

Theoretical calculation of band structure of LiBC superconductor

H. Salehi¹
A. Kargarzadeh²

Received: 2012.7.4

Accepted: 2013.7.4

Abstract

In this paper, the band structure of LiBC are calculated and studied. The calculations were performed using a Full Potential Linearized Augmented Plane wave (FP-LAPW) method in the framework of density functional theory (DFT). Due to band structure, it is clear that there is a 1.5 eV gap in $k \rightarrow \Gamma$ direction which is the reason of the insulating behavior of the compound. Studying the partial density of states of LiBC also asserts that the atoms, to some extent, have identical role in the properties of the compound. The electronic density of states indicates that since the bonds in LiBC are covalent, there is no conduction electron. The calculation of band structure including spin shows that spin does not affect the electronic properties but may affect its magnetic properties because spin is a magnetic property. The results are in a good agreement with experiments results.

Keyword: Superconductivity, LiBC, Density functional theory, Band structure, Density of state.

¹ Assistant Professor, Shahid Chamran University, Ahwaz, salehi_h@scu.ac.ir

² M. Sc. Student, Shahid Chamran University, Ahwaz

مجله فیزیک کاربردی دانشگاه الزهراء (س)

شماره ۲، پاییز و زمستان ۱۳۹۲

محاسبه نظری ساختار نوارهای انرژی ترکیب LiBC

حمدا... صالحی^۱
عزیز کارگرزاده^۲

تاریخ دریافت: ۹۱/۴/۱۳

تاریخ تصویب: ۹۲/۴/۱۳

چکیده

در این مقاله ساختار نوارهای انرژی LiBC با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با نرم افزار Wien2k مورد مطالعه قرار گرفته است. برای محاسبه پتانسیل تبدلی-همبستگی از تقریب های مختلف استفاده شده است. نتایج نشان می دهد که LiBC یک گاف انرژی در راستای $\Gamma \rightarrow K$ به اندازه $1/5 eV$ وجود دارد که ناشی از رفتار نارسانای ترکیب است. هم چنین چگالی حالت های جزئی ترکیب LiBC بیانگر این است که اتم های آن تقریباً نقش های مساوی در تعیین خواص ترکیب دارند. محاسبه ساختار

^۱ استاد گروه فیزیک، دانشگاه شهید چمران، اهواز؛ salehi_h@scu.ac.ir

^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد فیزیک، دانشگاه شهید چمران، اهواز

نوار شامل اسپین نشان می دهد که اسپین در بررسی ویژگی های الکترونیک تأثیری ندارد، اما ممکن است بر خواص مغناطیسی اثر بخش باشد. نتایج به دست آمده سازگاری خوبی با نتایج تجربی دارد.

واژه های کلیدی: ابررسانائی *LiBC*، نظریه تابعی چگالی، نوار انرژی، چگالی حالت، چگالی الکترونی.

۱. مقدمه

ترکیب *D LiBC* یک ابررسانا با دمای گذار حدود ۲ تا ۱۰۰ k است [۱] و ساختاری بلورین با فاز هگزاگونال دارد. *LiBC* با توجه به ساختار و خواص الکترومغناطیسی خود کاربردهای فراوانی در امور پزشکی و صنعت دارد. *LiBC* را اولین بار *wörle* و همکارانش ساخت و بعضی از خواص فیزیکی و شیمیایی آن را مورد بررسی قرار داد [2] بهاراتی، هلینکا، ساپتل، پرونیم و... جنبه های مختلف ترکیب *LiBC* را مورد تحقیق قرار داده اند [۳-۶].

LiBC ساختاری مشابه MgB_2 و از نوع ALB_2 با گروه فضایی *P63/mmc* دارد [۷]. در این ترکیب اتم های کربن-بور و لیتیم مانند اتم های کربن در گرافیت، پیوندهایی با هیبریدشدگی قوی دارند و صفحات گرافیت مانندی را تشکیل می دهند. به همین دلیل، این ساختار بعضی مواقع در رده ساختارهای مرتبط با کربن قرار دارد. اتم های لیتیم با اتم های کربن-بور در لایه های متناوب و متفاوت قرار دارند T به گونه ای که لایه های بلور از یکدیگر به وسیله لایه های تنگ پکیده شش گوش از یکدیگر جدا می شوند [۷]. با توجه به مطالعات انجام شده روی ساختار و خواص مغناطیسی *LiBC*، می توان گفت که این ترکیب توانایی ابررسانا شدن را دارد و می تواند در صنعت و پزشکی کاربردهای فراوانی داشته باشد.

۲. روش محاسبات

محاسبات با استفاده از روش $FP-LAPW$ در چارچوب نظریه تابعی چگالی با تقریب‌های مختلف و نرم‌افزار $Wien2k$ انجام گرفته است [۹]. در این کار برای محاسبه پتانسیل تبادل-همبستگی و مقایسه میزان تأثیر این تقریب‌ها بر خواص ساختاری و الکترونی از تقریب‌های $GGA91$, LDA و $GGA96$ استفاده شده است. ثابت‌های شبکه که به صورت تجربی اندازه‌گیری شده‌اند برابر با $a = b = 5/22 \text{ au}$ و $c = 13/38 \text{ au}$ است که در محاسبات به کار رفته‌اند [۱۰]. این پارامترهای انتخابی برابر ثابت‌های شبکه تعادلی می‌باشند. شعاع کره مافین-تین اتم‌های لیتیم، بور و کربن برابر با $R_{MT}(Li) = 2 \text{ au}$ ، $R_{MT}(B) = 1,5$ و $R_{MT}(C) = 1,30 \text{ au}$ انتخاب شده است. همگرایی بر مبنای بار قرار داده شد که ابعاد 825 موج تخت در 7 چرخه و با اختلاف بار $0/0000127$ به این همگرایی رسیدیم. تعداد نقاط در نظر گرفته شده 300 نقطه بود که به ازای آن یک شبکه $(k\text{-mesh}) 9 \times 9 \times 3$ ایجاد شد. پارامتر همگرایی، RK_{max} را 7 انتخاب کردیم که این پارامتر تعداد پایه‌ها را در محاسبات کنترل می‌کند.

۳. نتایج

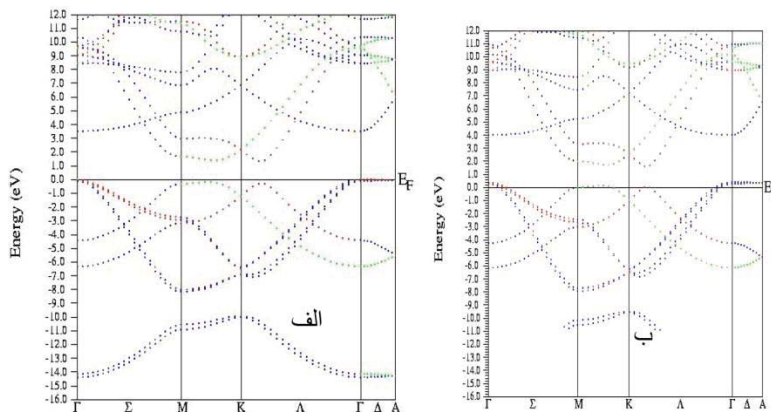
۳-۱. ساختار نوارهای انرژی $LiBC$

با محاسبه ساختار نوارهای انرژی هر ماده می‌توان به خواص آن ماده پی برد. منحنی انرژی بر حسب بردار موج الکترونی بدون در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین-مدار در راستاهای تقارنی برای ترکیب $LiBC$ در شکل (۱) نشان داده شده است. در این شکل انرژی فرمی در مبدأ مختصات قرار دارد و مقیاس انرژی بر حسب الکترون ولت می‌باشد. همانطور که از شکل (۱) پیداست ترازهای انرژی، سطح فرمی را قطع نکرده‌اند. این نشان دهنده آن است که ترکیب $LiBC$ یک عایق با پهنای گاف $1/5 \text{ eV}$ در راستای $K \rightarrow \Lambda$ است. ترکیب $LiBC$ رسانندگی خیلی ضعیفی دارد و می‌تواند با افزایش فشار و دما خاصیت نیم‌رسانایی داشته باشد. نکته مهم دیگر القای الکترومغناطیسی بین لایه‌های لیتیم و بور-کربن همگراگونال است. ترکیب $LiBC$ از انباشته شدن متناوب دو لایه لیتیم و بور-کربن

تشکیل شده است. لایه لیتیم مثبت و لایه بور-کربن منفی است. بنابراین بین لایه‌ها القای الکتروستاتیکی ایجاد می‌شود. چگالی الکترون‌های هر لایه باعث افزایش فشار بر صفحه (XY) و در نتیجه انتقال بارها بین لایه‌ها و پراکندگی آن‌ها می‌شود. بنابراین در جهت محورهای X-Y القای الکتروستاتیکی جاذب بین لایه‌های لیتیم و بور-کربن ایجاد می‌شود و یک نیروی انقباضی در جهت محور Z ایجاد می‌کند. در جدول (۱) محاسبه گاف نوارهای انرژی در این کار با روش‌های نظری و تجربی دیگران مقایسه شده است. آنچه در این جدول مشهود است این است که محاسبات با تقریب *GGA96* به نتایج دیگران نزدیک‌تر است و همچنین هر دو تقریب *LDA* و *GGA96* در راستای $\Gamma \rightarrow K$ گاف انرژی دارند که با توجه به شکل (۱) و جدول (۱) مشاهده می‌کنیم گاف انرژی در تقریب *GGA96* بزرگ‌تر از گاف انرژی در تقریب *LDA* است. نوارهای انرژی *LDA* در راستای $A \rightarrow \Gamma$ سطح فرمی را قطع می‌کنند و رسانندگی کمی را نشان می‌دهند ولی نوارهای انرژی تقریب *GGA96* سطح فرمی را قطع نمی‌کنند و رسانندگی را نشان نمی‌دهند.

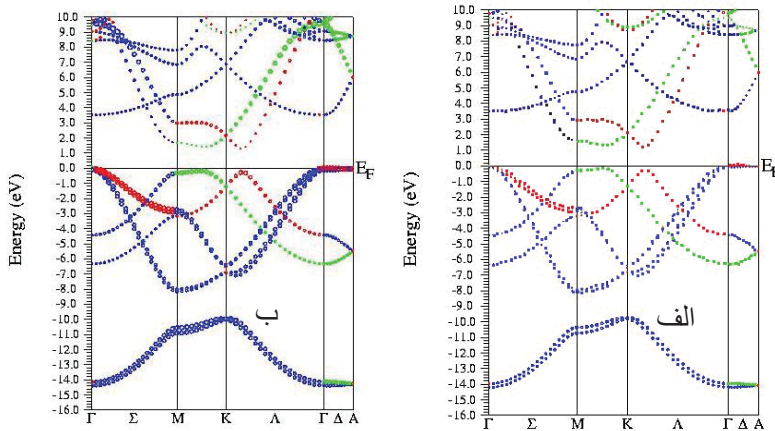
جدول ۱: محاسبه گاف نوارهای انرژی در این کار و مقایسه با دیگران.

نوع گاف	FP-LAPW GGA96	FP-LAPW GGA96 + sp	FP-LAPW LDA	FP-LAPW LSDA	روش نظری [۸]	روش تجربی [۳]
Γ	۱/۵ eV	۱/۵ eV	eV ۱/۲	eV ۱/۲	eV ۱/۴	eV ۱/۵۹
$K \rightarrow A$	گاف غیر مستقیم	گاف غیر مستقیم	گاف غیر مستقیم	گاف غیر مستقیم	گاف غیر مستقیم	گاف غیر مستقیم
درصد اختلاف با نتایج تجربی	۶	۶	۳۲	۳۲	۱۳/۵	-



شکل ۱: الف: نوارهای انرژی ترکیب *LiBC* در تقریب *GGA96* ب: در تقریب *LDA*. مقیاس انرژی بر حسب *eV* است.

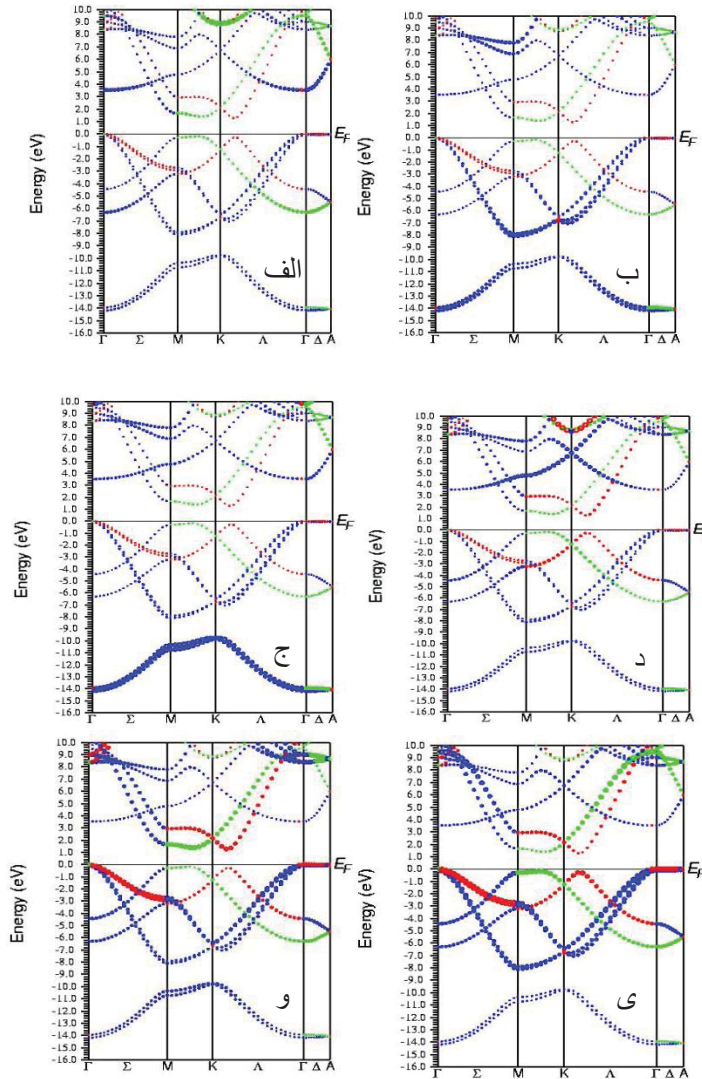
اکنون به بررسی نقش اتم‌های لیتیم و کربن و بور در ترکیب *LiBC* می‌پردازیم. اتم لیتیم دارای سه الکترون با آرایش اتمی $1s^2 2s^1$ می‌باشد که $1s^2$ ، دو الکترون مغزی اتم لیتیم را تشکیل می‌دهد و الکترون $2s^1$ به صورت پیوند کووالانسی در لایه بور- کربن قرار می‌گیرد، پس می‌توان نتیجه گرفت اتم لیتیم در ترکیب *LiBC* کاملاً یونیزه است و الکترون‌های خود را به لایه‌های بور- کربن می‌دهد. اتم بور با آرایش اتمی $1s^2, 2s^2, 2p^1$ و اتم کربن با آرایش $1s^2, 2s^2, 2p^1$ در لایه بور- کربن قرار دارند و با پیوندهای کووالانسی δ ترکیب می‌شوند. هرچند این لایه‌ها منفی هستند ولی به علت مقید بودن الکترون‌ها به هسته‌ها و قرار گرفتن آن‌ها در زیر تراز انرژی فرمی، ترکیب در حالت کلی نارسا است. در مرحله بعدی ساختار نوارهای انرژی را با در نظر گرفتن اسپین در محاسبات بررسی می‌کنیم. محاسبات بر مبنای دو تقریب *LSDA* و *GGA96* با اسپین بالا و پایین صورت گرفت که در شکل (۲) نشان داده شده است. مقایسه شکل (۲) با شکل (۱) نشان می‌دهد که برهم کنش اسپین- مدار در رسانندگی ترکیب *LiBC* تأثیر ندارد که این موضوع را می‌توان با مقایسه شکل‌های (۱) و (۲) مشاهده نمود. هم‌چنین اسپین در ساختار الکترونی از جمله حجم تعادلی و مدول حجمی اسپین نقش خاصی ندارند.



شکل ۲: الف: نوارهای انرژی با اسپین بالا ب: نوارهای انرژی با اسپین پایین در تقریب $GGA96$.

برای این که میزان مشارکت ارییتال‌های مختلف در نوارهای ظرفیت و رسانش را بررسی کنیم، ساختار نوارهای انرژی حالت‌های مختلف (مشارکت ارییتال‌های مختلف) در شکل (۳) رسم شده است. در این شکل‌ها واضح است که مشارکت ارییتال s اتم لیتیم در بالای سطح فرمی در محدوده $3 eV$ تا $4 eV$ نوار رسانش می‌باشد (شکل ۳ الف) و مشارکت عمده ارییتال s اتم بور در بازه $6 eV$ تا $13 eV$ در زیر سطح فرمی و در ته نوار ظرفیت مشاهده می‌شود (شکل ۳ ب). مشارکت ارییتال s اتم کربن هم در ته نوار ظرفیت و در محدوده $10 eV$ تا $13 eV$ مشاهده می‌شود که وابستگی این ارییتال را به هسته کربن نشان می‌دهد (شکل ۳ ج). هم‌چنین کل مشارکت ارییتال p اتم لیتیم در محدوده $3/5 eV$ تا $7 eV$ و در بالای نوار رسانش (شکل ۳ د) و مشارکت ارییتال p اتم بور در محدوده $8 eV$ تا $10 eV$ بالای رسانش و زیر تراز فرمی در محدوده صفر تا $4 eV$ و بالای نوار ظرفیت مشاهده می‌شود (شکل ۳ و)، عمده مشارکت ارییتال p اتم کربن زیر سطح فرمی در محدوده صفر تا $8 eV$ در بالای نوار ظرفیت است (شکل ۳ ی). با توجه به وجود گاف انرژی $1/5 eV$ ، ارییتال‌ها نمی‌توانند تراز فرمی را قطع و رسانندگی ایجاد کنند. بنابراین مشارکت عمده در نوار رسانش مربوط به ارییتال‌های s اتم لیتیم و اتم بور و

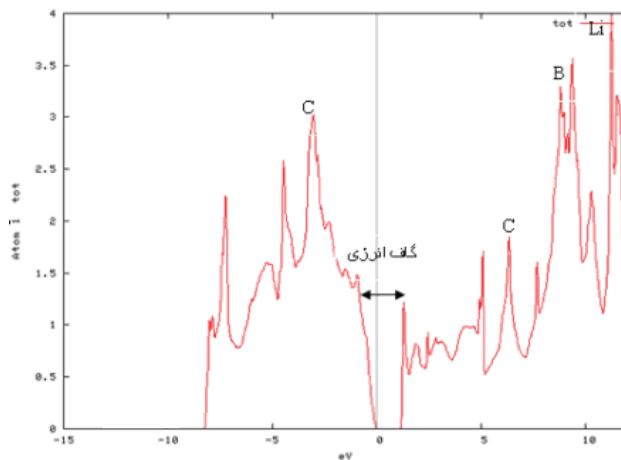
اربیتهای p آن‌ها می‌باشد هم‌چنین چگالی حالت‌های جزئی هم تأییدی بر این موضوع می‌باشد.



شکل ۳: الف: نوارهای انرژی مربوط به اربیتال s اتم لیتیم ب: نوارهای انرژی مربوط به اربیتال s اتم بور ج: نوارهای انرژی مربوط به اربیتال s اتم کربن د: نوارهای انرژی مربوط به اربیتال p اتم لیتیم و: نوارهای انرژی مربوط به اربیتال p بور ی: نوارهای انرژی مربوط به اربیتال p اتم کربن

۲-۳. چگالی حالت‌های انرژی

توزیع الکترون در طیف انرژی به وسیله چگالی حالت‌ها توصیف می‌شود. نمودار چگالی حالت‌های $LiBC$ بر حسب انرژی در گستره 15 eV تا 2 eV در شکل (۴) رسم شده است. در نمودار چگالی حالت‌ها، مقیاس انرژی صفر نشان دهنده مکان تراز فرمی است که با خط عمود نشان داده شده است. با توجه به شکل (۴) مشاهده می‌شود. ماکزیمم چگالی حالت‌های انرژی در محدوده 8 eV تا 12 eV گسترده شده‌اند. چگالی حالت‌ها در سطح فرمی $N(E_f)$ صفر است. با توجه به نمودار، چگالی حالت‌های اتم لیتیم، بور و کربن، اتمی که بیشترین سهم را در چگالی کل ترکیب $LiBC$ دارد در شکل (۴) مشخص شده است. طبق این شکل مشخص است که مشارکت عمده کربن در بالای نوار ظرفیت و ته نوار رسانش است در حالی که بور و لیتیم مشارکت عمده‌ای در بالای نوار رسانش دارند که این موضوع هم در شکل (۳) مشاهده گردید.

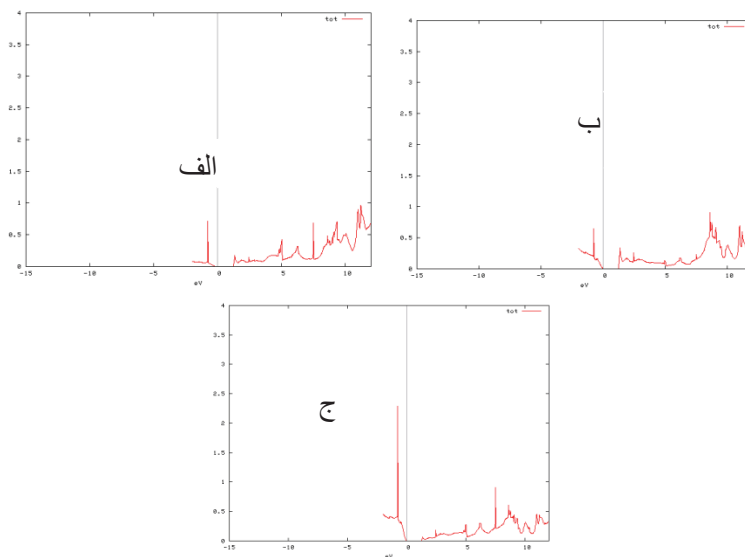


شکل ۴: نمودار چگالی حالت‌های کل ترکیب $LiBC$.

چگالی حالت‌های جزئی مربوط به اتم‌های لیتیم، بور و کربن در شکل (۵) رسم شده است. با توجه به شکل‌ها می‌توان مشاهده کرد که مشارکت عمده اتم لیتیم در بالای نوار رسانش در محدوده 10 eV تا 12 eV است و مشارکت عمده اتم بور در بالای نوار رسانش



در محدوده ۸ تا 10 eV می باشد. مشارکت عمده اتم کربن در بالای نوار ظرفیت در محدوده -7 eV تا -4 eV و ته نوار رسانش در محدوده 6 eV تا 8 eV است.

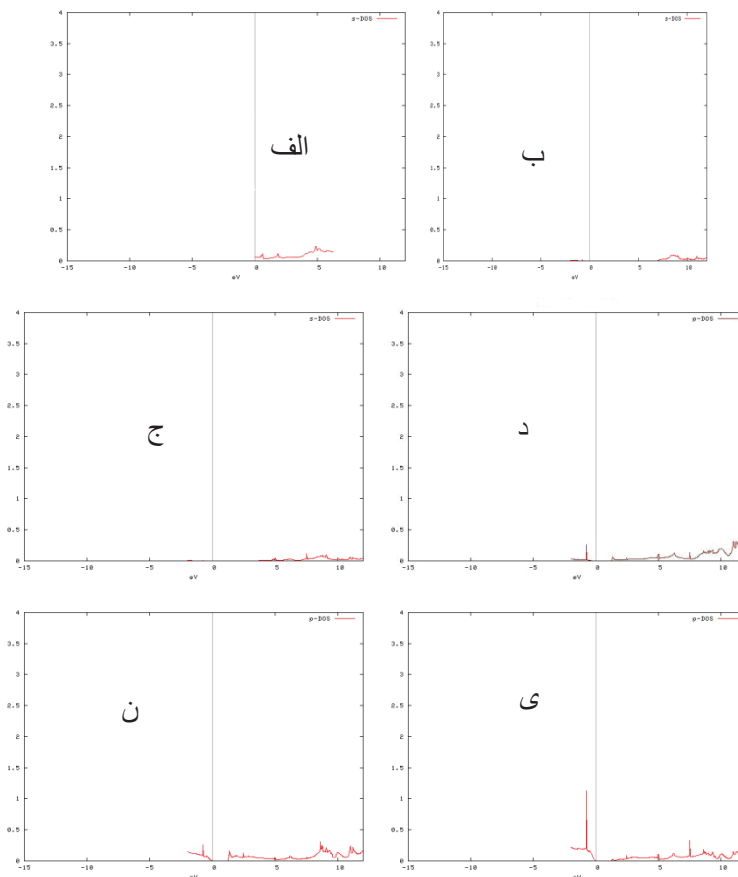


شکل ۵: نمودار چگالی حالت های الف: اتم لیتیم ب: اتم بور ج: اتم کربن.

اکنون سهم اربیتال های p و s اتم های لیتیم، بور و کربن را جداگانه بررسی می کنیم. چگالی حالت های اربیتال های اتم های $LiBC$ در شکل (۶) نشان داده شده است. با توجه به شکل های (الف)، (ب) و (ج) مشاهده می کنیم مشارکت اربیتال s اتم لیتیم بالای نوار ظرفیت از محدوده صفر تا 5 eV است. مشارکت اربیتال s اتم بور در ته نوار ظرفیت در محدوده 7 eV تا 12 eV است و مشارکت اربیتال s اتم کربن در ته نوار ظرفیت در محدوده 4 eV تا 12 eV است. در شکل های (د)، (ه)، (و) و (ز) مشاهده می کنیم مشارکت اربیتال p اتم لیتیم در محدوده $1/5\text{ eV}$ تا 2 eV در نوار رسانش است و اربیتال p اتم بور در محدوده $1/5\text{ eV}$ تا 12 eV در نوار رسانش و محدوده صفر تا -2 eV نوار ظرفیت مشارکت دارد. مشارکت اربیتال p اتم کربن در محدوده $1/5\text{ eV}$ تا 12 eV در نوار رسانش و صفر تا -2 eV در نوار ظرفیت است اما مشارکت اربیتال p اتم



کربن بیشتر از اربیتال p اتم بور است و مشارکت اربیتال p اتم لیتیم در بالای نوار رسانش بیشتر از دو اتم دیگر است. به طور کلی در نمودارهای شکل (۶) چگالی حالت روی سطح فرمی مشاهده نمی‌شود که می‌تواند دلیلی بر نارسانا بودن این ترکیب باشد. نتایج به دست آمده در شکل‌های (۶) با آنچه در ساختار نواری انرژی به ازای اربیتال‌های خاص رسم شده است سازگاری خوبی دارند. از طرف دیگر چون محاسبات هم با در نظر گرفتن اسپین و بدون اسپین انجام شده است و با عنایت به این که در نظر گرفتن اسپین تأثیری در چگالی حالت‌های کل و جزئی ندارد از آن رو فقط موارد بدون اسپین رسم شده است.

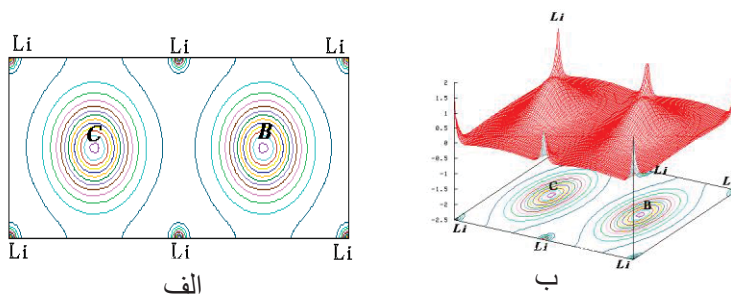


شکل ۶: چگالی حالت‌های جزئی اربیتال s

الف: اتم لیتیم؛ ب: اتم بور؛ ج: اتم کربن، اربیتال p ؛ د: اتم لیتیم؛ ن: اتم بور؛ ی: اتم کربن

۳-۳. چگالی ابر الکترونی

چگالی ابر الکترونی در واقع نحوه توزیع بار در اطراف اتم‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به میزان توزیع بار در اطراف اتم‌ها می‌توان نوع پیوند بین آن‌ها را تشخیص داد. تراکم زیاد الکترون بین دو اتم نشان‌دهنده قوی بودن پیوند بین آن‌ها است و تراکم کمتر الکترون بین دو اتم، پیوند ضعیف‌تری را بین آن‌ها نشان می‌دهد. نمودار چگالی بار نشان‌دهنده تراکم الکترون‌ها در مکان‌های مختلف می‌باشد و از روی آن می‌توان دریافت در چه نقاطی تراکم الکترون بیشتر و در چه نقاطی کمتر است. چگالی ابر الکترونی ترکیب $LiBC$ در صفحه (۱۱۰) در دو و سه بعد در شکل (۷) نشان داده شده است. با توجه به این شکل، تراکم بار بین اتم‌های کربن و بور وجود دارد. در واقع توزیع بار در اطراف اتم‌های کربن- بور و کربن با اتم‌های لیتیم پیوند برقرار می‌کنند، و لیتیم الکترون‌های خود را به کربن و بور می‌دهد و این به علت تراکم کم الکترونی اطراف لیتیم است. بین اتم‌های کربن و بور تراکم کمی وجود دارد و این به دلیل پیوند قوی کووالانسی بین اتم کربن- بور است. یعنی الکترون رسانی وجود ندارد که دلیلی دیگر بر نارسا بودن این ترکیب است. در این حالت هم، چنانچه چگالی ابر الکترونی برای حالتی که اسپین در محاسبات وارد شود رسم کنیم همین شکل‌ها به دست می‌آید و باز همان نتیجه گرفته می‌شود که اسپین بر نحوه توزیع بار اثری ندارد.



شکل ۷: نمودار چگالی ابر الکترونی ترکیب $LiBC$ در صفحه (۱۱۰)
الف: در دو بعد ب: در سه بعد.

۴. نتیجه گیری

در این مقاله ساختار نوارهای انرژی LiBC با استفاده از روش $FP-LAPW$ انجام گرفت. محاسبات با تقریب‌های مختلف و با حضور اسپین و عدم حضور اسپین انجام گرفت. آنچه که مشخص شد این است که اسپین در بررسی ساختار نوارهای انرژی این ترکیب تأثیری ندارد و هم‌چنین نتایج به دست آمده با تقریب $GGA96$ با نتایج به دست آمده از روش‌های نظری و تجربی دیگران سازگاری بهتری دارد.

۵. منابع

- [1] H. Rosner, A. Kitaigorodsky, and W.E. Pickett; *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 127001.
- [2] M. Worle, R. Nesper, G. Mair, M. Schwarz, and H.G. Von Schnering; *Z. Allf. Chem.* **621** (1995) 115.
- [3] A. Bharahi, S. Jemim, A. Balaselvi, M. Premila, T.N. Sairam, G. L. N. Raddy, C. S. Sunder, and Y. Hariharan; *Solid state communications* **124**, No. 10 (2002) 423-428.
- [4] J. Hlinka, I. Gregora, J. Pokorn Y.A.V. Pronin, and A. Loidl; *Phys. Rev. B* **67** (2003) 020504.
- [5] D. Souptel, Z. Hossain, G. Benr, W. Loser, and C. Geibel; *Solid State Commun.* **125** (2003) 17.
- [6] A.V. Pronon, K. Pucher, P. Lunkenheimer, A. Krimmel, and A. Loidl; *Phys. Rev. B* **67** (2003) ۱۳۲۵۰۲ .
- [7] K.W. Lee and W.E. Pickett; *Physical Review B* **68** (2003) 085308.
- [8] A. Lezicki, C.S. Roo, H. Cynn, W.J. Evans, W.E. Pickett, J.N. Olamit, Kai Liu, and Y. Ohishi; "Search for superconductivity in LiBC at high pressure"; *Phys. Rev. B* **75** (2007) 054507.
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G. K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz; "WIEN2k"; Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2001).
- [10] H. Salehi, *Indian Journal of Physics* **80**, No. 12 (2006) 1161-1246.