مجلهٔ فیزیک کاربردی دانشگاه الزهرا(س)
سال ششم، شمارهٔ ۱، بهار و تابستان ۱۳۹۵

محاسبهٔ خواصِّ ساختاری لانتانیوم کرومیت در فازِ مکعبی با استفاده از روشِ امواجِ تختِ تقویت شدهٔ خطی با پتانسیلِ کامل (FP-LAPW)

حمدا... صالحی[۱]
سمیه حسینی[۲]

تاریخِ دریافت: ۹۴/۱۰/۱۶
تاریخِ تصویب: ۹۵/۶/۳

چکیده

دراین مقاله خواصِّ ساختاری لانتانیوم کرومیت از جمله ثابتِ شبکه و مدولِ حجمی درفازِ مکعبی با استفاده از روشِ امواجِ تختِ تقویت‌شدهٔ خطّی باپتانسیلِ کامل (FP-LAPW) در چارچوبِ نظریهٔ تابعی چگالی (DFT) با تقریب‌های مختلف انجام گرفته است. نتایج نشان می‌دهند که پارامترهای ساختاری محاسبه شده با استفاده از تقریبِ GGA نسبت به تقریبِ LDA، سازگاری بیشتری با نتایجِ تجربی دارد. همچنین درنظر گرفتنِ قطبشِ اسپینی تغییراتی جزئی در پارامترهای شبکهٔ تعادلی این

[۱] دانشیار فیزیک دانشگاه شهید چمران اهواز؛ salehi_h@scu.ac.ir
[۲] دانشجوی دکترای فیزیک دانشگاه شهید چمران اهواز

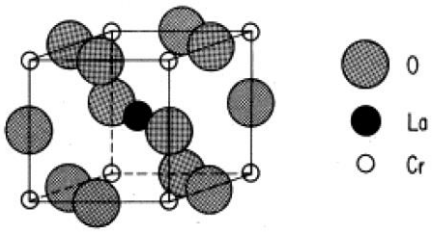
ترکیب ایجاد می‌کند که این تغییرات درجهتِ بهبودِ نتایج و نزدیک شدن آن‌ها به مقادیرِ تجربی است. مطالعهٔ چگالی اَبرِ الکترونی این ترکیب نشان می‌دهد به دلیلِ وجود کاتیون‌های La^{+3}، Cr^{+3} وآنیون O^{-2}، بین اتم‌های کروم واکسیژن پیوندِ قوی کووالانسی و بین اتم‌های La-La و Cr-Cr پیوندِ فلزی و Cr-O،O-O و La-O پیوندِ کووالانسی برقراراست. نتایجِ محاسباتِ انجام شده سازگاری خوبی با نتایجِ نظری و تجربی دارند.

واژه‌های کلیدی: لانتانیوم کرومیت، ثابتِ شبکه، مدولِ حجمی، نظریهٔ تابعی چگالی، GGA، FP-LAPW

۱. مقدّمه

لانتانیوم کرومیت ترکیبی از سه عنصرِ لانتانیوم، کروم واکسیژن است.این سرامیک دارای ساختارِ پرووسکیت گونهٔ ABO_3 می‌باشد [۱]. لانتانیوم کرومیتِ خالص نوعی عایقِ انتقال‌دهندهٔ بار با رسانایی ضعیف ازنوعِ p می‌باشد که این رسانایی با افزایشِ دما و ناخالصی، افزایش می‌یابد [۲،۳]. افزودنِ ناخالصی به لانتانیوم کرومیت، به خصوص جایگزینی عناصرِ A یا B با عناصرِ قلیایی خاکی وفلزاتِ واسطهٔ گروه ۳d، باعثِ افزایشِ چشمگیر رسانایی الکتریکی و گرمایی؛ افزایشِ مقاومت در برابر خوردگی؛ افزایشِ دمای ذوب (درحدودِ $2500\ ^{\circ}C$)؛ افزایشِ استحکام و پایداری شیمیایی دراین ترکیب در بازه‌ای از فشارِ اکسیژن بین $10^{-16}\ Pa$ تا $10^{5}\ Pa$ در دمای ۱۲۷۳K می‌شود [۴]. لانتانیوم کرومیت مادّه‌ای است که در دمای اتاق دارای ساختارِ اورتورومبیک است و با افزایشِ دما شروع به تغییرِ ساختار می کند. دردمای ۲۸۰°C ساختارِ آن تبدیل به رومبوهدرال و در دمای بالاتر از ۱۶۰۰°Cدارای ساختارِمکعبی می‌گردد [۵]. ترکیبات بر پایهٔ لانتانیوم کرومیت به علّتِ داشتنِ خواصّی چون رسانایی الکتریکی، رسانایی گرمایی، استحکام و مقاومتِ بالا در مقابلِ خوردگی،کاربردهای فراوانی در صنعت از جمله در سلّول‌های سوختی حالتِ جامد و گرم‌کن‌های الکتریکی دارد و موردِ توجّه بسیاری از محقّقین می‌باشد [۶،۷]. علاوه بر این، لانتانیوم کرومیت به عنوان الکترودهای هیدرودینامیکی مغناطیسی و فولاد رسانا در

صنعتِ تجزیه استفاده می‌شود [۴،۸]. برای اطّلاعاتِ بیشتر در موردِ ساخت، کاربرد و اثرِ فشار روی این ترکیب می‌توان به مراجعِ [۴، ۹-۱۲] مراجعه کرد. شکلِ (۱) سلّولِ واحدِ ساختارِ $LaCrO_3$ را در فازِ مکعبی نشان می‌دهد [۱۲،۱۳].



شکلِ ۱: سلّولِ واحدِ ساختارِ $LaCrO_3$ در فازِ مکعبی

لانتانیوم کرومیتِ خالص، مادّه‌ای پادفرومغناطیسی ازنوعِ G با دمای نیل ۲۹۰K می‌باشد. به بیانِ دیگر برای لانتانیوم کرومیت در این دما گذارِ فازی از حالتِ نظمِ مغناطیسی به بی‌نظمی مغناطیسی وجود دارد [۱۴]. لانتانیوم کرومیت و ترکیباتِ آن دارای مقاومتِ گرمایی بالایی بوده و به همین جهت به خوبی می‌توان از این مواد در دماهای بالا استفاده کرد. دمای ذوبِ لانتانیوم کرومیت خالص حدودِ ۲۷۹۰K و ضریبِ سیبک برای این ترکیب حدودِ mV/K ۵۲۰ می‌باشد [۱۲]. همچنین در سال ۱۹۸۰ لم و ویل [۱۵] ساختارِ الکترونی خانوادهٔ $LaMO_3$ $(M = Ti - Co)$ را با اندازه‌گیری طیفِ فوتوالکتریکی ایکس موردِ مطالعه قرار دادند.آن‌ها نتایجِ حاصل از مشاهداتِ خود را با مدلِ نظری خوشه‌های ملکولی، و مدلِ چندگانهٔ یونِ آزاد مقایسه کردند. در سالِ ۱۹۹۸ هاشیموتو و همکاران اَثرِ فشار را بر تغییر فازهای مختلف $LaCrO_3$ بررسی کردند [۱۶]. در سال ۲۰۰۲، استرووی و همکاران ساختِ سرامیک‌های مختلف بر پایهٔ ترکیباتِ لانتانیوم کرومیت را مطالعه کردند[۱۷]. زانگ در سالِ ۲۰۰۴ $LaCrO_3$ را به عنوانِ اِتّصال‌دهنده‌های داخلی در سلّول‌های سوختی حالتِ جامد بررسی نمود [۱۸] و در سالِ ۲۰۰۷ تسگای وهمکاران روش‌های ساختِ ساختارِ بلوری و خواصِّ مغناطیسی ترکیبات $LaCr_{1-y}Mn_yO_3$ $(0 \le y \le 0.3)$ را موردِ مطالعه قرار دادند [۱۹]. لذا در این کار ویژگی‌های ساختاری لانتانیوم کرومیت از جمله

ثابتِ شبکه، مدولِ حجمی، میدانِ مغناطیسی فوقِ ریز، چگالی ابر الکترونی و... با استفاده از نظریهٔ تابعی چگالی و با تقریب های محتلف مورد بررسی قرار می گیرد.

۲- روشِ محاسبات

محاسبات بااستفاده از روشِ FP-LAPW در چارچوبِ نظریهٔ تابعی چگالی با تقریب‌های شیبِ تعمیم یافتهٔ (GGA) و چگالی موضعی (LDA) و نرم‌افزارِ $Wien2k$ انجام گرفته است [۲۳-۲۰] (درتقریبِ چگالی موضعی، انرژی تبادلی-همبستگی به صورتِ یکتایی تعریف می شودامّا در (GGA) شکلِ کلّی انرژی تبادلی- همبستگی به صورتِ زیر است:

$$E_{Xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_X^{Unif}[\rho(r)]F_x(s)d^3r$$

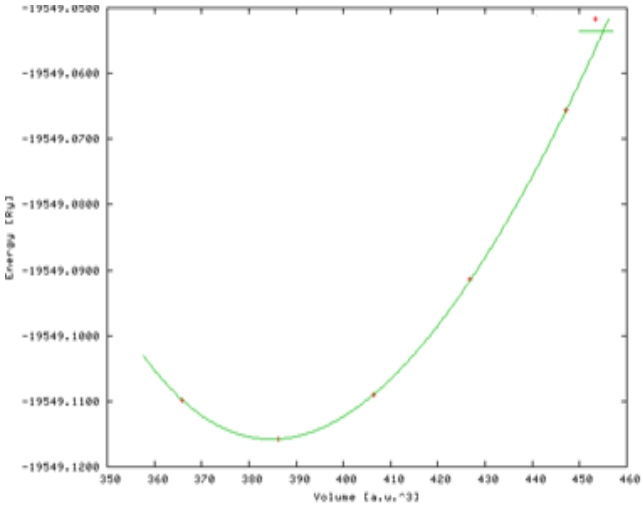
که درآن $\rho(r)$ چگالی و ε_X^{Unif} انرژی تبادلی گازِ یکنواخت است که خود تابعِ چگالی است. علاوه براین نحوهٔانتخاب تابعِ F_x به تقریب های مختلف منجر می‌شود). ثابتِ شبکه که به صورتِ تجربی اندازه‌گیری شده، برای ساختارِ مکعبی برابر A° ۳/۹۰ =a می‌باشد که در محاسبات از آن استفاده شده است [۱۴]. برای جداسازی حالت‌های ظرفیّت از مغزی، انرژی مرزِ جدایی بین الکترون‌های ظرفیت و مغزی را برابر Ry ۶- درنظر گرفتیم. همگرایی را برمبنای انرژی قراردادیم که با۱۴ چرخه و با اختلاف انرژی ۰/۰۰۰۰۴۲۵ ریدبرگ به همگرایی رسیدیم. برای رسیدن به این همگرایی ۵۳۵ موجِ تخت ایجاد شده است. تعدادِ نقاطِ در نظر گرفته شده ۴۰۰۰ نقطه بود که به ازای آن یک شبکهٔ (k-mesh)۱۶×۱۶×۱۶ایجاد شد.پارامترِ همگرایی $RK_{\max}$ را (که درآن R کمینهٔ شعاعِ مافین-تین و $K_{\max}$ بیشینهٔ بردار شبکهٔ وارون است) ۷ انتخاب کردیم، این پارامتر تعدادِ پایه‌ها را در محاسبات کنترل می کند.

۳- نتایج

الف: ساختار الکترونی

برای این منظور انرژی حالتِ پایهٔ ترکیب $LaCrO_3$ برای هر مورد محاسبه و سپس این انرژی با تغییراتِ جزئی درحوالی حجمِ تعادلی وردش داده می‌شود. در این‌جا محاسبات را

بر حسبِ تقریب‌های LDA و $GGA96$، در دو حالت با درنظرگرفتنِ قطبشِ اسپینی (LSDA، $GGA96+sp$) و بدونِ درنظرگرفتنِ قطبشِ اسپینی انجام دادیم که نتایجِ یکی از این محاسبات در شکلِ(۲) رسم شده است.



شکلِ ۲: نمودارِ انرژی برحسبِ حجم با استفاده از تقریبِ $GGA96+sp$ برای ساختارِ مکعبی ترکیبِ $LaCrO_3$

در برنامهٔ محاسباتی موردِ نظر، تغییراتِ انرژی بر حسبِ حجم از طریقِ معادلهٔ حالتِ مورناگون داده می‌شود [۲۴]. در این محاسبات، ابتدا وابستگی انرژی به حجم محاسبه و سپس با به‌کار بردن معادلهٔ حالتِ مورناگون، ثابتِ شبکه، a، مدولِ حجمی، B و مشتقِ آن نسبت به فشار، B'، تراکم‌پذیری κ_V، حجمِ سلّولِ اوّلیه، V_0، و انرژی حالتِ پایه در دما و فشارِ صفر محاسبه شده است. در این محاسبات در مرحلهٔ اوّل از برهمکنش‌های اسپین-مدارصرف نظر و در مرحلهٔ دوّم، محاسبات با درنظرگرفتن این برهمکنش هاانجام شده است.این محاسبات با دو تقریب برای پتانسیلِ تبادلی-همبستگی انجام و با نتایجِ تجربی و نظری دیگران مقایسه گردید. نتایجِ حاصل و درصدِ اختلافِ آن با مقادیرِ تجربی در جدول(۱)آمده است.

جدولِ ۱: پارامترهای ساختاری محاسبه شده در این کار
و مقایسهٔ آن با نتایجِ دیگران در ترکیبِ $LaCrO_3$

کمیّات محاسبه شده	FP-LAPW $GGA96$	FP-LAPW $GGA96+sp$	FP-LAPW LDA	FP-LAPW LSDA	تجربی[۲۵]	نظری[۱۴]
$a(A^{\circ})$	۳/۸۱	۳/۸۴	۳/۴۷	۳/۴۷	۳/۹۰	۳/۹۲
درصدِ اختلاف با مقدارِ تجربی	۲/۳	۱/۶	۱۱	۱۱	-	۰/۵
$B(GPA)$	۱۷۳/۵۹۳	۱۷۷/۹۹۰	۱۶۹/۱۹۷	۱۶۹/۱۹۷	-	-
B'	۲/۸۹۷	۲/۹۷۲	۲/۸۲۳	۲/۸۲۳	-	-
$E_0(R_y)$	-۱۹۵۴/۰۰۸	-۱۹۵۴/۱۱۶	-۱۹۵۳/۵۹۰	-۱۹۵۳/۵۹۰	-	-
$V_0(A^{\circ 3})$	۵۵/۳۰۶	۵۶/۹۹۶	۴۱/۹۸۲	۴۱/۹۸۲	۶۰/۲۳۶	۶۱/۷۰۵
درصدِ اختلاف با مقدارِ تجربی	۸/۲	۵/۴	۳۰/۳	۳۰/۳	-	۲/۵

همان‌طورکه در این جدول مشاهده می‌شود، نتایجِ محاسباتِ انجام شده سازگاری نسبتاً خوبی با نتایجِ تجربی دارد. همچنین بر طبقِ اطّلاعاتِ فعلی ما هنوز داده‌های تجربی برای مدول حجمی و مشتق آن گزارش نشده است تا بتوان با آن مقایسه نمود. با توجّه به این جدول می‌بینیم که نتایجِ حاصل از تقریبِ GGA نسبت به تقریبِ LDA به مقادیرِ تجربی نزدیکتر است. به علاوه اثرِ قطبشِ اسپینی درتقریبِ GGA درجهتِ بهبودو نزدیک‌تر شدن نتایج به مقادیرِ تجربی آن‌ها می‌باشد. درواقع اِعمالِ قطبشِ اسپینی به‌طورِکلّی ثابت‌های شبکه و حجم‌های تعادلی را با تجربه نسبت به GGA سازگارتر می‌کند که این مسئله درموردِ سیستم‌هایی با نظمِ مغناطیسی (مانندِلانتانیوم کرومیت) طبیعی و قابل پیش‌بینی است. با درنظرگرفتنِ قطبشِ اسپینی، در نواحی درونِ جایگاهی (بین کره‌های مافین- تین) با

افزایشِ عددِ اتمی تصحیحاتِ نسبیّتی قابلِ ملاحظه می‌شود. برای درکِ بیشترِ مفهوم تصحیحاتِ نسبیّتی بایداز معادلهٔ دیراک استفاده شود. از این معادله مشخّص است که باافزایشِ عددِاتمی قطبشِ اسپینی تأثیرِ بیشتری خواهد داشت. در حالتِ کلّی افزایشِ ثابت‌های شبکه و در پی آن افزایشِ حجم پس ازاِعمالِ قطبش اسپینی، به علّتِ پهن‌ترشدن چگالی حالت‌ها (یاکاهشِ چگالی حالت ها درسطحِ فرمی)دراین حالت می‌باشد.این کاهشِ چگالی باتوجّه به مدلِ استونر و پارامترِ استونر(I) که به صورتِ مشتقِ مرتبهٔ دوّمِ انرژی تبادلی-همبستگی نسبت به گشتاورِ مغناطیسی ($I=\partial^2 E_{xc}/\partial M^2$) تعریف می‌شود قابلِ توجیه است [۲۶]. همان‌طورکه مشاهده می‌شود پهن شدگی پس از اِعمالِ قطبشِ اسپینی به پارامترِاستونر بستگی دارد. ازآن‌جا که نتایجِ به دست آمده در این تحقیق، پس ازاِعمالِ قطبشِ اسپینی حاکی از افزایشِ حجمِ سلّولِ واحد $LaCrO_3$ مکعبی و در نتیجه پهن شدنِ چگالی حالت‌ها (کاهشِ چگالی در سطحِ فرمی) می‌باشد، پس نتیجه می‌گیریم که احتمالاً پارامترِ استونر برای این ترکیبِ عددی بزرگ‌تر از یک می‌باشد. البتّه همان‌طور که در جدولِ(۱) مشاهده می‌کنیم در تقریبِ LDA، آثارِ قطبشِ اسپینی تغییری ایجاد نمی‌کنند. همچنین با توجّه به مقادیرِ به دست آمده برای ثابتِ شبکه و حجمِ سلّولِ واحد با استفاده از تقریب‌های شیبِ تعمیم یافته و چگالی موضعی نتیجه می‌گیریم، این تقریب‌ها، مقادیرِ کمتری نسبت به مقدارِ تجربی این پارامترها به دست می‌دهند که به نظر می‌رسد در این تقریب‌ها یک فشارِ مثبت نسبت به دستگاه وارد می‌شود که مدولِ حجمی را نیز می‌توان بر اساسِ همان فشارهای اِعمال شده به دستگاه بیان کرد. در کل مشاهده می شود که پارامترهای ساختاری محاسبه شده با استفاده از تقریبِ GGA نسبت به LDA در مقایسه با مقادیرِ تجربی توافقِ بهتری دارد. علاوه براین، نزدیک‌ترین فاصلهٔ بین اتم‌ها در این ترکیب بیانگر این است که فاصلهٔ بین اتم‌ها به نوع تقریب اعمالی برای پتانسیل تبادلی-همبستگی وابسته نیست و تنها به ثابت‌های شبکه وابسته‌اند و این فواصل، برای تمامی حالت‌هایی که با ثابت نظری محاسبه شده‌اند با یکدیگر یکسان و برای تمامی حالت‌های با قطبشِ اسپینی و غیر قطبشِ اسپینی که با ثابتِ تجربی محاسبه شده‌اند با یکدیگر یکسان می‌باشند.

ب: میدانِ مغناطیسی فوقِ ریز

جهتِ مطالعهٔ بهتر خواصِّ ساختاری ترکیبِ لانتانیوم کرومیت، حالت‌های مغزی، شبه مغزی و ظرفیت، برای اتم‌های تشکیل‌دهندهٔ این ترکیب در جدولِ(۲)آورده شده‌اند. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌کنیم اتم‌های لانتانیوم و کروم، هر دو در اُربیتال d ترازِ ظرفیتِ خود الکترون دارند. لایهٔ ظرفیتِ اتم‌های La و Cr را به ترتیب نوارهای $6s^2, 5d^1$ و $4s^1, 3d^5$ تشکیل می‌دهند. الکترون‌های مغزی گسترشِ فضایی کمی دارند و به دلیلِ جایگزیدگی در پیوندها نقش چندانی ندارند امّا الکترون‌های ظرفیت دارای گسترشِ فضایی بیشتری هستند و در پیوندها نقشِ اساسی ایفا می‌کنند.

جدولِ ۲: حالاتِ نظری مغزی و شبه مغزی و ظرفیتِ اتم‌های. La، Cr،O

نوعِ اتم	حالتِ کل	مغزی	شبه مغزی	ظرفیت
La	$[Xe]\ 6s^2, 5d^1$	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6$	$5s^2, 4d^{10}, 5p^6$	$6s^2, 5d^1$
Cr	$1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1, 3d^5$	$1s^2, 2s^2, 2p^6$	$3s^2, 3p^6$	$4s^1,\ 3d^5$
O	$1s^2, 2s^2, 2p^4$	$1s^2$	$2s^2$	$2p^4$

به طورِ کلّی الکترون‌های d در تعیینِ خواصِّ فلزاتِ واسطه غالب هستند و پُرشدنِ جزئی نوارِ d دراین دسته از فلزّات سبب می‌شود هنگامی که ترکیب را در حالتِ قطبشِ اسپینی بررسی می‌کنیم، سیستم خواصِّ مغناطیسی پیدا کند و همین خاصیّت باعثِ به وجودآمدنِ میدانِ مغناطیسی فوقِ ریز می‌گردد. جدولِ (۳) میدانِ مغناطیسی فوقِ ریز را برای اتم‌های تشکیل‌دهندهٔ $LaCrO_3$، نشان می‌دهد.

جدولِ ۳: میدانِ مغناطیسی فوقِ ریز (بر حسبِ کیلو گاوس) برای اتم‌های تشکیل‌دهندهٔ ترکیبِ $LaCrO_3$ مکعبی

اتم	الکترون‌های ظرفیت	الکترون‌های مغزی	الکترون‌های شبه مغزی	میدانِ مغناطیسی فوقِ ریزِ کل	تجربی[۵]
La	−۲۳۲/۴۷۳	−۱/۳۲۷	۰	−۲۳۳/۸	۳۰۰
Cr	۵۵۴/۹۲۱	−۶۰۳/۸۵۰	۰	−۴۸/۹۲۸	−
O	−۱۷/۴۴۵	−۲/۵۶۴	۰	−۲۰/۰۰۹	−

که میدانِ مغناطیسی فوقِ ریزِ تجربی برای اتمِ لانتانیم می‌باشد. میدانِ مغناطیسی فوقِ ریز از سه منشأ سهمِ اُربیتالی، سهمِ دوقطبی اسپینی وسهمِ تماسِ فرمی حاصل می‌شود که سهمِ اُربیتالی و سهمِ دوقطبی اسپینی در تقارن‌های مکعبی صفر می‌باشند، در نتیجه این میدان، ناشی از هر دو سهمِ الکترون‌های مغزی و الکترون‌های ظرفیت خواهد بود.علاوه بر این چون اتم‌های La و Cr در بلورِ $LaCrO_3$ دارای گشتاورِ مغناطیسی هستند این گشتاورها در سلّولِ واحدِ بلور، درونِ کره‌های مافین-تین محاسبه می‌شوند. گشتاورِ مغناطیسی کلِّ بلور با مجموعِ گشتاورِ مغناطیسی اتم‌های La، Cr و O برابر نمی‌باشد و این مسئله نشان دهندهٔ آن است که هنگامِ محاسبهٔ گشتاور مغناطیسی ترکیبِ $LaCrO_3$، الکترون‌های ناحیهٔ بینِ جایگاهی نیز واردِ محاسبات می‌شوند. در جدولِ (۴)، مقدار گشتاورِ مغناطیسی محاسبه شده در تقریب‌های مختلف برای اتم‌های La ، Cr و O، در لانتانیوم کرومیت و همچنین گشتاورِ کلِّ سلّولِ واحدِ این بلور با مقادیرِ به دست آمده توسّطِ دیگران مقایسه شده است [۱۲]. همان‌طور که از این جدول مشاهده می شود نتایجِ به دست آمده سازگاری خوبی با دیگر نتایج دارد و این سازگاری در تقریب $GGA96+sp$ نسبت به LSDA بیشتر است.

جدولِ ٤: گشتاور های مغناطیسی محاسبه شده در تقریب‌های مختلف برای ترکیبِ لانتانیوم کرومیت مکعبی

گشتاورِ مغناطیسی (برحسب مگنتون بوهر)	FP-LAPW، $GGA96+sp$	FP-LSDA،LAPW	تجربی [۱۲]
$\mu_B(La)$	-۰/۰۸۹۱۵	-۰/۰۷۱۶۴	-
$\mu_B(Cr)$	۲/۵۱	۲/۴۹	۲/۶۳
$\mu_B(O)$	۰/۰۲۱۰۷	۰/۰۲۱۱۶۵	-
$\mu_B(LaCrO_3)$	۳/۲۰۲۶۲	۳/۸۴۰۰۳	[۲۷]۲/۹

پ: بارِ مؤثر

از جمله پارامتر دیگری که در مطالعهٔ خواصِّ ساختاری ترکیباتِ موردِ توجّه می‌باشد، بارِ مؤثّرِ اتم‌های تشکیل‌دهندهٔ این ترکیبات است. میزانِ این بار و انحرافِ آن از بارِ اسمی

ترکیب، بیانگرِ وجودِ پیوندِ کووالانسی در ترکیبِ موردِ نظر می‌باشد. در جدولِ (۵)، بارِ مؤثّرِ محاسبه شده برای اتم‌های تشکیل دهندهٔ این ترکیب در تقریب‌های $GGA96$ و LDA آمده و با بارِ اسمی این اتم‌ها مقایسه شده‌اند.

جدولِ ۵: بارِ مؤثّرِ محاسبه شده برای اتم‌های تشکیل‌دهندهٔ ترکیبِ لانتانیوم کرومیتِ مکعبی در کارِ حاضر

بارِ مؤثّرِ اتم	FP-LAPW, $GGA96$	FP-LAPW, LDA	بارِ اسمی
La	۱/۷۳۸۷	۱/۶۶۷۱	+۳
Cr	۲/۲۰۹۴	۲/۰۶۷۴	+۳
O	۱/۸۲۴۹	۱/۵۷۰۶	-۲

جدولِ (۵) گویای آن است که در ترکیبِ $LaCrO_3$ مکعبی، به طورِ متوسّط برای هر اتمِ لانتانیوم ۱/۷۴ الکترون، هر اتمِ کروم ۲/۲ الکترون و برای هر اتمِ اکسیژن ۱/۸۲ الکترون وجود دارد. بنابراین فرمولِ یونی برای این ترکیب به صورتِ $La^{1.74}Cr^{2.2}O_3^{-1.82}$ نوشته می‌شود. انحراف از فرمولِ اسمی $La^3Cr^3O_3^{-2}$، دلیل بر وجودِ پیوندِ کووالانسی بین عناصرِ تشکیل دهندهٔ $LaCrO_3$ در فازِ مکعبی است. از طرفِ دیگر با افزایشِ فشار، حجمِ سلّولِ واحد و پارامترِ شبکه کاهش می‌یابند؛ که این امر با واقعیّاتِ موجود سازگاری دارد.

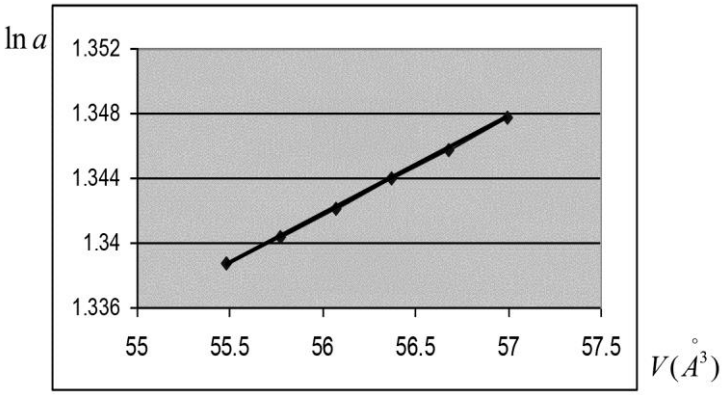
ج: تراکم‌پذیری

تراکم‌پذیری به صورتِ عکسِ مدولِ حجمی تعریف و مدولِ حجمی نمایانگرِ استحکامِ بلور است. هرچه مدولِ حجمی بیشتر باشد، استحکامِ بلور نیز بیشتر است. در این تحقیق، مقدارِ تراکم‌پذیری به دست آمده از تقریبِ $GGA96+sp$، برای ترکیبِ لانتانیوم کرومیتِ مکعبی برابر $(GPa)^{-1}$ ۱۰$^{-۳}$ ×۵/۳۲ می‌باشد. مقدارِ نسبتاً بالای مدولِ حجمی در لانتانیوم کرومیتِ مکعبی، نشان می‌دهد که این ترکیب یک جسمِ نسبتاً سخت است و به راحتی تغییر شکل نمی‌دهد و برای ایجادِ تغییرشکل در بلورِ آن انرژی زیادی لازم است. اکنون

تراکم‌پذیری خطّی در راستای محورِ a را حساب می‌کنیم. تراکم‌پذیری خطّی (k_r) از رابطهٔ زیر به دست می‌آید:

$$k_r = \frac{V_0}{B_0}\frac{d\ln r}{dV} \qquad (۱)$$

در این رابطه، r نمایانگر پارامترِ شبکه (a) می‌باشد، V_0 حجمِ تعادلی و B_0 مدولِ حجمی در فشارِ صفر است. برای به دست آوردنِ تراکم‌پذیری خطّی در راستای a، ابتدا نمودارِ lna برحسبِ حجم رسم گردید، که نمودارِ آن در شکلِ(۳) نشان داده شده است. سپس با محاسبهٔ شیبِ این نمودار و با جایگذاری مقادیرِ V_0 و B_0 از جدولِ (۱) در رابطهٔ (۱)، مقدارِ تراکم‌پذیری خطّی درراستای محورِ a محاسبه شده است.



شکلِ ۳: نمودارِ تغییراتِ Lna، بر حسبِ حجم برای بلورِ $LaCrO_3$ در فازِ مکعبی

از آن‌جا که ترکیبِ لانتانیوم کرومیت در فازِ مکعبی در تمامی جهت‌های بلوری تراکم‌پذیری‌های یکسانی دارد، به نظر می‌رسد که این ترکیب، یک ترکیبِ همسانگرد می‌باشد. نتایجِ محاسباتِ تراکم‌پذیری حجمی و تراکم‌پذیری خطی در تقریب‌های مختلف در جدولِ (۶)، آمده است.

با توجّه به جدولِ (۶)، مشخّص می‌شود که در تقریبِ $GGA96$ با قطبشِ اسپینی، تراکم‌پذیری به مقدارِ کمی نسبت به حالتِ بدون قطبشِ اسپینی افزایش می‌یابد و در تقریبِ LDA در هر دو حالت یکسان می‌باشد؛ می توان نتیجه گرفت این برهمکنش‌ها

روی خواصِّ ساختاری سیستم تأثیرِ چندانی ندارند. همچنین بر طبقِ اطّلاعاتِ فعلی ما هنوزداده‌های تجربی برای تراکم‌پذیری خطّی و حجمی لانتانیوم کرومیتِ مکعبی گزارش نشده است تا بتوان با آن مقایسه نمود.

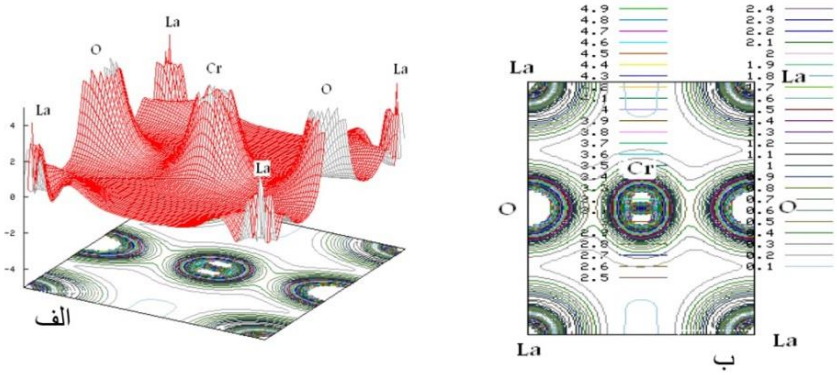
جدولِ ٦: مقادیرِ تراکم‌پذیری بلورِ $LaCrO_3$ در فازِ مکعبی در تقریب‌های مختلف.

	FP-LAPW, $GGA96$	FP-LAPW, $GGA96+sp$	FP-LAPW,LDA	FP-LAPW,LSDA
$k_v\ (Gpa)^{-1}$	۵/۳۱ × ۱۰$^{-۳}$	۵/۳۲ × ۱۰$^{-۳}$	۵/۲۵ × ۱۰$^{-۳}$	۵/۲۵ × ۱۰$^{-۳}$
$k_a\ (Gpa)^{-1}$	۲/۰۸ × ۱۰$^{-۳}$	۲/۱ × ۱۰$^{-۳}$	۱/۶ × ۱۰$^{-۳}$	۱/۶ × ۱۰$^{-۳}$

چ: چگالی اَبرِ الکترونی

چگالی اَبرِالکترونی که همان چگالی بار است، در واقع نحوهٔ توزیعِ بار در اطرافِ اتم‌ها را نشان می‌دهد. با توجّه به میزانِ توزیعِ بار در اطرافِ اتم‌ها، می‌توان نوعِ پیوند بین آن‌ها را تشخیص داد. تراکمِ زیادِ الکترون بین دو اتم نشان‌دهندهٔ قوی بودن پیوند بین آن‌ها و تراکمِ کمترِ الکترون بینِ دو اتم، پیوندِ ضعیف‌تری را بین آن‌ها نشان می‌دهد. نمودارِ چگالی بار نشان‌دهندهٔ تراکمِ الکترون‌ها در مکان‌های مختلف می‌باشد و از روی آن می‌توان دریافت در چه نقاطی تراکمِ الکترون بیشتر و در چه نقاطی تراکمِ الکترون کمتر است. چگالی اَبرِالکترونی ترکیبِ $LaCrO_3$ مکعبی در صفحهٔ (۱۱۰) در دو و سه بُعد در شکلِ(۴) نشان داده شده است. همان‌طو که در این شکل‌ها می‌بینیم بیشترین تراکمِ بار در اطرافِ اتم‌های اکسیژن به چشم می‌خورد که دلالت بر الکترون دوستی بالای این اتم در ترکیب دارد. بعد از اکسیژن بیشترین تراکم در اطرافِ اتمِ کروم دیده می‌شود و دراطرافِ اتم‌های لانتانیوم چگالی بارِ اندکی وجود دارد که نشان می‌دهد اتم‌های لانتانیوم الکترون‌های خود را از دست داده‌اند. در چنین ساختاری به دلیلِ وجودِ کاتیون‌های La^{+3}، $Cr^{+۳}$ وآنیون $O^{-۲}$، بین اتم‌های اکسیژن و همچنین بینِ اتم‌های کروم و اکسیژن پیوندِ قوی کووالانسی برقرار

است که در صفحهٔ (۱۱۰) نشان داده شده است. لازم به ذکر است که وجودِ آنیونِ اکسیژن باعثِ پیوند بینِ کروم و لانتانیوم است. توزیعِ همگنِ بارِ دیگر اتم‌های لانتانیوم و همچنین اتم‌های کروم نشان‌دهندهٔ این است که بین اتم‌های La-La و Cr-Cr پیوندِ فلزی وجود دارد.



شکلِ ٤: نمودارِ چگالی اَبرِ الکترونی ترکیبِ $LaCrO_3$ مکعبی
در صفحهٔ (۱۱۰) (الف) در سه بُعد (ب) در دو بُعد همراه با مشارکت

٤- نتیجه‌گیری

در این مقاله ویژگی‌های ساختاری لانتانیوم کرومیت در فازِ مکعبی با روشِ FP-LAPW موردِ بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که در نظرگرفتنِ اثراتِ قطبشِ اسپینی، تغییراتِ جزئی در پارامترِ شبکهٔ تعادلی این ترکیب ایجاد می‌کند که این تغییرات در جهتِ بهبودِ نتایج و نزدیک شدن آن‌ها به مقادیرِ تجربی می‌باشد. همچنین مقدارِ مدولِ حجمی محاسبه شده دلالت براستحکامِ بالای لانتانیوم کرومیت دارد. علاوه براین از مطالعهٔ چگالی اَبرِ الکترونی درمی‌یابیم که بینِ اتم‌های کروم واکسیژن پیوندِ قوی کووالانسی و بین اتم‌های La-La و Cr-Cr پیوندِ فلزی برقرار است. نتایجِ محاسبات بیانگرِ سازگاری بهترِ تقریبِ GGA با نتایجِ تجربی نسبت به LDA است.

۵- مراجع

[1] R. Mohan, N.Thiagarajan, Ceram. Int 20, 143 (1994)

[2] T. Akashi, T. Maruyama, T. Goto, Solid State Ionics1**, 164**, 177 (2003)

[3] P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvag, Journal of Crystal Growth**, 268**, 554(2004)

[4] K. Azegami, M. Yoshinaka, K. Hirota, Material Research Bulletin, **33**, 341(1998).

[5] K. Oikawa, T. Kamiyama, T. Hashimoto, Journal of Solid State Chemistry, **154**, 524(2000)

[6] G.A. Tompsett a, N.M. Sammesb, Journal of Power Sources, **130**, 1(2004)

[7] B. I. Polyak and I. A. Zhigalkina, J.Glass and Ceramics, **57**, 57 (2000)

[8] B.Gilbu, H.Fjellvag, A.Kjekshus, Scand**, 48**, 37 (1994)

[9] D. J. Lam and B.W. Veal, Phys. Rev. B, **22**, 5730 (1980)

[10] T. Hahimoto, N. Matsushita, Y. Murakami, Solid State Communications, **108**, 691(1998)

[11] D. Yu. Ostrovoi, G.A. Gogotsi, S.A. Suvorov, Refractories and Industrial Ceramics**, 43**, 7 (2002)

[12] M. Tseggai, P. Nordblad, R. Tellgren, Journal of Alloys and Compounds, Article in Press (2007).

[13] D.P. Karim and A.T. Aldred, Phys. Rev. B **20**, 2255 (1979).

[14] K. Oikawa, T.Kamiyama, T. Hashimoto, Journal of Solid State Chemistry **154**, 524 (2000).

[15] D. J. Lam and B.W. Veal, *Electronic structure of lanthanum perovskites with 3d transition elements*, Phys. Rev. B, **22**, 5730 (1980).

[16] T. Hahimoto, N. Matsushita, Y. Murakami, *Pressure-induced structural phase transition of* $LaCrO_3$,Solid State Communications, **108**, 691(1998).

[17] D. Yu. Ostrovoi, G. A. Gogotsi, S. A. Suvorov, *Strain and fracture of a ceramic based on lanthanum chromite*, Refractories and Industrial Ceramics, **43**, 7 (2002).

[18] L. L. Zhang, *Doped $LaCrO_3$ as interconnect in SOFC*, The Ohio State University, Group Inorganic Material Science, Literature review (2004)

[19] M. Tseggai, P. Nordblad, R. Tellgren, *Synthesis, nuclear structure, and magnetic properties of* $LaCr_{1-y}Mn_yO_3$ $(0 \le y \le 0.3)$, Journal of Alloys and Compounds, Article in Press(2007).

[20]P. Blaha and K. Schwarz, Wien2k. Vienna University of Technology Austria (2007).

[21] P. Hohenberg and W. Kohn, Phy. Rev. B**136**, 864 (1964) .

[22] J.Perdew, S.Burke, M.Ernzerhof, phys. Rev. Lett., 3865(1996).

[23] M. Levy and J. Perdew, Phys. Rev. A, **32**, 2010 (1985).

[24] F. D. Murnaghan, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **30**, 244 (1944).

[25] G. Pari, S. Mathi Jaya, Phys. Rev. B, **51**, 16575 (1995)

[26] I. Solovyev and N. Hamada, Phys. Rev. B, **53**, 7158 (1996)

[27] Y. Zhongqin, H. Zhong, Y. Ling and X.Xide, Phys. Rev. B,**60**, 15674 (1999-I)