بسم الله الرحمن الرحیم

فاز فلورایت مکعبی دی اکسید تیتانیوم به روش مونت کارلوی کوانتومی

محدثه عباس نژاد

ایزد شجاعی

مجتبی اعلایی

محمدرضا محمدی زاده

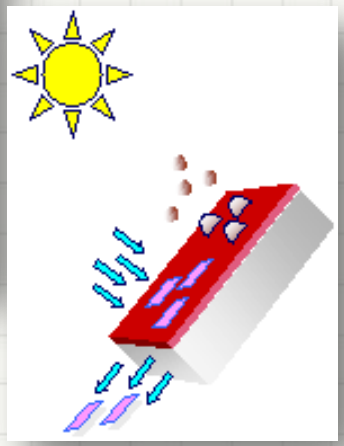
ریو مائزونو

IPM
Institute for Research in
Fundamental Sciences

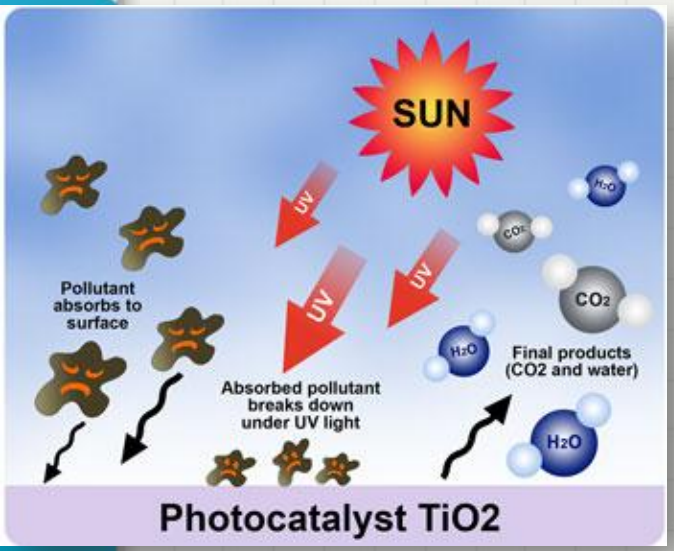
عناوین

- مقدمه
- فاز فلورایت مکعبی
- چالش های موجود
- جزییات محاسبات مونت کارلوی کوانتومی
  - ✓روش مونت کارلوی وردشی
  - ✓روش مونت کارلوی پخشی
  - ✓اعمال اثر اندازه محدود
  - ✓تعیین گام زمانی
- نتایج به دست آمده
- جمع بندی

مقدمه



- دی اکسید تیتانیوم، اکسید فلزی باکاربردهای تجاری گسترده در:
  - ✓صنعت رنگ، صنعت سرامیک، الکترونیک
  - ✓الکتروشیمی و فوتوکاتالیست
  - ✓پوشش های خودتمیزکننده
  - ✓شیشه های ضدمه
  - ✓تصفیه کننده آب
- تولید سالانه جهانی: حدود ۴ میلیون تن



- سازگار با محیط زیست
- غیر سمی
- ازلحاظ گرمایی پایدار

قابل استفاده در محصولات غذایی و آرایشی.

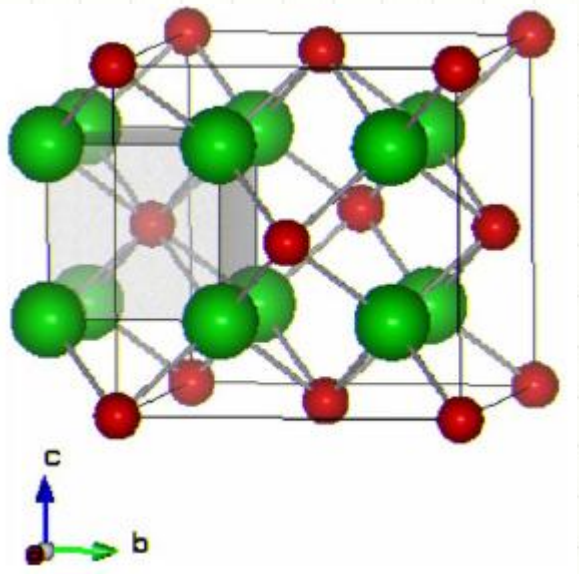
مقدمه

- شکل های بلوری متنوع در شرایط فیزیکی و شیمیایی مختلف.
- اهمیت فازهای فشار بالای دی اکسید تیتانیوم در علوم زمینی.

	روتایل	آناتیس	بروکایت	کولومبایت	بده‌لایت	کاتونایت	فلورایت	پایرایت
شبکه براوه	تتراگونال	تتراگونال مرکز حجمی	اورتورومبیک	اورتورومبیک	مونوکلینیک	اورتورومبیک	مکعبی	مکعبی
گروه فضایی	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	P/bca	P/bcn	$P2_1/c$	P/nma	F/m3m	$Pa\bar{3}$
a (Å)	4.594	3.785	5.456	4.541	6.64	5.163	4.794	4.860
b(Å)	2.958	9.514	9.182	5.493	4.76	2.989	---	---
c (Å)	0.305	0.208	5.143	4.906	4.81	5.966	---	---

فاز فلورایت مکعبی

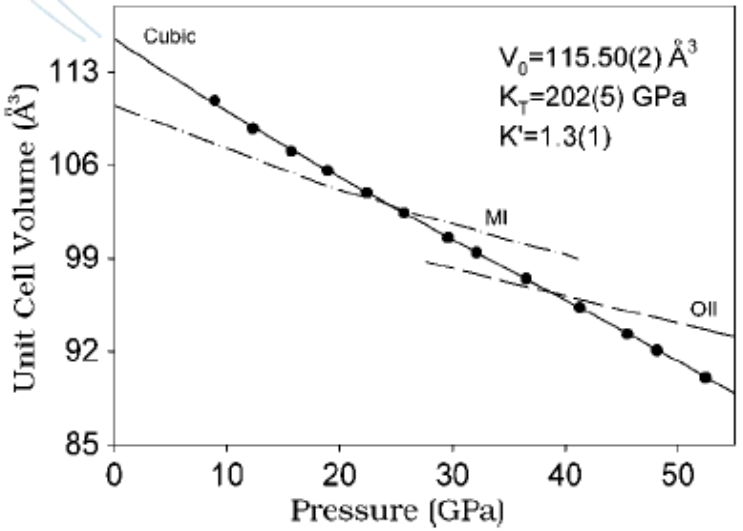
- فاز فلورایت دی‌اکسید تیتانیوم با ساختار CaF_2 و گروه فضایی *Fm3m*
- شبکه مکعبی مرکز حجمی، شامل سه اتم:
  Ti (0, 0, 0) و O (±0.25, ±0.25, ±0.25)
- هر اتم تیتانیوم با ۸ اکسیژن و متقابلاً هر اتم اکسیژن با ۴ اتم تیتانیوم احاطه شده است.



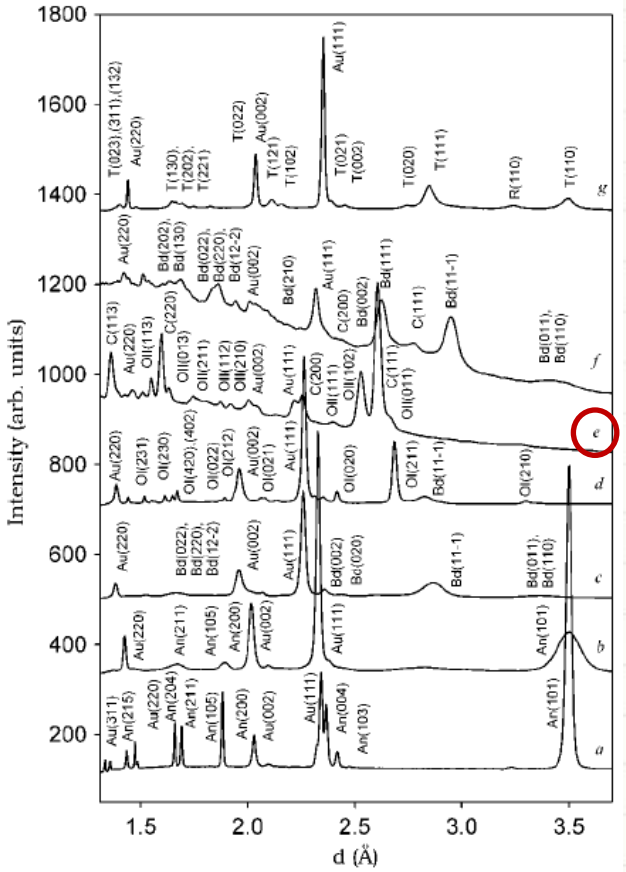
Ti atom
O atom

فاز فلورایت مکعبی

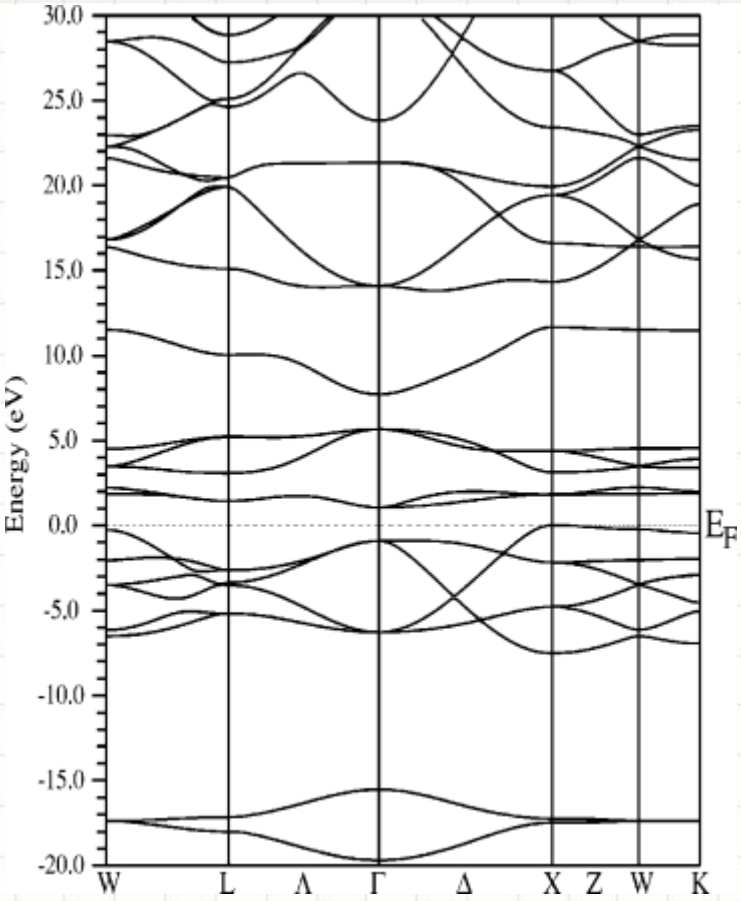
- سنتز فاز مکعبی فلورایت گونه همراه با فاز کاتونایت در فشار ۴۸ GPa و دمای ۱۹۰۰–۲۱۰۰ K توسط گروه ماتسینی .



[†] Mattesini M. et al., Phys. Rev. B **70** (2004) 212101



ویژگی های فاز فلورایت مکعبی



- **نیمه رسانای با گاف نواری کم**
  - ✓نسل آینده سلول های خورشیدی.
- **ثابت دی الکتریک بالا**
  - ✓کاندیدای مناسب در مهندسی میکروالکترونیک

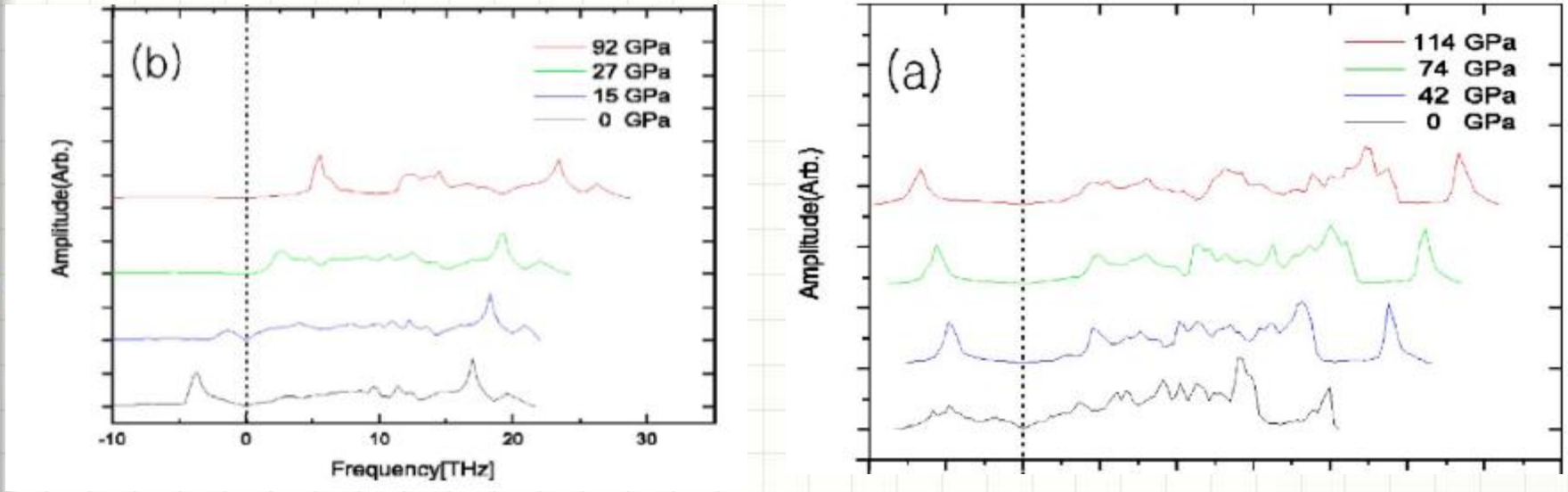
[†] Mattesini M. et al., Phys. Rev. B **70** (2004) 115101

چالش های موجود

- عدم تشخیص دقیق ساختار اصلی فاز مکعبی دی اکسید تیتانیوم: ساختار فلورایت گونه Fm3m دربرابر فاز پایرایت Pa3

[†] Kim D. Y. et al., Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 171903

فلورایت **پایرایت**



- اختلاف نظر بر میزان سختی ماده.(exp: 202 Gpa vs. theory: 395 Gpa)
- معرفی فاز جدید فلورایت تعمیم یافته برای ساختار واقعی دیده شده در آزمایش

راه حل: متوسل شدن به روش های بس ذره ای دقیق

جزییات محاسبات

- انجام محاسبه‌های مونت کارلوی کوانتومی با بسته محاسباتی CASINO.
- استفاده از دو روش متداول مونت کارلوی کوانتومی:

✓مونت کارلوی وردشی

✓مونت کارلوی پخشی

فلوچارت نشان دهنده الگوریتم مونت کارلوی وردشی

تعیین سیستم (برای ψ_T داده شده)
مختصات هسته
عددهای اتمی $\{Z_I\}$
تعداد الکترونها N
مجموعه پایه ها برای اربیتال ها

مشخص کردن تعداد کل گام های متروپلیس، M

اختصاص دادن موقعیت های اولیه برای الکترون های سیستم

حرکت آزمایشی» پیشنهاد موقعیت جدید

محاسبه احتمال پذیرش حرکت آزمایشی

تصمیم مبنی بر اینکه آیا حرکت آزمایشی پذیرفته خواهد شد یا خیر: برگزینی عدد کتره ای η از توزیع یکنواخت در بازه (0,1)، اگر A≥η، حرکت پذیرفته و R=R'.

گردآوری مقادیر چشمداشتی موردعلاقه از جمله گردآوری انرژی موضعی E_L

آیا تعداد گام های متروپلیس
M نمونه برداری شده است؟

بلی

خیر

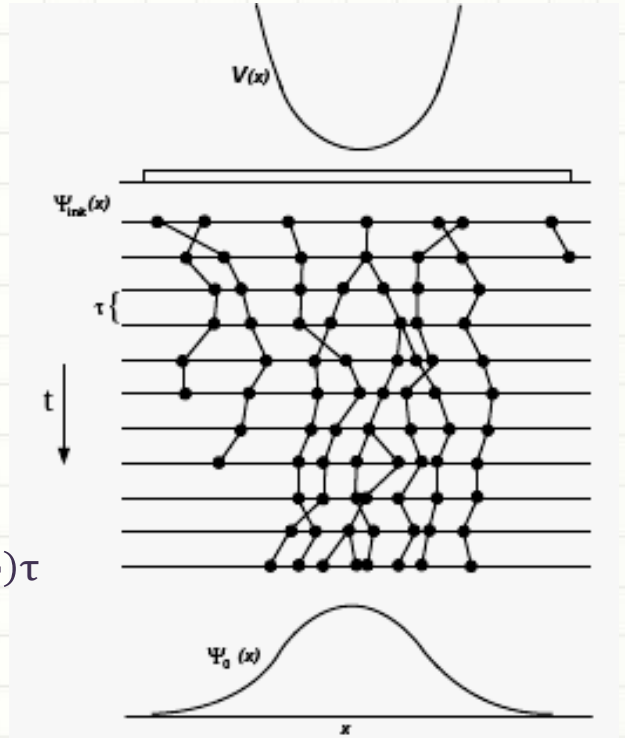
توقف

مونت کارلوی پخشی

$$(\hat{H} - E_T)\Psi(\vec{R}, t) = -\frac{\partial\Psi(\vec{R}, t)}{i\partial t}$$

$$\Psi(\vec{R}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \phi_n(\vec{R}) e^{-i(E_n - E_T)t}$$

$$\left.\begin{array}{l} it \longrightarrow \tau \\ \tau \longrightarrow \infty \end{array}\right\} \Psi(\vec{R}, \tau) = c_0\phi_0 + \sum_{n=1}^{\infty} c_n \phi_n(\vec{R}) e^{-i(E_n - E_T)\tau}$$



$$\Psi(\vec{R}, \tau + \delta\tau) = \int G(\vec{R}, \vec{R}', \delta\tau)\Psi(\vec{R}', \tau)\overrightarrow{dR'}$$

$$\left[\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_R^2 + V\right] \Longrightarrow G(\vec{R}, \vec{R}', \delta\tau) = (2\pi\delta\tau)^{-\frac{3N}{2}} exp\left(-\frac{|\vec{R} - \vec{R}'|^2}{2\delta\tau}\right)$$

$$\times exp\left[-\delta\tau\left(\frac{V(\vec{R}) + V(\vec{R}') - 2E_T}{2}\right)\right]$$

مونت کارلوی پخشی

$$f(\vec{R},\tau)=\Psi(\vec{R},\tau)\phi_T(\vec{R})$$

$$-\frac{1}{2}\nabla_R^2 f(\vec{R},\tau)+\nabla_R\cdot\left[\vec{F}(\vec{R})f(\vec{R},\tau)\right]-\left(E_L(\vec{R})-E_T\right)f(\vec{R},\tau)=-\frac{\partial f(\vec{R},\tau)}{\partial\tau}$$

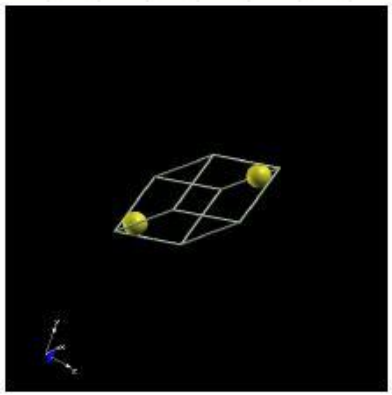
$$\vec{F}(\vec{R})\equiv\boldsymbol{\phi_T^{-1}\nabla_{\vec{R}}\phi_T}$$ **بردار سوقی:**

$$G(\vec{R},\vec{R}',\delta\tau)=(2\pi\delta\tau)^{-\frac{3N}{2}}exp\left[-\left(\frac{\vec{R}'-\vec{R}-\delta\tau\vec{F}(\vec{R})}{2\delta\tau}\right)^2\right]$$
$$\times exp\left[-\delta\tau\left(\frac{E_L(\vec{R})+E_L(\vec{R}')}{2}-E_T\right)\right]$$

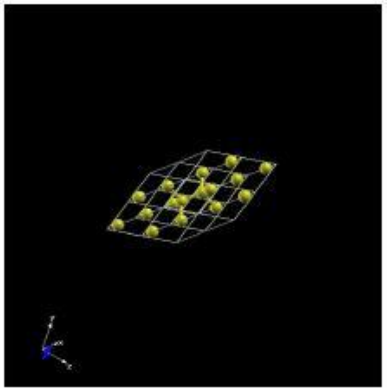
توابع موج آزمایشی

- نوع توابع موج آزمایشی: اسلیتر-جسترو.
- ساخت تابع موج اسلیتر (اربیتال های تک الکترونی) با روش نظریه تابعی چگالی در تقریب گرادیان تعمیم یافته با تابعی همبستگی-تبادلی PBE.
- استفاده از شبه پتانسیل بار پایسته معرف برهمکنش الکترون های والانس با هسته یونی.
- به کارگیری فاکتور جسترو جهت نمایش همبستگی بین الکترون ها.
- کمینه پارامترهای آزاد در فاکتور جسترو با روش کمینه کردن واریانس انرژی
- انجام محاسبات تابعی چگالی با مش بندی نقاط k منخورست-پک ۳×۳×۳ === شبیه سازی مونت کارلوی کوانتومی با ابرسلول شامل ۳×۳×۳ یاخته واحد (۶۴۸ الکترون).
- محاسبه اربیتال ها در بردار موج L ناحیه بریلوئن سلول شبیه سازی.
- تبدیل اربیتال ها به توابع جایگزیده Blip: تسریع در امر محاسبات

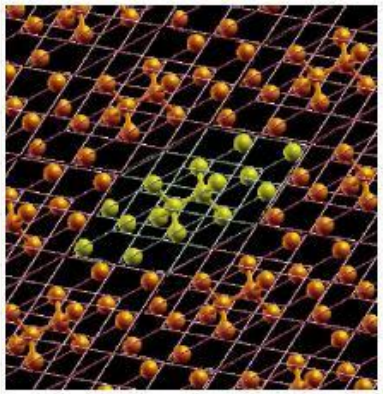
حذف بایاس اندازه محدود



الف: یاخته واحد دو اتمی



ب: ابرسلول ۲×۲×۲



ج: آرایه متناوبی از ابرسلول های ۲×۲×۲

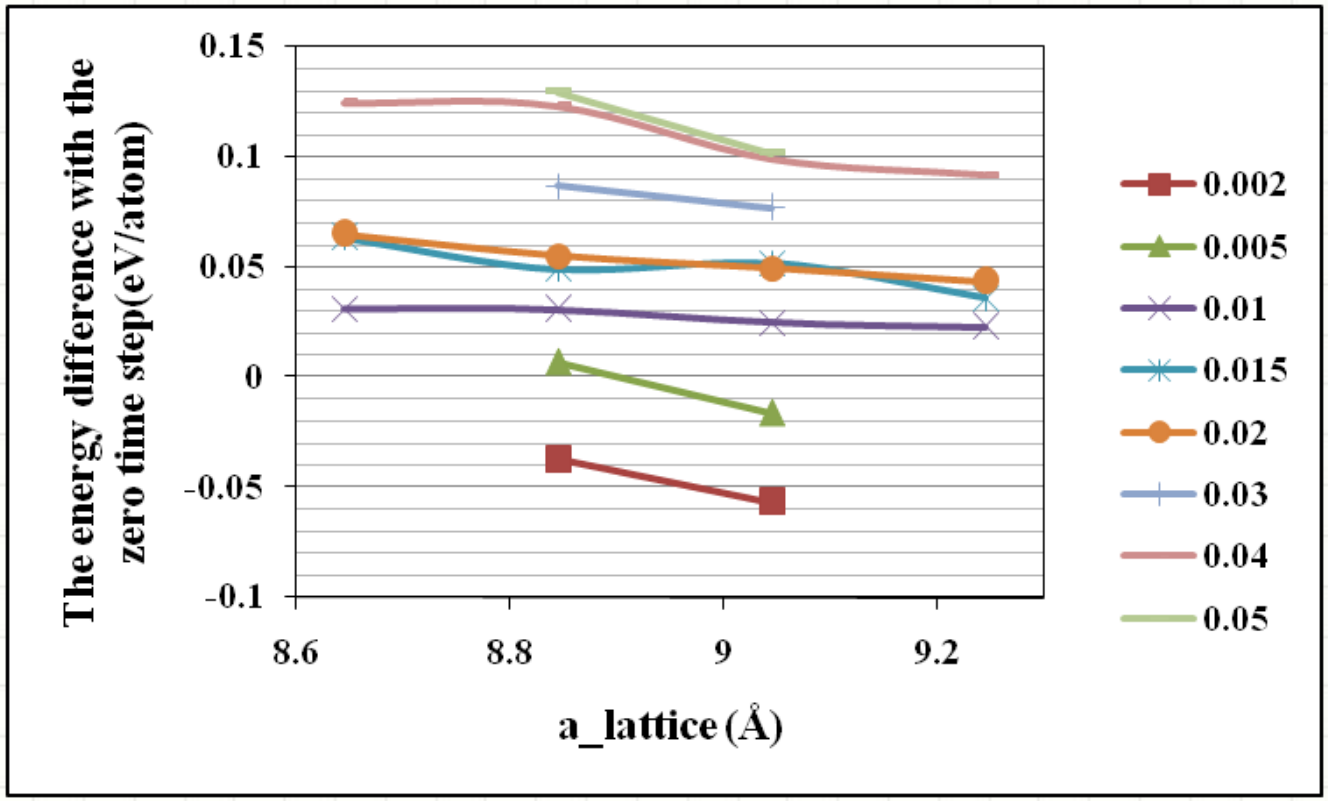
- خطاهای اندازه محدود ناشی از جایگزینی سیستم نامحدود با سیستم محدود

راه کارها:

- روش KZK: مستقل از محاسبات مونت کارلوی کوانتومی و مستقیماً از محاسبات نظریه تابعی چگالی به دست می آید. $E_{QMC,\infty} \approx E_{QMC,N} + (E_{DFT,\infty} - E_{DFT,N})$
- روش MPC: جایگزینی برهمکنش اوالد با برهمکنش مدل تناوب کولنی
- روش CCMH: نوشتن انرژی پتانسیل به صورت حاصل جمع فاکتور ساختار استاتیک، S(k)

گام زمانی در محاسبات مونت کارلوی پخشی

- اعتبار دقیق تابع گرین مونت کارلوی پخشی گره ثابت در حد گام های زمانی صفر.

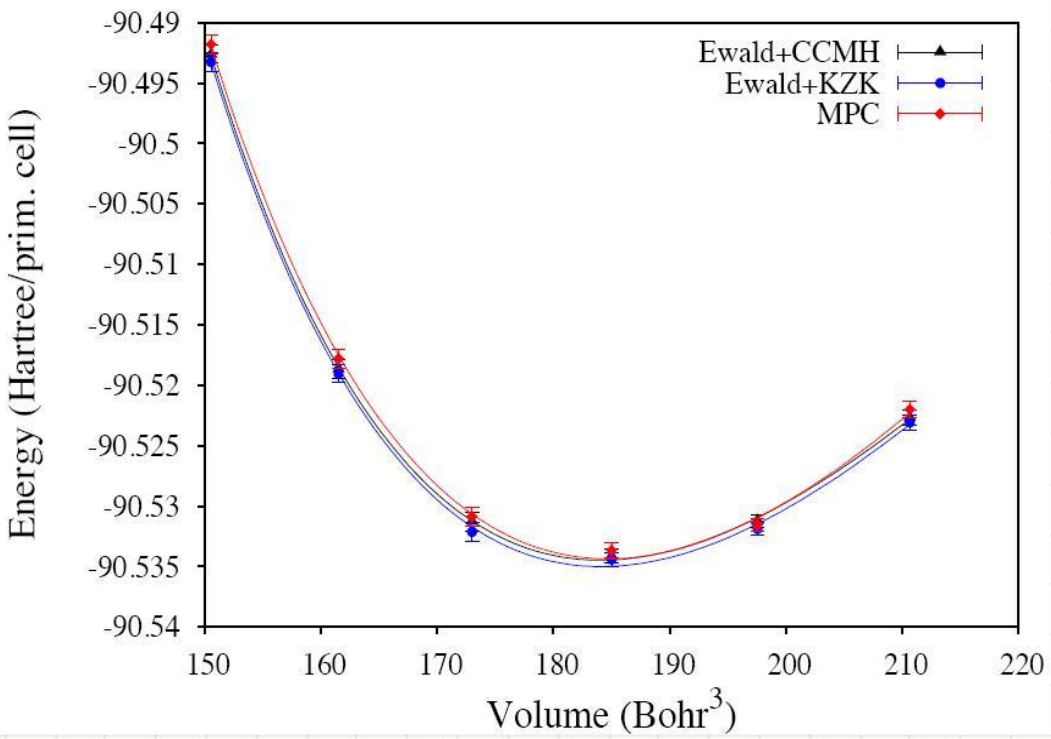


گام زمانی انتخابی: 0.01 a.u.

تعداد حالات هدف: ۶۴۰

حداقل گام جمع‌آوری: ۶۰۰۰

محاسبه معادله حالت



داده های انرژی مونت کارلوی پخشی به دست آمده شامل تصحیحات CCMH و KZK فاز فلورایت مکعبی که به معادله حالت بیرچ- مورناگان مرتبه سوم برازش داده شده است.

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{16} V_0 B_0 \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} - 1 \right]^3 B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} \right] \right\}$$

E_0 کمینه انرژی، V_0 حجم تعادلی، B_0 مدول کپه‌ای فشار صفر، و B_0' مشتق مدول کپه ای نسبت به فشار

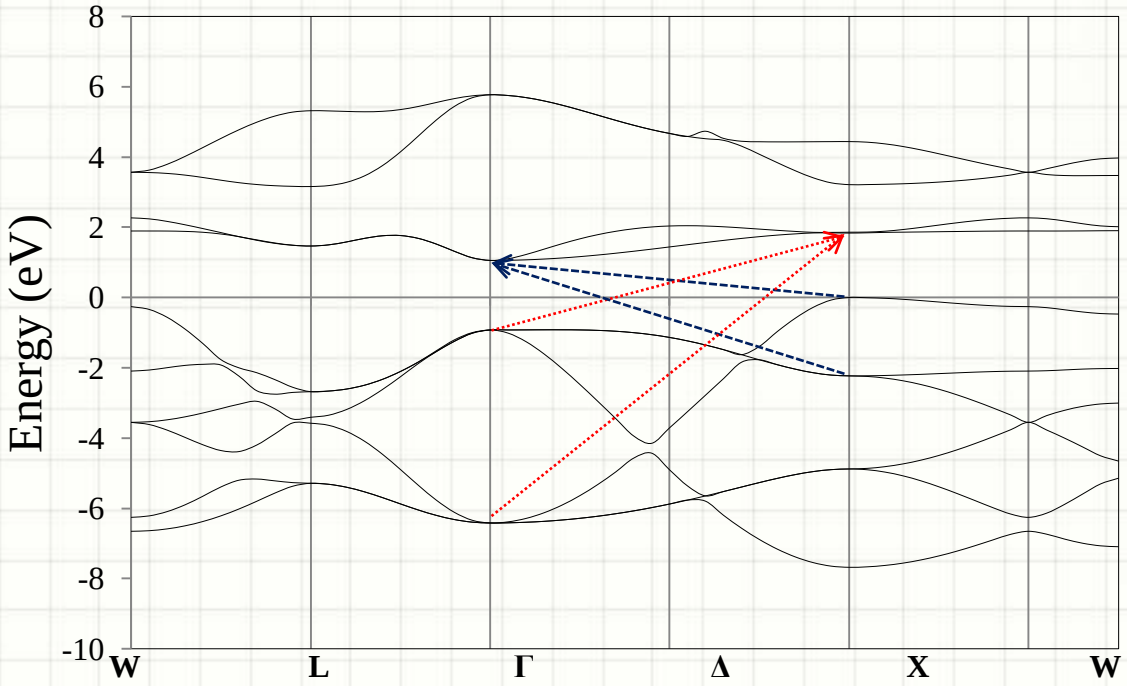
پارامتر شبکه، حجم، مدول کپه‌ای، و مشتق اول آن برای فاز فلورایت مکعبی.

Method		a(Å)	B_0 (GPa)	B_0'	V_0 (Å^3)
This work	LDA-USPP	4.734	286	3.99	106.35
	PBE-USPP	4.829	225	4.45	112.58
	PBE-NCPP	4.836	249	4.24	113.09
	PBE-WIEN2k	4.840	250	4.33	113.30
	DMC (corrected Ewald)	4.778 4.789	249(6) 266(8)	6.3(6) 4.0(fixed)	109.1(2) 109.8(2)
LDA (Ref. [15])		4.72	---	---	105.16
BSTATE-GGA (Ref. [12])		4.822	272	4.68	---
BSTATE-LDA (Ref. [12])		4.729	324	4.68	---
GGA (Ref. [11])		---	395(4)	1.75(5)	112.75(6)
GGA (Ref. [13])		---	277	4.07	112.70
Exp. (Ref. [9])		4.870	202(5)	1.3(1)	115.50(2)

روش الکترون‌های ارتقایافته

- ارتقای تک الکترون از یک حالت در نوار والانس به حالت دیگری در نوار هدایت

$$E_{gap} = E_N^{Excited} - E_N$$



ساختار نواری الکترونی فاز فلورایت مکعبی شامل نقاط Γ و X. تمامی برانگیختگی‌های ممکن از بالاترین نوار والانس به پایین‌ترین نوار هدایت نشان داده شده است. برانگیختگی‌های از نقطه Γ با رنگ قرمز و از نقطه X با رنگ آبی نمایش داده شده است.

گاف نواری به دست آمده به همراه انرژی های برانگیختگی در بردارهای موج X و Γ در تابعی های تبادلی-همبستگی مختلف و روش مونت کارلوی کوانتومی فاز فلورایت مکعبی.

Exciton	This work (in unit of eV)					GW (Ref. [43]) (eV)
	DMC (Ewald)	LDA-USPP	PBE-USPP	PBE-NCPP	PBE-WIEN2k	
$X_{2'v}$-->Γ_{12c}	2.90	1.05	1.11	1.22	1.13	2.369
X_{5v}-->Γ_{12c}	5.21	3.29	3.17	3.23	3.17	4.932
Γ_{15v}-->X_{2c}	4.76	2.76	2.65	2.63	2.64	3.994
$\Gamma_{25'v}$-->X_{2c}	10.76	8.27	7.67	7.62	7.63	9.921
Γ_{15v}-->Γ_{12c}	4.10	1.98	1.97	2.06	1.98	3.602
$\Gamma_{25'v}$-->Γ_{15v}	6.01	5.49	5.02	4.98	4.99	5.927
X_{5v}-->$X_{2'v}$	2.31	2.23	2.06	2.02	2.04	2.563

- انجام محاسبات مونت کارلوی کوانتومی با ابرسلول های شامل ۲×۲×۲ یاخته واحد (۱۹۲ الکترون).

محاسبه فرکانس مادون قرمز

- به کارگیری روش فونون یخ زده
- اعمال جابه جایی های کوچک در جهت [۱, ۱, ۱] به اتم های تیتانیوم و اکسیژن در خلاف جهت یکدیگر با فرض ساکن بودن مرکز جرم یاخته واحد:

  $u_{Ti} / u_O = 2 M_O / M_{Ti}$ ؛ M جرم

- انجام محاسبات مونت کارلوی کوانتومی با ابرسلول های شامل ۳×۳×۳ یاخته واحد (۶۴۸ الکترون).

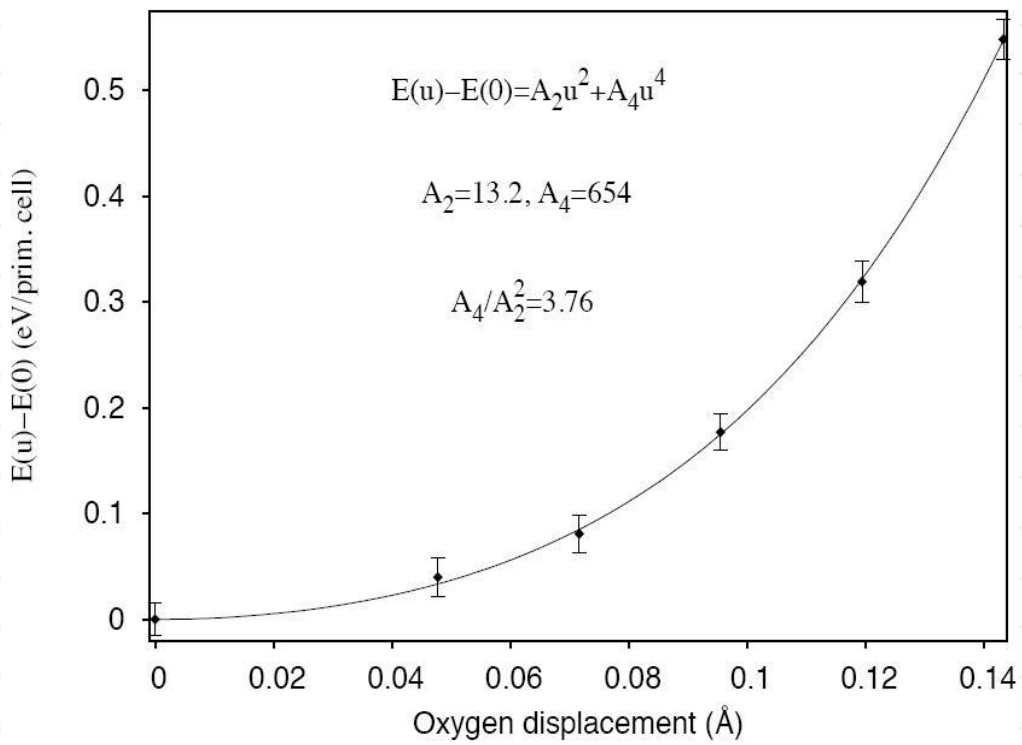
محاسبه فرکانس مادون قرمز

- برازش انرژی پخشی محاسبه‌شده با اعمال تصحیح‌های مربوط به اثر اندازه محدود با چندجمله‌ای:

$$\Delta E(u) = A_2 u^2 + A_4 u^4$$

- محاسبه فرکانس هارمونیک از بخش هارمونیک $\Delta E(u)$

$$E_d = E_g + \frac{1}{2}\omega_H^2 \sum_{ij} M_i x_{ij}^2$$



محاسبه فرکانس مادون قرمز

- مقدار نسبتاً بالای سهم غیرهارمونیک فرکانس فونونی

- محاسبه تقریب بهتری از فرکانس فونونی با روش هارمونیک خود سازگار.

$$\omega_H = \left(\frac{(A_2 + 3A_4\langle u^2\rangle)}{M}\right), \qquad \langle u^2\rangle = \frac{\hbar}{2M\omega_H}$$

- مقدار افزایش ۷٪ فرکانس فونونی ناشی از اعمال این تصحیح.

فرکانس مادون قرمز فاز فلورایت مکعبی به دو روش پاسخ خطی و ابرسلول در نظریه تابعی چگالی و مونت کارلوی کوانتومی.

Method			Harmonic IR frequency (cm^{-1})	
			DFPT	Frozen Phonon
This work	LDA USPP		109.6	119(1)
	PBE USPP		i71.5	i36(3)
	PBE NCPP		i73.5	i84(3)
	Supercell method, FP-LAPW		---	117.6
	DMC (corrected Ewald)	Harmonic IR freq.	---	212(4)
		SCH corrected		226(5)
LDA (Ref. [15])			176.5	---

جمع بندی

- محاسبه معادله حالت فاز فلورایت مکعبی با روش دقیق‌تر و معتبرتر مونت کارلوی کوانتومی.
  - ✓ مدول کپه‌ای محاسبه‌شده بزرگ و قابل قیاس با دیگر فازهای دی‌اکسید تیتانیوم است اگرچه، این مقدار در حدّ الماس نیست.
- محاسبه انرژی گاف نواری به روش مونت کارلوی پخشی
  - ✓ تصحیح شده گاف نواری محاسبه‌شده با رهیافت نظریه تابعی چگالی است، بااین‌وجود از مقدار مربوط به تقریب GW بزرگ‌تر است.
- محاسبه فرکانس فونونی مادون قرمز با روش فونون یخ زده با محاسبه دقیق‌تر انرژی با رهیافت مونت کارلوی پخشی.
  - ✓ مقدار محاسبه‌شده معرف اثرات غیرهارمونیک نسبتاً بزرگ است. با استفاده از این اثرات، می‌توانیم پایداری این فاز را با دقت بیشتری دنبال کنیم.

The results are submitted to the Applied Physics Letter!

ThanQ!
WallpapersMania
www.ghutmil.com