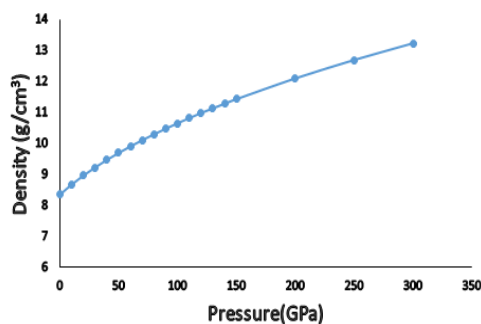
$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (18)$$

که  $M$  جرم مولکولی،  $N_a$  عدد آووگادرو،  $\rho$  چگالی،  $v_t$  سرعت صوت عرضی و  $v_l$  سرعت صوت طولی می‌باشند [۳۵].

$$v_l = \left( \frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (19)$$

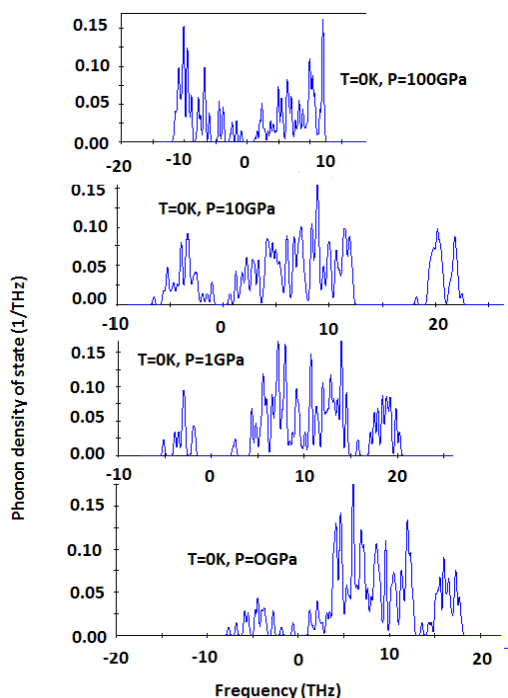
$$v_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (20)$$

با افزایش فشار، چگالی افزایش یافته (شکل ۹) زیرا حجم سلول کاهش یافته است. شکل ۱۰ نشان می‌دهد که با افزایش فشار تا ۱۵۰ گیگاپاسکال دمای دبی افزایش و سپس با افزایش فشار کاهش یافته است. نتایج تجربی برای مقایسه در دسترس نیست، بنابراین نتایج این کار شاید نقطه عطفی در پیشرفت کار تجربی باشد.

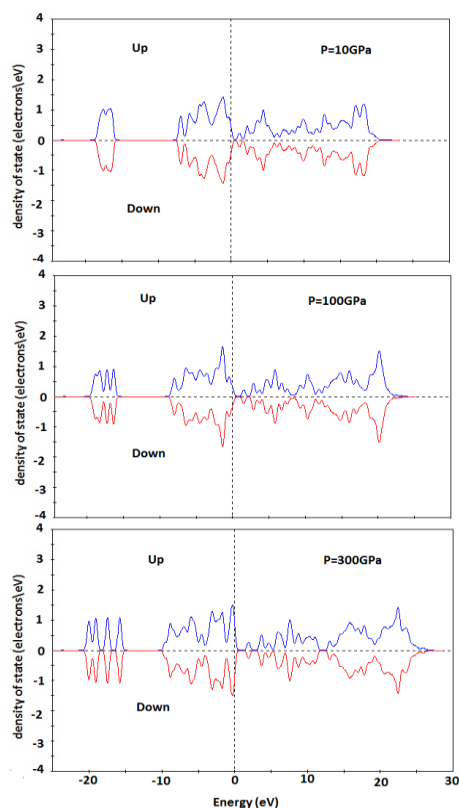


شکل ۹. نمودار چگالی نسبت به فشار.

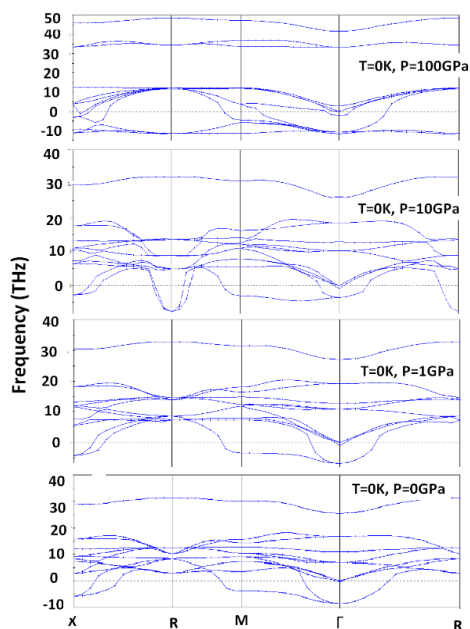
هستند) در راستای  $X \rightarrow \Gamma$  و  $\Gamma \rightarrow R$  نسبت به فشارهای پایین بیشتر قابل مشاهده هستند.



شکل ۱۳. چگالی حالت‌های فونونی در فشارهای ۰، ۱، ۱۰ و ۱۰۰ گیگاپاسکال.



شکل ۱۴. چگالی حالت‌های کلی در فشارهای ۱۰، ۱۰۰ و ۳۰۰ گیگاپاسکال.



شکل ۱۵. پاشندگی فونونی در فشارهای ۰، ۱، ۱۰ و ۱۰۰ گیگاپاسکال.

## خواص فونونی

شکل ۱۳ چگالی حالت‌های فونون، ساختار مکعبی تنگستن تری اکسید را نشان می‌دهد. محاسبات در فشارهای ۰ تا ۳۰۰ گیگاپاسکال انجام شده، اما در اینجا فقط چند مورد برای مقایسه آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش فشار چگالی حالت‌های فونونی مربوط به بسامدهای منفی افزایش می‌یابد. این امر نشان می‌دهد که با افزایش فشار ساختار مکعبی تنگستن تری اکسید از لحاظ مکانیکی ناپایدارتر می‌شود. شکل ۱۴ (نمودار پاشندگی فونونی) نشان می‌دهد که، ترکیب موردنظر دارای ۱۳ قله ارتعاشی است. از ۱۳ قله ارتعاشی دوشاخه ارتعاشی در نقطه  $\Gamma$ ، بسامد منفی دارد. همان‌طور که با افزایش فشار، چگالی حالت‌های فونونی مربوط به بسامدهای منفی افزایش می‌یابد، دوشاخه ارتعاشی نیز (که دارای بسامد منفی



[2] E. Miller, B. Marsen, D. Paluselli, R. Rocheleau, Optimization of Hybrid Photoelectrodes for Solar Water Splitting, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005) A247-A249.

[3] E. Gyorgy, G. Socol, I.N. Mihailescu, C. Ducu, S. Ciuca, Structural and optical characterization of WO<sub>3</sub> thin films for gas sensor applications, *Journal of Applied Physics* 97 (2005) 093527-4.

[4] E.L. Miller, B. Marsden, B. Cole, M. Lunn, Low-Temperature Reactively-Sputtered Tungsten Oxide Films for Solar-Powered Water Splitting Applications, *Electrochemical and Solid-State Letters* 9 (2006) G248-G250.

[5] E.L. Miller, D. Paluselli, B. Marsen, R.E. Rocheleau, Development of reactively sputtered metal oxide films for hydrogen-producing hybrid multijunction photoelectrodes, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 88 (2005) 131-144.

[6] A.A. Ashkarran, A. Irajizad, M. M. Ahadianand, S.A. Mahdavi Ardakani, Synthesis and photocatalytic activity of WO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by the arc discharge method in deionized water, *Nanotechnology* 19 (2008) 195709-195715.

[7] G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these, *Journal of Material Chemistry* 17 (2007) 127-56

[8] C.J. Howard, V. Luca, K.S. Knight, High-temperature phase transitions in tungsten trioxide—the last word? *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002) 377-387.

[9] T. Vogt, M.P. Woodward, B.A. Hunter, The high-temperature phases of WO<sub>3</sub>, *Journal of Solid State Chemistry* 144 (1999) 209-214.

[10] M.P. Woodward, A.W. Sleight, T. Vogt, Structure refinement of triclinic

## بحث و نتیجه‌گیری

ساختار مکعبی تنگستن تری اکسید با استفاده از روش شبه‌پتانسیل فوق نرم با تقریب GGA-PW91 انجام شده است. بر اساس محاسبات ثابت شبکه، گاف انرژی، ساختار نوازی و حجم سلول در دمای صفر کلوین و فشار صفر گیگاپاسکال محاسبه شده است. محاسبات نشان می‌دهد که، نتایج ثابت شبکه و حجم سلول به نتایج تجربی نزدیک و نتیجه گاف انرژی هم به نتایج نظری نزدیک می‌باشد. همچنین در این کار تأثیر فشار بر ثابت‌های کشسانی، مدول‌های حجمی، برشی و یانگ، پارامتر کلینمن، نسبت پواسون، ضریب ناهمسانگردی و دمای دبای مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که ثابت کشسانی C<sub>44</sub> و یکی از پارامترهای مدول برشی از فشار ۱۵۰ گیگاپاسکال به بالا منفی شدند. با بررسی برخی پارامترها نیز تغییرات قابل مشاهده‌ای از این فشار به بعد انجام گرفته است. علاوه بر این با افزایش فشار و کاهش حجم، بسامدهای فونون و چگالی حالت‌های فونونی با بسامدهای منفی افزایش می‌یابد. این مطالب نشان می‌دهد که از فشار ۱۵۰ گیگاپاسکال به بالا این ساختار از نظر مکانیکی ناپایدار می‌شود.

## سپاس‌گزاری

این کار در پژوهشکده فوتونیک، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، ماهان، کرمان، در رابطه با طرح ۵۸۲۶ انجام شده است.

## مراجع

[1] B. Cole, B. Marsen, E. Miller, Y. Yan, B. To, K. Jones, M.M. Al-Jassim, Evaluation of nitrogen doping of tungsten oxide for photoelectrochemical water splitting, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 5213-5220.

- Effects of oxygen vacancies and doping on electronic and optical properties of different phases of WO<sub>3</sub>, *Journal of Applied Physics*. 108 (2010) 093713-093717.
- [20] F. Wang, C.D. Valentin, G. Pacchioni, Electronic and Structural Properties of WO<sub>3</sub>: A Systematic Hybrid DFT Study, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 8345–8353.
- [21] <http://accelrys.com/resource-center/downloads/updates/material-studio/mstudio5.5>.
- [22] W.A. Crichton, P. Bouvier, A. Grzechnik, The first bulk synthesis of ReO<sub>3</sub>-type tungsten trioxide, WO<sub>3</sub>, from nanometric precursors, *Materials Research Bulletin* 38 (2003) 289–296.
- [23] G. A. de Wijs, P.K. de Boer, R.A. de Groot, G. Kresse, Anomalous behavior of the semiconducting gap in WO<sub>3</sub> from first-principles calculations, *Physical Review B* 59 (1999) 2684-2693.
- [24] F. Cora, A. Patel, N.M. Harrison, R. Dovesi, C.R. Catlow, An ab Initio Hartree-Fock Study of the Cubic and Tetragonal Phases of Bulk Tungsten Trioxide, *Journal of the American Chemical Society* 118 (1996) 12174–12182.
- [25] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zegrar, M. Sahnoun, H. Baltache, A.H Reshak, Elastic, electronic and optical properties of ZnS, ZnSe and ZnTe under pressure, *Computational Materials Science* 2 (2006) 263-270.
- [26] R. Hill, The elastic behavior of a crystalline aggregate, *Proceedings of the Physical Society London A* 65 (1952) 349-354.
- [27] A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Kharoubi, T. Seddik, Ali. H. Reshak, Y. Al-Douri, FP-APW + lo calculations of the elastic properties in zinc-blende III-P compounds under pressure effects, *Computational Materials Science* 45 (2009) 474–479.
- tungsten trioxide, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 56 (1995) 1305–1315
- [11] K.R. Locherer, I.P. Swainson, E.K.H. Salje, Transition to a new tetragonal phase of WO<sub>3</sub>: crystal structure and distortion parameters, *Journal of Physics: Condensed Matter* 11 (1999) 4143–4156
- [12] R. Chatten, A.V. Chadwick, A. Rougier, P.J.D. Lindan, The oxygen vacancyoxygen vacancy in crystal phases of WO<sub>3</sub>, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 3146-3156.
- [13] G.A. de Wijs, R.A. de Groot, Structure and electronic properties of amorphous WO<sub>3</sub>, *Physical Review B* 60 (1999)16463-16474.
- [14] F. Corà, M.G. Stachiotti, and C.R.A. Catlow, C.O. Rodriguez, Transition Metal Oxide Chemistry: Electronic Structure Study of WO<sub>3</sub>, ReO<sub>3</sub>, and NaWO<sub>3</sub>, *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 3945-3952.
- [15] M.N. Huda, Y. Yan, S.-H Wei, M.M. Al-Jassim, Exchange-induced negative-U charge order in N-doped WO<sub>3</sub>: A spin-Peierls-like system, *Physical Review B* 80 (2009) 115118.
- [16] F. Cora, A. Patel, N.M. Harrison, R. Dovesi, C. Richard, A. Catlow, An ab-initio Hartree-Fock study of the cubic and tetragonal phases of Bulk Tungsten Trioxide, *Journal of the American Chemical Society* 118 (1996) 12174–12182.
- [17] B. Ingham, S.C. Hendy, S.V. Chong, J.L. Tallon, Density-functional studies of tungsten trioxide, tungsten bronzes, and related systems, *Physical Review B* 72(2005) 075109.
- [18] A. Hjelm, C.G. Granqvist, J.M. Wills, Electronic structure and optical properties of WO<sub>3</sub>, LiWO<sub>3</sub>, NaWO<sub>3</sub>, and HWO<sub>3</sub>, *Physical Review B* 54 (1996) 2436-2445.
- [19] D.B. Migas, V.L. Shaposhnikov, V.N. Rodin, V.E. Borisenko, Tungsten oxides. I.

- [28] M.J. Herrera-Cabrera, P. Rodríguez-Hernández, A. Munoz, Theoretical Study of the Elastic Properties of III–P Compounds, *physica status solidi (b)* 223 (2001) 411-415.
- [29] A. Polian, M. Grimsditch, High-pressure elastic properties of gallium phosphide, *Physical Review B* 60 (1999) 1468-1470.
- [30] S.F. Pugh, Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Philosophical Magazine Series 7* 45 (1954) 823-843.
- [31] D. Connetable, O. Thomas, First-principles study of the structural, electronic, vibrational, and elastic properties of orthorhombic NiSi, *Physical Review B* 79 (2009) 094101-094105.
- [32] W.A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of Solids*, Dover, New York (1989).
- [33] Y.J. Hao, X.R. Chen, H.L. Cui, Y.L. Bai, First-principles calculations of elastic constants of c-BN, *Physica B* 382 (2006) 118-122.
- [34] O.L. Anderson, A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 24. (1963) 909-917.
- [35] K.B. Panda, K.S. Ravi, Determination of Elastic Properties of Titanium Diboride (TiB<sub>2</sub>) from first principles using FLAPW implementation of the density functional theory, *Computational Materials Science* 35 (2006) 134-150.

## **Theoretical study of the structural, elastic and phonon dispersion properties of Tungsten trioxide photocatalyst**

**Fahimeh Shojaie \***

Department of Photonic of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate  
University of Advanced Technology, Kerman, Iran.

### **Abstract**

The first-principles calculations of the structural, elastic, and phonon dispersion properties of cubic structure of tungsten trioxide have been performed with a Generalized Gradient Approximation (GGA) and an ultrasoft-pseudopotential method based on the density functional theory. The pressure dependence of the elastic constants, bulk modulus, shear modulus, Young modulus, elastic Debye temperature, elastic anisotropy factor, Poisson ratios, Ductility, elastic velocities and Kleinmann parameter is presented. An analysis for the calculated elastic constants has been made to reveal the mechanical instability of  $WO_3$  up to 150 GPa. From the phonon dispersions of  $WO_3$ , it is seen that the phonon frequencies increase as the volume decreases. The results show that the lattice constant and cell volume are in good agreement with experimental results. The elastic properties of tungsten trioxide, cubic, are examined for the first time.

**Keywords:** Elastic properties, Phonon dispersion, Cubic structure of tungsten trioxide, First-principles