

مطالعه ویژگی‌های ساختار الکترونی و گرادیان‌های میدان الکتریکی اکسید گادولیم در فاز مکعبی

حسن جم‌نژاد، محمود جعفری*

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

دریافت: 1396/01/16 ویرایش نهایی: 1397/11/18 پذیرش: 1398/04/05

چکیده

در این پژوهش براساس نظریه تابعی چگالی با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته و با بهره‌گیری از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) و اعمال پارامتر هابارد به محاسبات، ویژگی‌های ساختار الکترونی اکسید گادولیم در فاز مکعبی مورد بررسی قرار گرفته است. رفتار گرادیان‌های میدان الکتریکی (EFG) برای ترکیب مورد بررسی، تحلیل و با مقادیر تجربی گزارش شده مقایسه شده‌اند. همچنین چگالی حالت‌های کلی و جزئی الکترونی اکسید گادولیم در فاز مکعبی محاسبه و سهم هر کدام از اربیتال‌های اتمی در چگالی حالت کلی مشخص شدند. بین نتایج به دست آمده با پژوهش‌های تجربی دیگران همخوانی قابل قبولی مشاهده شد.

کلیدواژگان: نظریه تابعی چگالی، گرادیان میدان الکتریکی، پارامتر هابارد، چگالی حالت، اکسید نادر خاکی، اکسید گادولیم

مقدمه

یون اکسیژن در پیل‌های سوختی اکسید جامد، حسگرهای اکسیژن، و غشاهای سرامیکی جداساز اکسیژن را یافته‌اند [7]. اکسیدهای لانتانیدی که دارای ساختار بیکس بیبت (bixbyite) هستند از اهمیت فناوری بالایی برخوردارند. این مواد در ساخت ماتریس‌های حفاظتی در برابر پرتوها تا نیم‌رساناهای آلاییده مغناطیسی کاربرد دارند [8]. به دلیل کاربردهای فناوری آنها و ویژگی‌های منحصر به فرد اکسیدهای نادر خاکی با ساختار بیکس بیبت این مواد طی بیش از 60 سال به عنوان موضوع تحقیقی پژوهشگران بوده‌اند. از نقطه نظر تجربی روش‌های مبتنی بر برهم‌کنش‌های فوق ریز همچون بیناب نمایی موسباتر (MS)، همبستگی زاویه‌ای اختلالی (PAC)، تشدید مغناطیسی هسته‌ای (NMR) و تشدید چهارقطبی هسته‌ای (NQR)

اکسیدهای نادر خاکی (عنصر نادر خاکی RE= RE_2O_3) به واسطه خواص ساختاری ویژه و تنوع کاربردهایشان در میکروالکترونیک، الکترونیک نوری و تولید ادوات نوری مورد توجه محققان قرار دارند [1]. اغلب اکسیدهای نادر خاکی دارای گاف نواری بزرگ بوده و در محدوده نور مرئی نیز شفاف می‌باشند [2]. به دلیل خواص فوتولومینسانس عناصر نادر خاکی این مواد در زمره مواد نوری دارای اهمیت دسته‌بندی می‌شوند [3-5]. این مواد به عنوان افزودنی مهار کننده رسوب‌گذاری و همچنین تثبیت کننده فاز در سرامیک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [6]. در ضمن به دلیل انطباق پذیری ساختاری بالایی که از خود نشان می‌دهند اخیراً کاربردهای بسیاری به عنوان هدایت کننده

*نویسنده مسئول: jafari@kntu.ac.ir

باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.

این مقاله تحت مجوز کربنو کامنز تخصصی 4.0 بین‌المللی می‌باشد



اریتال 4f نسبت به دیگر عناصر این دسته به لحاظ ساختاری و توزیع بار فضایی از پایداری بیشتری برخوردار است. در فلزات نادر خاکی الکترون های اریتال 4f نه تنها جایگزیده هستند در عین حال با الکترون های ترازهای s و p و d و مشخصاً الکترون های تراز 5d جفت می شوند. الکترون های s و p درگیر در پیوند را می توان توسط تقریب چگالی موضعی (LDA) [19] و یا شیب تعمیم یافته (GGA) [20] به خوبی توصیف کرد در حالی که این روش ها نمی توانند نوارهای انرژی ناشی از الکترون های جایگزیده اریتال های d و f را به خوبی توصیف نمایند. بنابراین لازم است تا رفتار این دسته از الکترون ها را جدای از الکترون های پیوندی مورد بررسی قرار داد. برای هر توصیف نظری واقعی از اکسیدهای لانتانیدی نیاز داریم تا برهم کنش های جایگاهی f-f که موجب می گردد تا الکترون های اریتال های 4f وضعیت موضعی پیدا کنند را در محاسباتمان وارد کنیم.

همگانی ترین، مؤثرترین، ساده ترین و به لحاظ محاسباتی ارزاترین روش برای انجام این کار اعمال پارامتر هابارد به محاسبات می باشد. در این رهیافت نبود عامل همبستگی در تقریب GGA را با اعمال پارامتر برهم کنش کولمبی U که یک مقدار استقرایی می باشد و همچنین ثابت جفت شدگی تبدیلی هوند J جبران می کنند. اگر چه با استفاده از تقریب GGA+U [21,22] ممکن است نتایج خوبی به دست آوریم ولی برای استفاده از آن دانستن مقادیر مناسب U و J و یا معادل آنها $U_{\text{eff}}=U-J$ الزامی است. از آنجا که U_{eff} کمیتی فیزیکی است باید به روش های تجربی و یا محاسباتی آن را به دست آورد. در ادامه بررسی های

بیشترین کاربرد را در مطالعه اکسیدهای نادر خاکی داشته اند. دلیل این موضوع در واقع امر، ناشی از کاربردهای گسترده ایزوتوپ های عناصر نادر خاکی به عنوان ماده آشکارساز در این دسته از آزمایش ها می باشد [9-13]. به عنوان یک نتیجه روش های فوق ریز در زمره روش های با بیشترین کاربرد در تعیین ویژگی های ساختاری و الکترونی عناصر نادر خاکی در مقیاس های کمتر از نانومتری می باشند [14]. در شرایط متعارف اکسیدهای نادر خاکی در سه ساختار متفاوت A، B، و C یافت می شوند. فاز A دارای ساختار هگزاگونال و گروه فضایی p-3m1 می باشد، ساختار B منوکلینیک و گروه فضایی آن C2/m است. فاز C با ساختار مکعبی دارای گروه فضایی Ia-3 می باشد. در شرایط متعارف ساختار بیشتر اکسیدهای نادر خاکی دارای کاتیونی با اندازه متوسط، مکعبی و یا منوکلینیک می باشد. پژوهش های انجام شده نشان می دهند اکسید گادولنیوم در بیشتر موارد ساختاری مکعبی دارد [15].

اکسید گادولنیوم ماده ای با کاربردهای متنوع در حوزه های مختلف فناوری است. از آنجا که در برابر گرما پایداری بالایی داشته و ماده ای دیرگداز محسوب می گردد، به عنوان لایه محافظ گرمایی و مقاوم در برابر خوردگی به کار می رود [16]. به دلیل ضریب شکست بالایی که دارد در صنایع اپتیک به عنوان لایه ضد بازتاب به کار برده می شود [17]. اکسید گادولنیوم آلیاژ شده با Eu^{+3} و Tb^{+3} خواص لومینسانسی بسیار خوبی را نشان می دهد [18]. به دلیل ضریب دی الکتریک بالا و همچنین تطابق ابعادی ساختار اکسید گادولنیوم با سیلیکون، این ماده در ساخت ماسفت های (MOSFET) گالیم آرسناید با موفقیت آزمایش شده است [1]. گادولنیوم Gd به دلیل تقارن

[28] به الکترون‌های اربیتال‌های 4f اتم گادولونیم اعمال گردیدند. در روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل فضا به دو منطقه تقسیم می‌گردد:

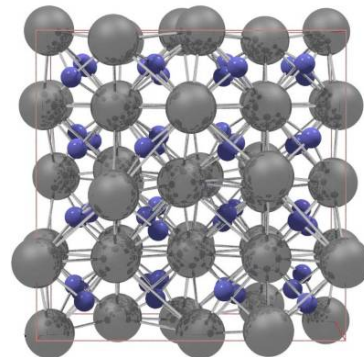
الف: منطقه کروی شکل اطراف هسته (کره مافین-تین) که در آن برای ساختن توابع پایه از جواب‌های شعاعی معادله شرودینگر و مشتق‌های انرژی آن استفاده می‌شود.

ب: منطقه بین جایگاهی که در آن از امواج تخت به‌عنوان پایه بهره می‌برند.

رفتار الکترون‌های حالت مغزه کاملاً نسبیستی بوده و الکترون‌های حالت‌های ظرفیت دارای رفتاری شبه‌نسبیستی هستند این به آن معناست که از جفت شدگی اسپین-مدار چشم‌پوشی شده است.

برای جدایش الکترون‌های حالت مغزه از حالت ظرفیت انرژی مرز جدایی را برابر 6-ریدبرگ قرار دادیم. برای اجرای محاسبات با در نظر گرفتن شرط عدم هم‌پوشانی شعاع‌های کرات مافین-تین، شعاع کره مافین-تین اتم Gd برابر 2/25a.u و شعاع کره مافین-تین اتم O برابر 1/84a.u و $R_{MT} \times K_{max} = 9$ در نظر گرفته شد. تعداد نقاط k مورد استفاده در ناحیه اول بریلوین برابر 3000 بود که به‌ازای آن یک شبکه $14 \times 14 \times 14$ ایجاد گردید. این تعداد نقاط معادل 147 نقطه k در منطقه کاهش یافته برای این ساختار می‌باشد. همگرایی بر مبنای بار قرار داده شد که با 20 تکرار از مرتبه 0,0001 به همگرایی رسیدیم.

صورت گرفته قبلی بر روی ترکیب اکسید گادولنیم [23,24] در این تحقیق ما در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با روش امواج تخت تقویت شده با پتانسیل کامل (FP-LAPW) [25] با بهره‌گیری از تقریب GGA به بررسی خواص الکتریکی و نوری اکسید گادولنیم در فاز مکعبی پرداخته‌ایم.



شکل 1. ساختار بلوری اکسید گادولنیم در فاز مکعبی (کره‌های بزرگ گادولنیم و کره‌های کوچک اکسیژن می‌باشند).

روش محاسبه

ساختار بلوری اکسید گادولنیم به‌طور تجربی در شرایط مختلفی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. این ماده در فاز مکعبی دارای گروه فضایی Ia-3 می‌باشد (شکل 1). ثابت شبکه آن برابر 10,8175 آنگستروم بوده و سلول واحد آن شامل دو اتم Gd در مختصات $(0, 0, 25)$ و $(0, 25, 0)$ و یک اتم O در مختصات $(0, 3779, 0, 1531, 0, 3900)$ می‌باشد [26]. محاسبات با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل و تقریب GGA برای حل معادلات کوهن-شم (Kohn-Sham) و توسط نرم افزار WIEN2k-13 انجام گرفته است [27]. برای استفاده از روش GGA+U از مقدار 0,59Ry برای پارامتر مؤثر هابارد U_{eff} استفاده شده است پتانسیل هابارد یاد شده براساس مرجع شماره

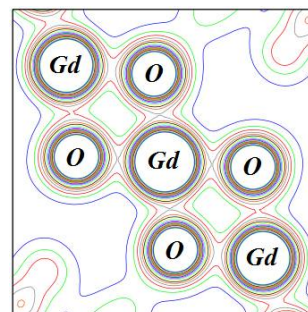
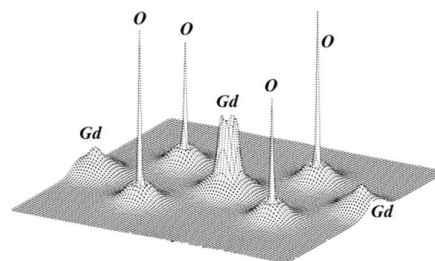
نتایج و بحث

گرادیان میدان الکتریکی

مطالعه گرادیان میدان الکتریکی یکی از شیوه های بررسی برهم کنش الکترون-هسته در ساختارهای بلوری است. در ترکیب با روش های بیناب نمایی مانند تشدید مغناطیسی هسته ای (NMR) گرادیان میدان الکتریکی ابزاری ارزشمند برای استخراج داده ها (از جمله بی نظمی ساختاری) و سنجش پیوندهای شیمیایی می باشد. برای فهم بهتر طبیعت پیوندهای شیمیایی، فهم دقیق چگالی الکترونی از جمله پیش شرط های اصلی می باشد. بازسازی شکل چگالی الکترونی با استفاده از داده های پرتو X به دلیل محدودیت در بزرگ نمایی تاکنون امکان پذیر نبوده است. هرچند بهره گیری از روش های بیناب نمایی همانند اندازه گیری توسط NMR بزرگ نمایی بیشتری را ممکن ساخته اند اما داده های مستقیمی راجع به چگالی الکترونی در اختیار محققان نمی گذارند. در نتیجه محاسبه ساختار الکترونی می تواند رابطه مستقیمی بین داده های حاصل از بیناب نمایی و چگالی الکترونی برقرار سازد. به زبان دیگر از آنجا که تعیین گرادیان میدان الکتریکی به روش تجربی امکان پذیر نمی باشد بنابراین روش های محاسباتی در تعیین آن دارای اهمیت خواهند بود. گرادیان میدان الکتریکی نمادی از تقارن ساختار هر جامد بلوری و بیانگر میزان انحراف ابر الکترونی پیرامون هسته از حالت تقارن کروی می باشد. این انحراف می تواند ناشی از چگونگی قرار گرفتن اتم مفروض در ساختار ترکیب باشد به سخن دیگر در هر ترکیب بسته به جایگاه اتم ها، آنها می توانند دارای ابر الکترونی متقارن یا نامتقارن باشند. چنانچه چگالی بار محیط پیرامون هسته تقارن کروی را مختل کرده باشد بنابراین موجب ایجاد میدان الکتریکی ناهمگن در جایگاه هسته خواهد شد. بر مبنای روش های فوق ریز

چگالی بار الکترونی

با محاسبه انرژی کل هر ترکیب شیمیایی در حجم های مختلف سلول واحد و برازش آن با معادله حالت مورناگان [29] می توان ثابت شبکه تعادلی را محاسبه نمود. در مطالعه انجام شده ابتدا بهینه سازی ساختاری کامل بر مبنای واهلش ثابت های شبکه و همچنین موقعیت های یونی صورت پذیرفتند و سپس با استفاده از معادله حالت مورناگان ثابت های شبکه بهینه برابر $a=b=c=10,8579(\text{\AA})$ به دست آمدند که در مقایسه با مقدار تجربی $10,8175(\text{\AA})$ [26] اختلافی برابر با 0,4% دارد که نشان می دهد بین نتایج تجربی و محاسباتی همخوانی قابل قبولی وجود دارند. چگالی بار الکترونی در شکل 2 نشان داده شده است خطوط پیوندی قوی اطراف اتم گادولینیم تأیید می نماید که پیوند بین Gd و O ماهیتی یونی دارد.



شکل 2 چگالی بار الکترونی گادولینیم در فاز مکعبی

$$V_{ZZ} \propto \frac{4\pi}{5} \int_0^{R_t} \frac{\rho_{20}(r)}{r^3} r^2 dr - \frac{4\pi}{5} \int_0^{R_t} \frac{\rho_{20}(r)}{r^3} \left(\frac{r}{R_t}\right)^5 r^2 dr + 4\pi \sum_K V(K) j_2(KR_t) Y_{20}(K) \quad 1$$

به دست می‌دهد [30]. که در آن شعاع R_t مافین-تین اتمی، $V(K)$ مؤلفه‌های فوریه پتانسیل الکترواستاتیک در خارج کره مافین-تین، j_2 توابع مرتبه 2 بسل و Y_{20} توابع هارمونیک کروی می‌باشند. چگالی بار الکترونی درون کره مافین-تین اتم مورد بررسی با رابطه زیر تعریف می‌شود

$$\rho_{20}(r) = \sum_{\epsilon_{nk} < \epsilon_F} \sum_{l,m} \sum_{l',m'} R_{lm}(\epsilon_{nk}, r) R_{l'm'}(\epsilon_{nk}, r) G_{2ll'}^{0m'm}$$

تانسور گرادیان میدان الکتریکی را می‌توان تعیین کرد. این تانسور به گونه بسیار ظریفی به کمترین تغییر در تقارن چگالی بار الکتریکی در اطراف هسته‌های اتم‌های مورد سنجش حساس می‌باشد که این امر ناشی از بستگی آنها به فاصله از مرتبه r^{-3} می‌باشد. در روش‌های محاسباتی مبتنی بر نظریه تابعی چگالی، تابع توزیع بارهای الکترونی در کنار اندازه انرژی نهایی یکی از کلیدهای اطمینان از صحت انجام محاسبات می‌باشد. جواب‌های معادله پواسون برای توزیع بار ما را قادر می‌سازد تا پتانسیل الکترواستاتیک در هر نقطه از بلور را تعیین نماییم. می‌توان نشان داد که برای مدل توزیع بارهای تناوبی به کار رفته در روش FP-LAPW پاسخ تحلیلی معادله پواسون عناصر اصلی تانسور گرادیان میدان الکتریکی در مرکز هسته‌ها را به شکل

جدول 1 مقدار گرادیان‌های میدان الکتریکی اتم گادولینیم در تقریب‌های مختلف ($\times 10^{21} \text{V/m}^2$)

	GGA [کار حاضر]	GGA+U [کار حاضر]	LSDA [14]	LSDA+U [14]	MS [31]	PAC [32]
Gd1	24,98 ($\eta=0$)	24,16 ($\eta=0$)	24,7 ($\eta=0$)	26,6 ($\eta=0$)	22	7,2
Gd2	-12,17 ($\eta=0/69$)	-11,71 ($\eta=0/71$)	-14,4 ($\eta=0/52$)	-14,1 ($\eta=0/42$)	11,7	3,1 ($\eta=0/97$)

(الکترون‌های ظرفیت و شبه مغزه) می‌باشد نقش غالب را در EFG بازی می‌کند. EFG ناشی از چگالی بار داخلی را به نام EFG ظرفیت نیز می‌شناسند. ساختار $\rho_{20}(r)$ در رابطه 2 ما را قادر می‌سازد تا به صورت جداگانه سهم حالت‌های جای گرفته در نواحی متفاوت انرژی برای مجموعه‌های مختلف اعداد کوانتمی اربیتال را تحلیل نماییم. بر پایه تقریب‌های به کار رفته در محاسبات، نقش لایه‌های درونی تر در مقدار EFG قابل چشم‌پوشی می‌باشد [33,34].

که در آن $R_{lm}(\epsilon_{nk}, r)$ تابع موج شعاعی حالت‌های الکترونی درون کره مافین-تین از بیرون مغزه تا انرژی فرمی و $G_{LlLl'}^{Mm'm}$ نیز ضریب گانت می‌باشد [30]. مؤلفه اصلی تانسور گرادیان میدان الکتریکی را می‌توان به دو بخش ناشی از توزیع الکترون‌های داخل کره مافین-تین (جمله اول) و بخش وابسته به توزیع بار خارج از کره مافین-تین (دو جمله آخر) تقسیم کرد. مقدار وابسته به توزیع بار خارج از کره مافین-تین که EFG شبکه نیز نامیده می‌شود سهم کمتری در مقدار V_{zz} دارد حال آنکه جمله اول که ناشی از چگالی بار داخلی

جدول 1 دیده می‌شود مرجع 14 مقدار $26,6 \times 10^{21} \text{V/m}^2$ را برای اتم گادولنیم در جایگاه بلوری Gd1 گزارش کرده و ما مقدار $24,16 \times 10^{21} \text{V/m}^2$ را برای همان جایگاه بلوری به دست آورده‌ایم که تطابق بیشتری با مقدار تجربی ذکر شده در مرجع 32، $22 \times 10^{21} \text{V/m}^2$ دارد. همچنین نتیجه محاسبات ما برای اتم گادولنیم در جایگاه بلوری Gd2 مقدار گرادیان میدان الکتریکی را $-11,71 \times 10^{21} \text{V/m}^2$ پیش‌بینی می‌نماید که در مقایسه با مقدار به دست آمده توسط Richard و همکاران همخوانی بهتری با نتیجه تجربی گزارش شده، $11,7 \times 10^{21} \text{V/m}^2$ دارد. جدول 2 سهم الکترون‌های داخل کره و خارج کره مافین-تین را در مقدار EFG نشان می‌دهد. همانگونه که دیده می‌شود سهم EFG شبکه در مقایسه با سهم EFG ظرفیت ناچیز می‌باشد. در جدول 3 سهم اربیتال‌های مختلف اتم گادولنیم در گرادیان‌های میدان الکتریکی به‌ازای تقریب‌های مختلف نشان داده شده‌اند. برابر داده‌های موجود دیده می‌شود که سهم اربیتال p در اندازه گرادیان‌های میدان الکتریکی بیشتر از سایر اربیتال‌ها می‌باشد. اربیتال‌های d و f به ترتیب بیشترین سهم را پس از اربیتال p به خود اختصاص داده‌اند. کوچک بودن سهم اربیتال f-f می‌تواند ناشی از تقارن نسبی لایه نیمه‌پر 4f باشد. بیشتر بودن سهم EFG مربوط به توابع موج p از سهم مربوط به اربیتال‌های d به‌دو دلیل می‌تواند رخ داده باشد: 1- کوتاه‌تر بودن نقاط گره‌ای توابع موج p نسبت به توابع موج d. 2- نفوذ دنباله توابع موج p اتم اکسیژن در توابع موج p اتم گادولنیم و تقویت سهم اربیتال‌های p گادولنیم [14].

تانسور گرادیان میدان الکتریکی در دستگاه محورهای اصلی و با سه عنصر قطری تقلیل‌ناپذیر که به صورت $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ تعریف می‌شوند نمایش داده می‌شود.

بر اساس قرارداد تانسور EFG با مؤلفه اصلی V_{zz} (که اغلب به‌عنوان EFG در نظر گرفته می‌شود) و ضریب ناهمگونی

$$\eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad 3$$

توصیف می‌گردد.

جدول 2. مقدار EFG ظرفیت و شبکه اتم گادولنیم در تقریب‌های مختلف ($\times 10^{21} \text{V/m}^2$).

		GGA	GGA+U
Gd1	Valance EFG	24,95	24,07
	Lattice EFG	-0,029	-0,088
Gd2	Valance EFG	-12,16	-11,67
	Lattice EFG	0,014	0,038

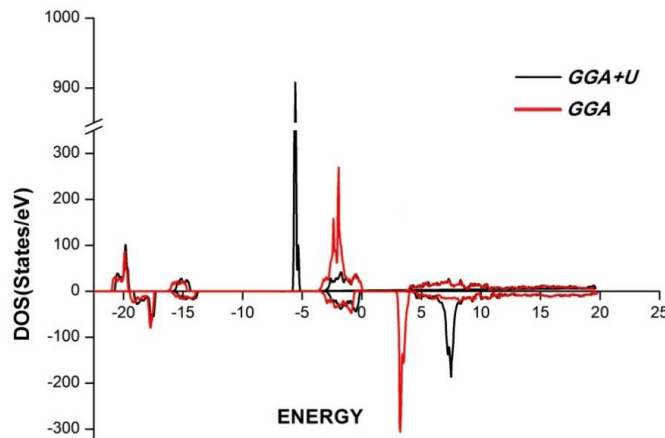
گرادیان میدان الکتریکی اکسید گادولنیم بیشتر به‌صورت تجربی با استفاده از روش‌های بیناب‌نمایی موسبائر (MS) [31] و همبستگی زاویه‌ای احتمالی (PAC) [32] برای اتم‌های گادولنیم در دو جایگاه بلوری متفاوت اندازه‌گیری شده‌اند. همچنین Richard و همکاران [14] با استفاده از روش‌های محاسباتی و با بهره‌گیری از تقریب‌های LSDA و LSDA+U مقدار گرادیان میدان الکتریکی ترکیب اکسید گادولنیم را برآورد کرده‌اند. در این مقاله ما با استفاده از روش‌های GGA و GGA+U گرادیان میدان الکتریکی اکسید گادولنیم را محاسبه و در مقایسه با مقادیر اعلام شده در مرجع 14 به نتایج بهتری رسیدیم. همان‌طور که از

جدول 3. سهم اربیتال‌های مختلف اتم‌های گادولینیم در گرادیان‌های میدان الکتریکی ($\times 10^{21} \text{V/m}^2$)

			<i>s-d</i>	<i>p-p</i>	<i>p-f</i>	<i>d-d</i>	<i>f-f</i>
GGA	Gd1	<i>up</i>	0,110	11,255	-0,004	0,610	0,187
		<i>dn</i>	0,108	11,724	-0,035	0,542	0,424
		<i>tot</i>	0,218	22,979	-0,039	1,152	0,611
	Gd2	<i>up</i>	-0,034	-5,742	-0,014	-0,133	-0,207
		<i>dn</i>	-0,039	-5,581	-0,014	-0,122	-0,349
		<i>tot</i>	-0,073	-11,323	-0,028	-0,255	-0,556
GGA+U	Gd1	<i>up</i>	0,101	11,024	-0,011	0,607	0,184
		<i>dn</i>	0,099	11,457	-0,031	0,520	0,115
		<i>tot</i>	0,200	22,481	-0,042	1,127	0,299
	Gd2	<i>up</i>	-0,032	-5,569	-0,004	-0,143	-0,132
		<i>dn</i>	-0,034	-5,596	-0,012	-0,119	-0,080
		<i>tot</i>	-0,066	-11,165	-0,016	-0,262	-0,212

نشان‌دهنده میل یکسان الکترون‌های با اسپین‌های مخالف در ایجاد گرادیان‌های میدان الکتریکی می‌باشد.

با توجه به داده‌های جدول 3 به خوبی می‌توان دید که گرادیان‌های میدان الکتریکی الکترون‌های با اسپین‌های بالا و پایین در اربیتال‌های مختلف هم علامت هستند که

شکل 3. چگالی حالت‌های کلی Gd_2O_3 برای تقریب‌های GGA و GGA+U

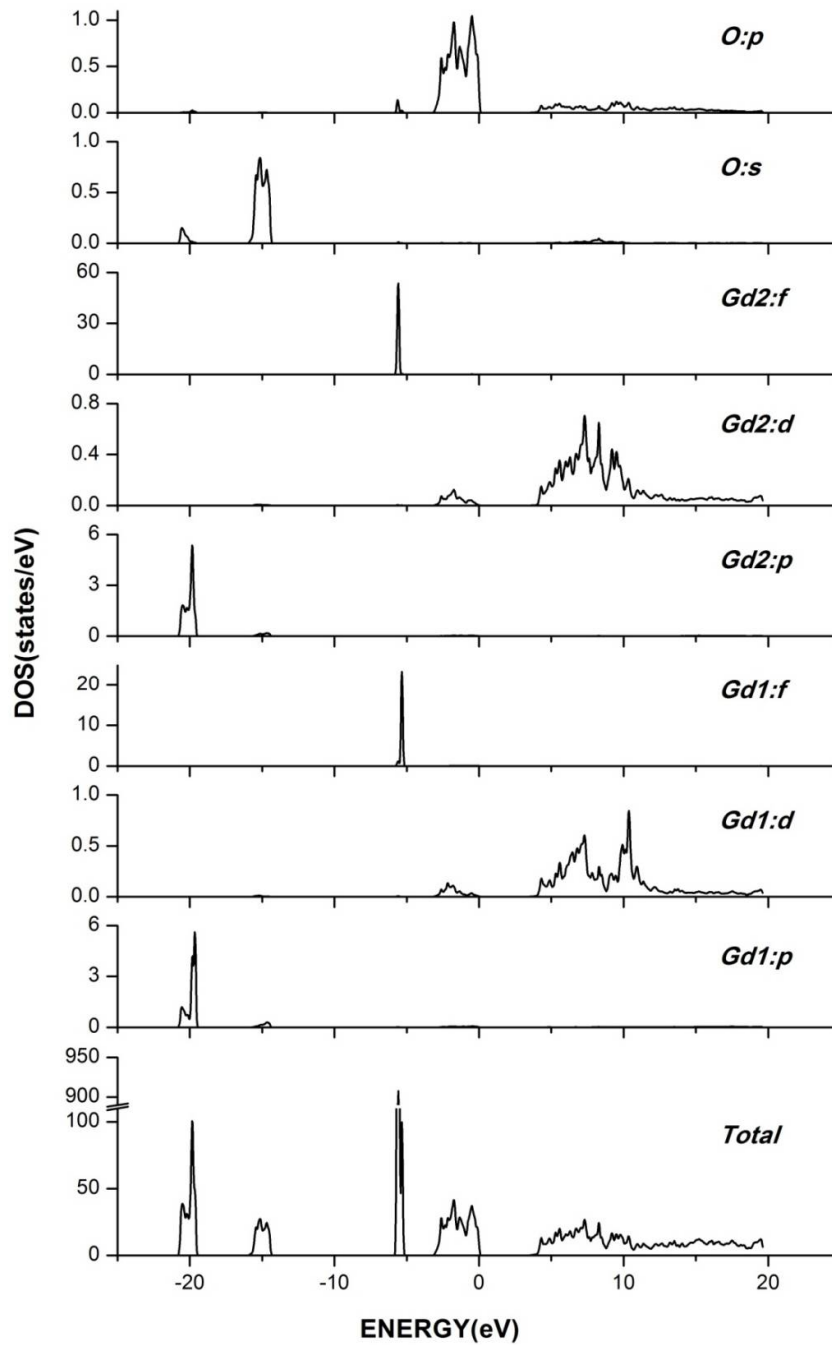
آن محدوده انرژی می‌باشد. برای مشخص شدن سهم هر یک از اربیتال‌ها در ساختار نواری چگالی حالت‌های جزئی و کلی ساختار در هر دو تقریب محاسبه شده‌اند. شکل 3 چگالی حالت اسپین بالا و پایین کل بلور را برای هر دو تقریب GGA و GGA+U نشان می‌دهد.

چگالی حالت‌ها

توزیع انرژی الکترون‌های نوارهای رسانش و ظرفیت از عوامل اصلی تعیین خواص الکترونی جامدات می‌باشد. سطح زیر منحنی چگالی حالت‌ها در هر دامنه انرژی نشان‌دهنده حالت‌های مجاز حضور الکترون در

شده پایین کمی بیشتر است که نشانی از وجود الکترون‌های جفت نشده در پوسته‌های پر نشده می‌باشد. شرایط ذکر شده بالا حاکی از پارامغناطیس بودن ترکیب Gd_2O_3 می‌باشد نتیجه‌ای که قبلاً بر اساس داده‌های تجربی نیز مورد تأیید قرار گرفته است [36].

چگالی حالت‌های جزئی ترکیب Gd_2O_3 به‌طور مجزا در شکل 4 برای تقریب $GGA+U$ نمایش داده شده است. نوارهای انرژی پایین از اربیتال‌های p اتم Gd و اربیتال‌های s اتم O ناشی شده‌اند، بالاترین اربیتال‌های اشغال شده بلوری مربوط به اربیتال‌های $Gd-4f$ ، $Gd-5d$ و $O-2p$ می‌باشند. پایین‌ترین اربیتال‌های اشغال نشده بلوری ناشی از اربیتال‌های $Gd-5d$ و $O-2p$ هستند. با توجه به شکل 3 و چگالی حالت‌های مربوط به تقریب GGA دیده می‌شود که الکترون‌های $Gd-4f$ و $O-2p$ در ناحیه ظرفیت همپوشانی دارند در حالی که می‌باید تراز $Gd-4f$ در انرژی‌های پایین‌تر از $O-2p$ قرار گیرد [35]. این نتیجه ناشی از ضعف تقریب یاد شده در پیش بینی رفتار الکترون‌های جایگزیده در اربیتال‌های $Gd-4f$ می‌باشد. از آنجاکه اساس اعمال پارامتر هابارد جایگزیده کردن الکترون‌ها و دور نمودن آنها از سطح فرمی می‌باشد با توجه به شکل 3 و چگالی حالت‌های مربوط به تقریب $GGA+U$ دیده می‌شود که با اعمال این تقریب الکترون‌های اربیتال‌های $4f$ در لایه‌های پایین‌تر نوار ظرفیت جایگزیده شده‌اند. در حالی که قبل از اعمال پارامتر هابارد در محاسبات، اربیتال‌های $4f$ نزدیک سطح فرمی و در محدوده اربیتال‌های $5d$ قرار می‌گرفتند. قرار گرفتن اربیتال‌های $4f$ در لایه‌های پایین‌تر نوار ظرفیت بر این نکته دلالت دارد که این دسته از الکترون‌ها در ایجاد ویژگی‌های الکتریکی و گذارهای الکترونی به ترازهای بالاتر نقشی ندارند و این امر می‌تواند ناشی از نیمه پر بودن اربیتال $4f$ گادولیم و پایداری نسبی آن در مقایسه با سایر عناصر این گروه باشد. همان‌گونه که از نمودار چگالی حالت‌ها دیده می‌شود تقارنی در حالت‌های اسپین بالا و اسپین پایین وجود ندارد ضمن آنکه حالت‌های اشغال شده بالا نیز نسبت به حالت‌های اشغال



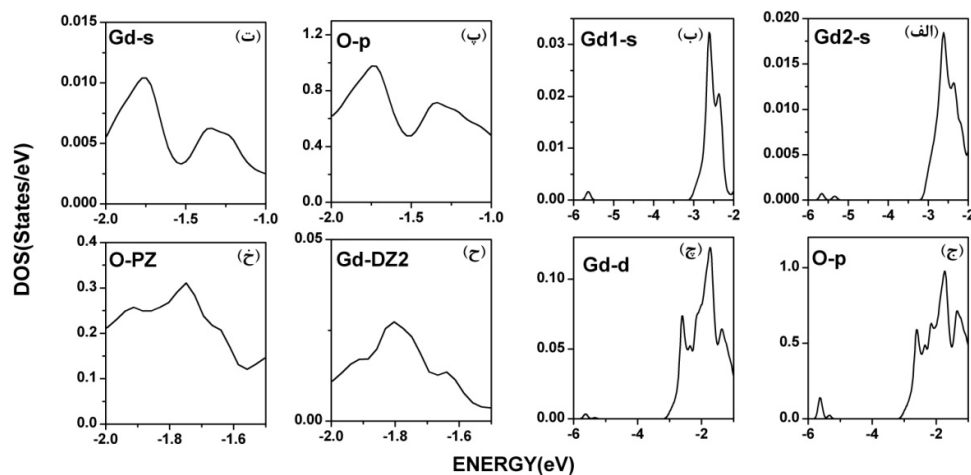
شکل 4 چگالی حالت‌های جزئی Gd_2O_3 برای تقریب GGA+U در حالت اسپین بالا.

شدگی‌های موجود بین اربیتال‌های اتم‌های مختلف را بررسی کرد. با دقت در شکل‌های 5-ج و 5-چ می‌توان رفتار یکسانی را مابین اربیتال‌های Gd-d و O-p در بازه $[-6, -1]$ eV تشخیص داد.

رفتار یکسان دو اربیتال در یک بازه انرژی نشان دهنده هیبرید شدگی آن دو اربیتال می‌باشد [37]. با توجه به نمودارهای چگالی حالت‌ها می‌توان بعضی از هیبرید

اربیتال‌های اتم‌های گادولیم مستقر در جایگاه‌های بلوری Gd1 و Gd2 می‌باشد. به‌عنوان نمونه با دقت در شکل 4 هیبریدشدگی اربیتال‌های f در بازه $[-5, -6]$ eV و p در بازه $[-14, -21]$ eV به‌راحتی قابل تشخیص می‌باشند. همچنین هیبریدشدگی اربیتال‌های s در بازه $[-2, -6]$ eV در شکل 5-الف و 5-ب دیده می‌شود.

همچنین هیبریدشدگی اربیتال‌های DZ2 گادولیم و pZ اکسیژن در شکل‌های 5-ح و 5-خ نشان داده شده‌اند. نمونه دیگر که در شکل 5-پ و 5-ت می‌توان مشاهده کرد مربوط به شباهت رفتاری اربیتال‌های s گادولیم و p اکسیژن می‌باشد. از دیگر هیبرید شدگی‌هایی که می‌توان به آنها اشاره کرد هیبرید شدگی‌های بین



شکل 5: چگالی حالت‌های بعضی از اربیتال‌های اتم‌های Gd و O در بازه‌های بزرگ شده. یکسان بودن رفتار اربیتال‌ها نشان‌دهنده هیبریدشدگی اربیتال‌های مختلف می‌باشد.

ناشی از سهم اربیتال 5p اتم گادولیم در هر دو جایگاه اتمی می‌باشد چگالی حالت‌های الکترونی محاسبه شده پارامغناطیس بودن ترکیب Gd_2O_3 مورد تأیید قرارداد.

مرجع‌ها

- [1] M. Hong, J. Kwo, A.R. Kortan, J.P. Mannaerts, A.M. Sergent, Epitaxial Cubic Gadolinium Oxide as a Dielectric for Gallium Arsenide Passivation, *Science* **283** (1999) 1897-1900.
- [2] G. Adachi, N. Imanaka, The binary rare earth oxides *Chemical reviews* **98** 4 (1998) 1479-1514.
- [3] L. Laversenne, et al. Optimization of spectroscopic properties of Yb 3+-doped

نتیجه‌گیری

جزئیات ویژگی‌های الکترونی ترکیب اکسید گادولیم در فاز مکعبی بر پایه نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصله از بررسی‌های صورت پذیرفته نشان دادند که اندازه پارامتر هابارد اعمال شده به دلیل تصحیح جایگاه اربیتال‌های ترکیب مورد مطالعه مقدار مناسبی داشته است. ضمن آنکه اندازه گرادیان میدان‌های الکترونی محاسبه شده را نیز نسبت به محاسبات دیگران بهبود بخشیده است. مطالعه صورت گرفته بر روی گرادیان میدان‌های الکترونی مشخص کردند که اندازه گرادیان میدان‌های الکترونی

- [13] T.P. Das, E.L. Hahn, *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Suppl. 1 to Solid State Physics*, Academic Press, New York (1958).
- [14] D. Richard et al. Abinitio LSDA and LSDA+ U study of pure and Cd-doped cubic lanthanide sesquioxides, *Physical Review B* **88** 16 (2013) 165206.
- [15] L. Eyring, *The binary rare earth oxides, Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol.3* North Holland, Amsterdam (1979).
- [16] G. Bonnet, M. Lachkar, J.P. Larpin, J.C. Colson, Characterization of thin solid films of rare earth oxides formed by the metallo-organic chemical vapour deposition technique, for high temperature corrosion applications, *Thin Solid Films* **261** (1995) 31-36.
- [17] W. Heitmann, Reactively Evaporated Films of Scandia and Ytria, *Applied optics* **12** (1973) 394-397.
- [18] E. Zych, On the reasons for low luminescence efficiency in combustion-made $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}$, *Optical Materials*, **16** (2001) 445-452.
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn, Density Functional Theory (DFT), *Physical Review B* **136** (1964) 864-871
- [20] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters* **77** (1996) 3865-3868.
- [21] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner, *Physical Review B* **44** (1991) 943-954.
- [22] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyżyk, G.A. Sawatzky, Density functional theory and NiO photoemission spectra, *Physical Review B* **48** (1993) 16929-16934.
- refractory sesquioxides: cubic Y_2O_3 , Lu_2O_3 and monoclinic Gd_2O_3 *Optical materials* **16** 4 (2001) 475-483.
- [4] J. Zarembowitch, J. Gouteron, Raman spectrum of single crystals of monoclinic B type gadolinium sesquioxide, *Journal of Raman Spectroscopy* **9** 4 (1980) 263-265.
- [5] Y. Fujimoto, et al. Evaluation of characterization of rare-earth doped sesquioxides ceramic scintillators, *Optical Materials* **34** 2 (2011) 448-451.
- [6] N.H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck, H.P. Buchkremer, D. Stover, Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells, *Journal of Material Science* **45** (2010) 3109-3135.
- [7] N. Sammes, Y. Du, Intermediate-temperature SOFC Electrolytes, *Fuel Cell Technologies: State and Perspectives NATO Science Series* **202** (2005) 19-34.
- [8] B. Antic, M. Mitric, D. Rodic, Structure properties and magnetic susceptibility of diluted magnetic semiconductor $\text{Y}_2-x\text{Ho}_x\text{O}_3$, *Journal of magnetism and magnetic materials* **145** 3 (1995) 349-356.
- [9] N.N. Greenwood, T.C. Gibb, *Mossbauer Spectroscopy* Chapman & Hall, London, (1971)
- [10] E.N. Kaufmann, R.J. Vianden, The electric field gradient in noncubic metals, *Reviews of Modern Physics* **51** 1 (1979) 161-214.
- [11] H. Frauenfelder, R.M. Steffen, Alpha, Beta and Gamma-Ray Spectroscopy, North Holland field gradients in noncubic metals, *Physical Review Letters* **34** 20 (1975) 1280-1283.
- [12] R.S. Raghavan, E.N. Kaufmann, P. Raghavan, Universal correlation of electronic and ionic field gradients in noncubic metals, *Physical Review Letters* **34** 20 (1975) 1280-1283.

- [32] J. Shitu et al. Electric-field gradients in Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , and Ho_2O_3 measured with perturbed angular correlation spectroscopy, *Physical Review B* **46** 13 (1992) 7987-7993.
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, P.B. Dederichs, First-principles calculation of the electric-field gradient in hcp metals, *Physical Review B* **37** (1988) 2792-2796.
- [34] R. Coehoorn, K.H.J. Bushow, M.W. Dirken, R.C. Thiel, Valence-electron contributions to the electric-field gradient in hcp metals and at Gd nuclei in intermetallic compounds with the ThCr_2Si_2 structure, *Physical Review B* **42** (1990) 4645-4655.
- [35] A.V. Prokofiev, A.I. Shelykh, B.T. Melekh, Periodicity in the band gap variation of Ln_2X_3 (X=O, S, Se) in the lanthanide series, *Journal of alloys and compounds* **242** (1996) 41-44
- [36] R.M. Moon, W.C. Kochler, Magnetic properties of Gd_2O_3 , *Physical Review B* **11** (1975) 1609-1622.
- [37] ا. قاسمی‌خواه، س. جلالی اسدآبادی، خواص الکترونی فلز پادفرمگناطیس UBi_2 به روش تبدیلی دقیق برای الکترون‌های همبسته (EECE)، مجله پژوهش فیزیک ایران **11** 4 (1390) 387-396.
- [37] E Ghasemikhah, S Jalali Asadabadi, Electronic properties of antiferromagnetic UBi_2 metal by exact exchange for correlated electrons method, *Iranian Journal of Physics Research* **11** 4 (1390) 387-396.
- [23] H. Jamnezhad, M. Jafari, Structure of Gd_2O_3 nanoparticles at high temperature, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **408** (2016) 164-167.
- [24] H. Jamnezhad, M. Jafari, Structural, electronic, and optical properties of C-type Gd_2O_3 : a density functional theory investigation. *Journal of Computational Electronics* **16** (2017) 272-279.
- [25] A.B. Shick, A.I. Liechtenstein, W.E. Pickett, Implementation of the LDA+U method using the full-potential linearized augmented plane-wave basis, *Physical Review B* **60** (1999) 10763-10769.
- [26] B.J. Kennedy, M. Avdeev, The Structure of C-type Gd_2O_3 . A Powder Neutron Diffraction Study using Enriched ^{160}Gd , *Australian Journal of Chemistry* **64** (2011) 119-121
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, (2001).
- [28] P. Larson, W.R.L. Lambrecht, A. Chantis, M. van Schilfgaarde, Electronic structure of rare-earth nitrides using the LSDA+U approach: importance of allowing 4f orbitals to break the cubic crystal symmetry, *Physical Review B* **75** (2007) 045114
- [29] F.D. Murnaghan, The Compressibility of Media under Extreme Pressures, *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA* **30** (1944) 244-247.
- [30] M. Weinert, Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods *Journal of Mathematical Physics* **22** (1981) 2433-2439.
- [31] J.D. Cashion, D.B. Prowse, A. Vas, Mossbauer effect study of gadolinium compounds using ^{155}Gd , *Journal of Physics C: Solid State Physics* **6** 16 (1973) 2611-2624.