تعیین خواص ساختاری و چگالی ابر الکترونی ترکیب $LaCrO_3$ در فاز اورتورومبیک با استفاده‌از نظریه تابعی چگالی

سمیه حسینی[*۱،۲]، حمدالله صالحی[۲] و مجتبی ثروت‌خواه[۱]

[۱] *دانشگاه شیراز، دانشکدهٔ علوم، گروه فیزیک*

[۲] *دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکدهٔ علوم، گروه فیزیک*

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۷/۶/۲۷، **تاریخ پذیرش قطعی**: ۱۳۸۸/۳/۵

چکیده در این مقاله خواص ساختاری و چگالی ابرالکترونی سرامیک $LaCrO_3$ در فاز اورتورومبیک بررسی شده است. محاسبات، با روش امواج تخت تقویت‌شدهٔ خطی با پتانسیل کامل FP-LAPW در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالیDFT، در دو حالت با درنظرگرفتن برهمکنش‌های اسپینی و بدون آن بااستفاده‌از تقریب‌های LDA، LSDA و GGA96 و با کمک نرم‌افزار WIEN2k انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد که پارامترهای ساختاری محاسبه‌شده بااستفاده‌از تقریب GGA نسبت‌به تقریب LDA، توافق بهتری با نتایج تجربی دارد. همچنین با درنظرگرفتن اثرات جفت‌شدگی اسپین-مدار، تغییرات جزئی در پارامترهای شبکهٔ تعادلی این ترکیب ایجاد می‌شود که این تغییرات در راستای بهبود نتایج و نزدیک‌شدن آنها به مقادیر تجربی است. به‌علاوه، مقدار بالای به‌دست‌آمده برای مدول حجمی این ترکیب، بر استحکام بالای آن دلالت دارد. مطالعهٔ چگالی ابر الکترونی این ترکیب نشان می‌دهد که به‌دلیل وجود کاتیون La^{+3}، Cr^{+3} وآنیون O^{-2}، بین اتم‌های کروم و اکسیژن پیوند قوی کووالانسی برقرار است.

کلمات کلیدی سرامیک $LaCrO_3$، FP-LAPW، مدول حجمی، چگالی ابر الکترونی، DFT.

Determination of the Electronic Structure and Density of Electronic States of Orthorhombic $Lacro_3$ Ceramic in the Framework of Density Functional Theory (DFT)

S. Hosseini[*1, 2], H. Salehi[2] and M. Servatkhah[1]

[1] *Group of Physics, Department of science, Shiraz University*

[2] *Group of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahwaz*

Abstract In this work, the structural and electronic properties of orthorhombic $LaCrO_3$ were theoretically investigated. The calculations have been performed using a Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method in the framework of Density Functional Theory (DFT) with various Approximations (GGA96, LDA, LSDA) using Wien2k package. The lattice constant parameters used in this work are a=5.48A°, b=7.76 A°, c=5.15 A° for orthorhombic structure. The structural properties such as lattice constant, bulk modulus (B), compressibility (kv) and the magnetic moment on the Cr site ($\mu_B(Cr)$) have been studied in different approximations mentioned above. The calculations have been performed in two cases, (I) considering spin-orbital coupling and (II) neglecting spin-orbital coupling. The obtained results show that using GGA96 with spin effects is in a better agreement with other theoretical approximations. Besides, density of electronic states has been studied in orthorhombic $LaCrO_3$. The results show that, there is a strong covalent band between O-O, Cr-O and La-O.

Keywords Lacro3 Ceramic, Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW), Bulk Modulus, Density of Electronic State, Density Functional Theory (DFT).

[*] **عهده‌دار مکاتبات**

نشانی: شیراز، دانشگاه شیراز، دانشکدهٔ علوم، گروه فیزیک.

تلفن: ۰۷۱۱-۶۱۳۷۳۰۵، **پیام‌نگار**: smyhosseini@yahoo.com

۱_ مقدمه

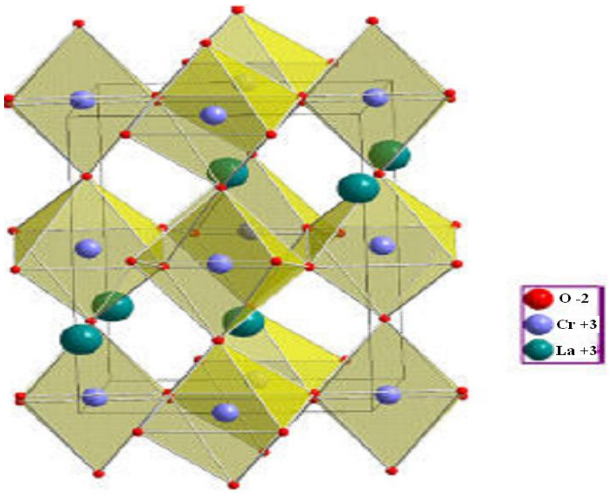
لانتانیوم کرومیت یک ماده با ساختار پروسکیت گونه ABO_3 است [۱]. در دمای اتاق مشاهده ساختار ایده‌آل مکعبی به‌دلیل اندازهٔ بزرگ کاتیون A مشکل است و ساختار آن اغلب به اورتورمبیک تبدیل می شود و با افزایش دما به ساختار رومبوهدرال تغییر می‌کند و در دمای بالای ۱۸۰۰K، به ساختار مکعبی تبدیل می‌شود [۲].

لانتانیوم کرومیت خالص، ماده‌ای آنتی فرومغناطیسی از نوع G با دمای نیل ۲۹۰K است. به بیان دیگر برای لانتانیوم کرومیت در این دما یک گذار فاز از حالت نظم مغناطیسی به بی‌نظمی مغناطیسی وجود دارد [۲]. همچنین رسانایی لانتانیوم کرومیت خالص از نوع p می‌باشد که با افزایش دما و ناخالصی در این ترکیب، افزایش می‌یابد [۳،٤]. دمای ذوب این ماده درحدود ۲۵۰۰°C است و دربرابر خوردگی نیز مقاوم است [۵].

این سرامیک با داشتن چنین خواصی به‌عنوان اتصال‌دهندهٔ داخلی در سلول‌های سوختی اکسیدی جامد (SOFC) استفاده می‌شود و چون در میان پروسکیت‌ها یکی از فعال‌ترین مواد برای اکسیداسیون CO به‌شمار می‌رود، برای تجزیه[1] نیز استفاده می‌شود [٦]. شکل ۱ سلول واحد را برای ساختار اورتورومبیک این ترکیب نشان می‌دهد [۷].

۲_ نحوهٔ انجام آزمایش

محاسبات باروش امواج تخت بهبودیافتهٔ خطی با پتانسیل کامل[2] در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی صورت گرفته است و در دو حالت، یکی با درنظرگرفتن برهم‌کنش‌های اسپینی و دیگری بدون آن، و با تقریب‌های مختلف شیب



شکل ۱. سلول واحد ساختار $LaCrO_3$ در فاز اورتورومبیک.

تعمیم یافته GGA96، تقریب چگالی موضعی LDA، تقریب چگالی موضعی اسپینی LSDA و نرم‌افزار WIEN2k انجام گرفته است. ثابت‌های شبکه در این محاسبات، برای ساختار اورتورومبیک برابر با a=۵/٤۸°A b=۷/۷٦°A و c=۵/۵۱°A است [۸،۲]. شعاع کرهٔ مافین‌ـتین اتم‌های لانتانیوم، کروم و اکسیژن به‌ترتیب برابر با $R_{MT}(La) = ۲/۰۰$ a.u، $R_{MT}(Cr) = ۱/۸۰$ a.u و $R_{MT}(O) = ۱/٦۰$ a.u انتخاب شد که انتخاب آنها باتوجه به طول پیوند آنها و شعاع کرهٔ اتمی بوده است. برای جداسازی حالت های ظرفیت از مغزه، انرژی مرز جدایی بین الکترون‌های ظرفیت و مغزه برابر ۹ Ry- درنظر گرفته شد. همگرایی برمبنای انرژی قرار داده شد که با ۲۰ چرخه و با اختلاف انرژی ۰/۰۰۰۰۳۵ به همگرایی رسیدیم. برای این همگرایی، ۱۰۹۵۸ موج تخت تولید شده است. تعداد ۵۰۰ نقطه در نظر گرفته شد که به‌ازای آن یک شبکه k-mesh(۷×۷×۱۰) ایجاد شده است. پارامتر همگرایی RK_{max} برابر ۷ انتخاب شد. این پارامتر، تعداد پایه‌ها را در محاسبات کنترل می‌کند.

1. Catalysis.
2. FP-LAPW.

۳ـ نتایج و بحث

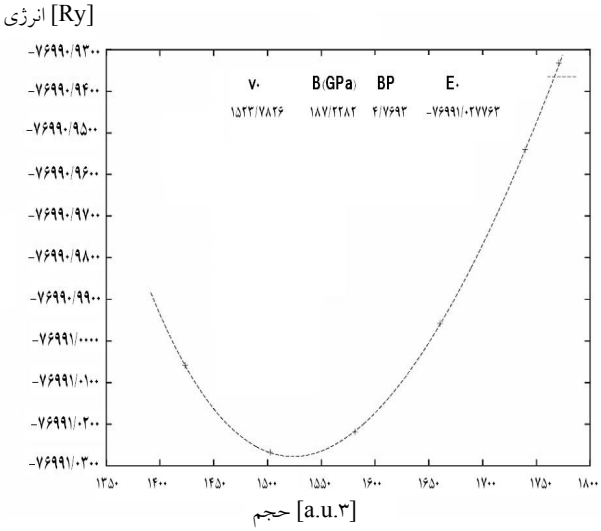
۳ـ۱ـ ساختار الکترونی

یکی از پارامترهای مهم در محاسبات، ثابت شبکه است. این پارامتر به‌طور تجربی اندازه‌گیری شده و دردسترس است. بااین حال، برای تأیید نظری مسئله دوباره باید محاسبه شود. برای این منظور انرژی حالت پایهٔ ترکیب برای هرمورد محاسبه شده و سپس این انرژی با تغییرات جزئی در حوالی حجم تعادلی وردش داده می‌شود. تغییرات انرژی برحسب حجم از طریق معادلهٔ حالت مورناگون داده می‌شود. این معادله به این‌صورت است [۹]:

$$E(V)=\frac{B_0 V}{B'_0}\left[\frac{\left(V_0/V\right)^{B'_0}}{B'_0-1}+1\right]+C \qquad \text{رابطه(۱)}$$

در این رابطه V_0 حجم سلول اولیه، E_0 انرژی حالت پایه در دما و فشار صفر، B_0 مدول حجمی و B'_0 مشتق مدول حجمی است. بااستفاده از این معادله، انرژی مینیمم برای ساختار فوق در تقریب های مختلف LDA و GGA96، در دوحالت، با درنظر گرفتن برهمکنش‌های اسپینی (GGA96+sp,LSDA) و بدون آن انجام شده است که نتایج یکی از این محاسبات برای فاز اورتورومبیک، در شکل ۲ آمده است.

به دنبال این محاسبات، کمیات دیگری از قبیل ثابت شبکه، مدول حجمی، مشتق مدول حجمی نسبت به فشار، تراکم‌پذیری و گشتاور مغناطیسی ترکیب در محل Cr، در تقریب‌های مختلف محاسبه شد؛ سپس با یکدیگر و همچنین با نتایج دیگران مقایسه شد. نتایج مربوط به این محاسبات در جدول ۱ آمده است.



شکل ۲. نمودار انرژی برحسب حجم بااستفاده‌از تقریب GGA96+sp برای ساختار اورتورومبیک ترکیب LaCrO3.

مطابق این جدول، نتایج محاسبات انجام‌شده سازگاری نسبتاً خوبی را با نتایج تجربی بیان می‌کند. نتایج حاصل از تقریب GGA نسبت به نتایج حاصل از تقریب LDA توافق بیشتری با نتایج تجربی دارد. به‌علاوه اثر اسپین مدار در تقریب GGA درجهت بهبود و نزدیک‌ترشدن نتایج به مقادیر تجربی آنهاست.

درواقع اعمال قطبیدگی اسپینی به طورکلی ثابت‌های شبکه و حجم‌های تعادلی را با تجربه نسبت‌به GGA سازگارتر می‌کند. این مسئله دربارهٔ سیستم‌هایی با نظم مغناطیسی (مانند لانتانیوم کرومیت) طبیعی و قابل پیش بینی است. زمانی که برهمکنش اسپین- مدار درنظر گرفته می‌شود، در نواحی درون جایگاهی (بین کره‌های مافین-تین) با افزایش عدد اتمی تصحیح نسبیتی چشمگیر می‌شود. برای درک بیشتر مفهوم تصحیح نسبیتی باید از معادلهٔ دیراک استفاده شود. از این معادله مشخص است که با افزایش عدد اتمی برهمکنش اسپین-مدار تأثیر بیشتری خواهد داشت. همچنین مقدار بالای مدول حجمی و مقدار کم تراکم‌پذیری در ترکیب لانتانیوم کرومیت

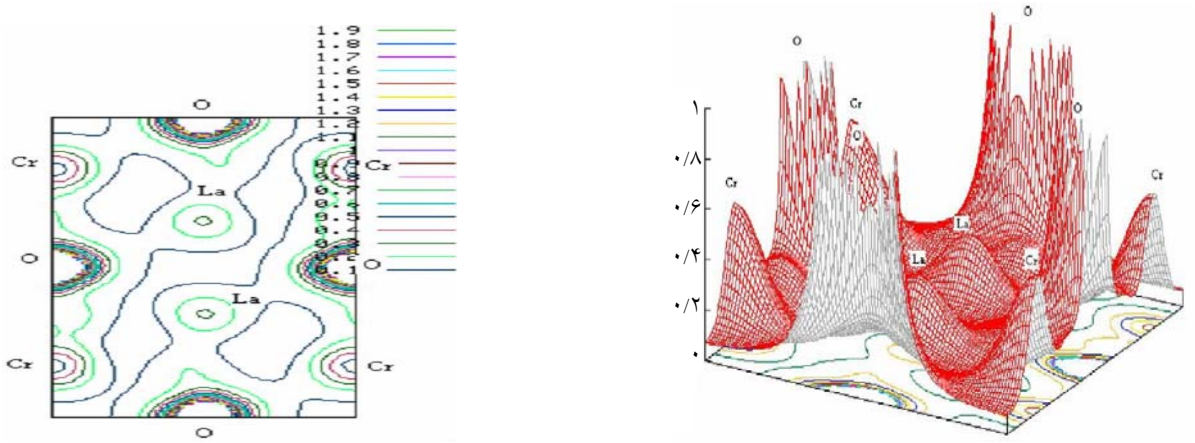
اورتورومبیک، نشان می‌دهد که این ترکیب، جسمی سخت است که به‌راحتی تغییر شکل نمی‌دهد و بلور آن انرژی زیادی برای تغییرشکل لازم دارد.

۳ـ۲ـ چگالی ابر الکترونی

چگالی ابر الکترونی نحوهٔ توزیع بار در اطراف اتم‌ها را نشان می دهد. شکل ۳ چگالی ابر الکترونی ترکیب لانتانیوم

جدول ۱. پارامترهای ساختاری محاسبه شده و مقایسهٔ آن با نتایج دیگران در ترکیب $LaCrO_3$ اورتورومبیک.

	FP-LAPW GGA96	FP-LAPW GGA96 با اسپین	FP-LAPW LDA	FP-LAPW LSDA	نتایج تجربی [۱۰]
$a(\mathring{A})$	۵/۳۷۰	۵/۴۱۰	۵/۰۳۵	۵/۰۳۵	۵/۴۷۹
$b(\mathring{A})$	۷/۶۰۴	۷/۶۶۹	۷/۱۳۰	۷/۱۳۰	۷/۷۵۹
$C(\mathring{A})$	۵/۴۰۸	۵/۴۴۶	۵/۰۷۰	۵/۰۷۰	۵/۵۱۳
B(GPa)	۱۸۵/۸۲۵	۱۸۷/۲۲۸	۱۷۶/۵۰۴	۱۷۶/۵۰۴	–
$B'(GPa)$	۵/۳۵۶	۴/۷۶۹	۴/۴۷۰	۴/۴۷۰	–
$V_0\left(\mathring{A}^3\right)$	۲۲۰/۷۹۰	۲۲۵/۷۰	۱۸۲/۱۷۰	۱۸۲/۱۷۰	۲۳۴/۵۵۳
$k_v(Gpa^{-1})$	$۴/۸۵\times۱۰^{-۳}$	$۴/۸۳\times۱۰^{-۳}$	$۵/۲\times۱۰^{-۳}$	$۵/۲\times۱۰^{-۳}$	–
$\mu_B(Cr)$	–	۲/۷	–	۲/۷۵	۲/۶۳



(ب) (الف)

شکل ۳. نمودار چگالی ابر الکترونی ترکیب $LaCrO_3$ اورتورومبیک در صفحه (۱۱۰) الف. در سه بعد و ب. در دو بعد.

کرومیت در فاز اورتورومبیک در صفحه (۱۱۰) بلور در دو بعد و سه بعد را نشان می‌دهد. مطابق شکل‌ها بیشترین تراکم بار در اطراف اتم‌های اکسیژن است که بر الکترون‌دوستی بالای این اتم در ترکیب LaCrO3 دلالت دارد. بعداز اکسیژن بیشترین تراکم در اطراف اتم کروم دیده می‌شود و در اطراف اتم‌های لانتانیم چگالی بار اندکی وجود دارد که نشان می‌دهد اتم‌های لانتانیم الکترون‌های خود را از دست داده اند.

در چنین ساختاری به‌دلیل وجود کاتیون La^{+3}، کاتیون Cr^{+3} و آنیون O^{-2}، بین اتم‌های اکسیژن و بین اتم‌های کروم و اکسیژن پیوند قوی کووالانسی برقرار است که در صفحه (۱۱۰) بلور نشان داده شده آمده است. مطابق شکل۳ انباشتگی زیاد ابر الکترونی بین این اتم‌ها بر وجود این پیوندهای قوی دلالت دارد. لازم به ذکر است که وجود آنیون اکسیژن باعث پیوند بین کروم و لانتانیم می‌شود.

٤_ نتیجه‌گیری

در این مقاله ساختار الکترونی و چگالی ابر الکترونی در بلور LaCrO3 در فاز اورتورومبیک باروش FP-LAPW در چارچوب DFT و با اعمال تقریب‌های مختلف بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که پارامترهای ساختاری محاسبه‌شده بااستفاده‌از تقریب GGA نسبت‌به تقریب LDA، توافق بهتری با نتایج تجربی دارد. همچنین تغییرات ایجادشده به‌علت اثرات جفت‌شدگی اسپین-مدار، درجهت بهبود نتایج و نزدیک‌شدن آنها به مقادیر تجربی است. به‌علاوه مقدار بالای به‌دست‌آمده برای مدول حجمی این ترکیب بر استحکام بالای آن دلالت دارد. مطالعهٔ چگالی ابر الکترونی این ترکیب نشان می‌دهد که به‌دلیل وجود کاتیون La^{+3}، کاتیون Cr^{+3} و آنیون O^{-2}، بین اتم‌های کروم و اکسیژن پیوند قوی کووالانسی برقرار است.

مراجع

1. Mohan, R., Thiagarajan, N. and Sivan, V., "Studies on $La(Sr)CrO_3$ for use in a Magnetohydrodynamic Generator", ***J. of Ceram. Int***, Vol. 20 Issue 3 (1994) 143.
2. Oikawa, K., Kamiyama, T. and Hashimoto, T., "Structural Phase Transition of Orthorhombic $Lacro_3$ Studied by Neutron Powder Diffraction", ***J. of Solid State Chemistry***, Vol. 154 Issue 2 (2000) 524.
3. Akashi, T., Maruyama, T. and Goto, T., "Transport of Lanthanum Ion and Hole in $Lacro_3$ Determined by Electrical Conductivity Measurements", ***Solid State Ionics***, Vol. 164 Issues 3-4 (2003) 177.
4. Ravindran, P., Vidya, R. and Fjellvag, H. "Electronic Structure and Excited-State Properties of Perovskite-like Oxides", ***J. of Crystal Growth***, Vol. 268 Issues 3-4 (2004) 554.
5. Azegami, K., Yoshinaka, M. and Hirota, K., "Formation and Sintering of $Lacro_3$ Prepared by the Hydrazine Method", ***Material Research Bulletin***, Vol. 33 Issue 2 (1998) 341.
6. Tompsetta, G.A. and Sammesb, N.M., "Characterization of the SOFC Material, $LaCrO_3$, Using Vibration Spectroscopy", ***J. of Power Sources***, Vol. 130 Issues 1-2 (2004) 1.
7. Karim, D.P. and Aldred, A.T., "Localized Level Hopping Transport in $La(Sr)CrO_3$", ***Phys. Rev. B***, Vol. 20 Issue 6 (1997) 2255.
8. Karl, H., Kück, N. and Schock, S., Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Spiringer, Subvolume E, ISSN: 1615-1925 (2000) (Condensed Matter) 437.
9. Murnaghan, F.D., "The Compressibility of Media under Extreme Pressures", ***Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America***, Vol. 30 (1944) 244.
10. Dogra, R. and Junqueira, A.C., "Hyperfine Interaction Measurements in $Lacro_3$ and $Lafeo_3$ Perovskite using Perturbed Angular Correlation Spectroscopy", ***Phys. Rev. B***, Vol. 63 Issue 22 (2001) 224104.