مطالعه خواص الکترونیکی و دینامیکی بلور لانتانیوم کبالتایت با ساختار پروسکایت

ملوندی, بهاره[۲]؛ حسینی, سید محمد[۱]؛ باعدی, جواد[۲]

[۱] گروه فیزیک (آزمایشگاه مواد و الکتروسرامیک) دانشگاه فردوسی مشهد

[۲] گروه فیزیک، دانشگاه تربیت معلم سبزوار

چکیده

خواص الکترونیکی شامل چگالی حالات و ساختار نواری بلور لانتانیوم کبالتایت ($LaCoO_3$) با ساختار پروسکایت در فاز مکعبی با استفاده از اصول اولیه مورد بررسی قرار گرفته است. خواص دینامیکی مورد مطالعه عبارت از: بسامدهای فونونی، بار مؤثر بورن، ثابت دی‌الکتریک که این محاسبات با تقریب LDA انجام گرفته است. نتایج ساختار نواری و بار مؤثر نشان می دهد که این ماده دارای خواص فلزی است و تقریبا یک بلور یونی است. تانسور دی الکتریک یکروند (isotropic) و قطری است و مقدار ثابت دی الکتریک در حدود ٤٦ تعیین گردید.

Electronic and Dynamical Properties of $LaCoO_3$ Perovskite Crystal

Malvandi, Bahareh[2]; Hosseini, Seyed Mohammad[1]; Baedi Javad[2]

[1]*Department of Physics (Material and Electroceramic Laboratory) , Ferdowsi University of Mashhad*
[2]*Department of Physics, ،Tarbiat Moallem University of Sabzevar*

Abstract

The Electronic and dynamical properties of $LaCoO_3$ crystal in cubic phase with perovskite structure have been studied. The electronic properties including density of states and band structure have been calculated and the results show that crystal has metallic properties. We have calculated the dynamical properties such as Born effective charge tensor, the phonon frequency at the centre of the Brillion zone and dielectric tensor using local density approximation with ABINIT code.

PACS No.62

مقدمه

عبارت «فرو الاستیسیته» اولین بار توسط ایزو برای بلورهایی که رفتار هیستریزیس فشار- کشش از خود نشان می‌دهند استفاده شد که به وسیله کرنش خود به خودی و تنش وادارنده مشخص می‌شود. در حالی که بلورهای به اصطلاح پارا الاستیک یک رفتار فشار- تنش خطی بدون منحنی هیستریزیس نشان می‌دهند[۱].

بلور کبالتایت با فرمول کلی $RCoO_3$ (که R یک یون خاکی کمیاب است) دارای ساختار پروسکایت گونه است. این ترکیبات از لحاظ صنعتی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. به‌دلیل رسانایی الکتریکی بالا و رسانایی یونی(Co^{2-}) از آن به‌عنوان مواد کاتدی در سلول‌های سوخت اکسید جامد به عنوان غشاء نفوذپذیر اکسیژن استفاده می‌شود. درکاتالیزورهای فعال برای اکسید کردن Co در دماهای بالا(۱۷۰۰<) که دارای ساختار مکعبی است نیز بکار می‌رود. .با کاهش دما با توجه به اندازه کوچک یون La, CoO_6 اکتاهدرا خواهد چرخید و تبدیل به ساختار رومبوهدرال می‌شود. ساختار رومبوهدرال تا ۱۲۵۰K پایدار است. از طرف دیگر بلور $LaCoO_3$ یک رفتار فروالاستیک با توجه به انتقال در طول سرد کردن از فاز تقارن بالای پاراالاستیک (گروه فضایی $Pm\bar{3}m$) به فاز تقارن پایین پارا الاستیک (گروه فضایی $R\bar{3}C$) دارد [۲]. بلور$LaCoO_3$ یک گذار فاز از ساختار

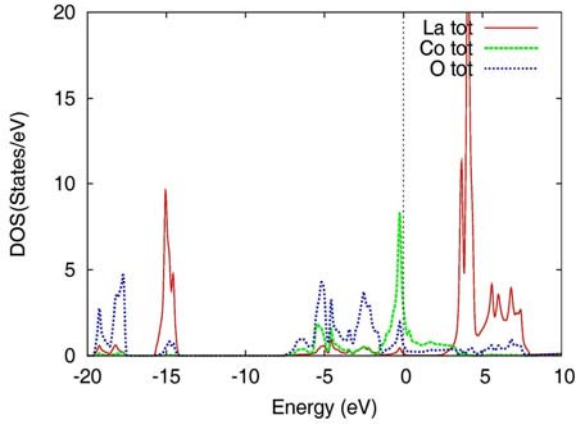
پروسکایت رومبوهدرال به ساختار پروسکایت مکعبی را در دما $T=1340^{\circ}$ متحمل می‌شود.[۳]

روش محاسبه

در محاسبات این مقاله از کد محاسباتی ABINIT استفاده شده است. این کد برمبنای محاسبات اصول اولیه و به کمک روش‌های شبه‌پتانسیلی و استفاده از امواج تخت در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی استوار است. توابع موج را برحسب امواج تخت تا انرژی قطع ٤٥Ha بسط داده‌ایم (1Ha=۲۷,۱۱eV). انتگرال‌ها را روی منطقه بریلوئن با یک جمع روی شبکه ٤×٤×٤ از نقاط k جایگزین کرده‌ایم.حالت‌های $4s^2$و$3d^7$ اتم کبالت و $6s^2$و$5d^1$ اتم لانتانیوم و $2s^2$و$2p^4$ اتم اکسیژن به عنوان حالت‌های ظرفیت در نظر گرفته شده‌اند. از شبه‌پتانسیل نرم پایسته ترولیر-مارتینز استفاده کرده‌ایم.

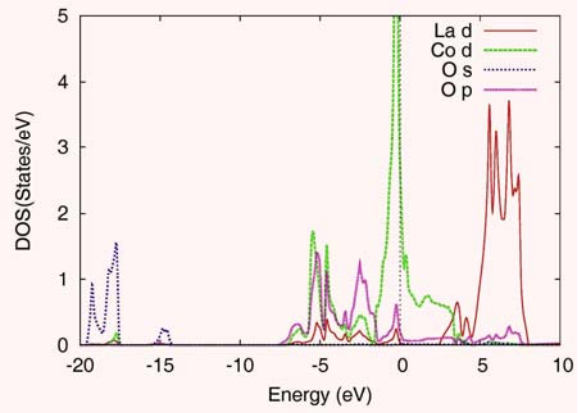
نتایج محاسبات

چگالی حالات- طیف چگالی حالت‌های کل برای اتمهای La، Co و O در فاز مکعبی برای بلور $LaCoO_3$ در گستره ۲۰eV- تا ۱۰eV در شکل ۱ رسم شده است. گاف بین نوار ظرفیت و نوار هدایت تقریبا صفر است که نشان دهنده خاصیت فلزی این بلور در فاز مکعبی است.



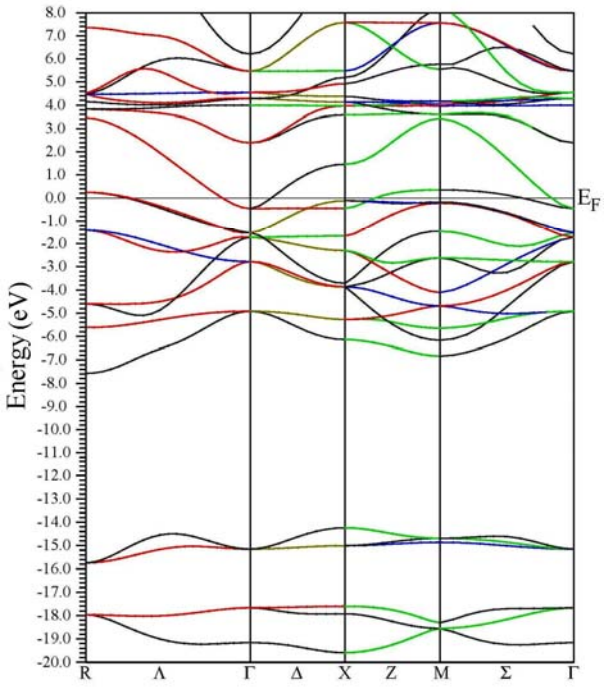
شکل ۱: چگالی حالات کل برای اتمهای La ، Co و O در بلور $LaCoO_3$

چگالی حالات جزئی برای هر اتم نیز در شکل ۲ رسم شده است. اربیتالهای جایگزیده Co-$3d^7$ نقش مهمی در خواص الکترونیکی این بلور دارد. این اربیتال در گستره انرژی بین ٥eV- تا ٥eV+ قرار دارد. اربتالهای La-$5d^1$ در بالای نوار هدایت ظاهر شده و تقریبا نسبت به سایر اربیتالها نیز جایگزیده است.



شکل ۲: چگالی حالات جزئی برای اتمهای La ، Co و O در بلور $LaCoO_3$

ساختار نواری- ساختار نواری بلور $LaCoO_3$ در فاز مکعبی در شکل ۳ آورده شده است. مبدا انرژی صفر منطبق با بیشینه نوار ظرفیت انتخاب شده است. مقیاس انرژی بر حسب الکترون ولت (eV) می‌باشد. این ساختار نواری در جهت تقارنهای بلور در منطقه اول بریلوئن رسم شده است.



شکل ۳: ساختار نواری بلور $LaCoO_3$ با فاز مکعبی در جهت‌های تقارن بلور.

بسامدهای فونونی- برای فاز مکعبی لانتانیوم کبالتایت ۳ مد صوتی و ۱۲ مد اپتیکی وجود دارد که در نمایش کاهش‌ناپذیر مدهای اپتیکی به‌صورت $3T_{1u}+T_{2u}$ نشان داده می‌شوند. مدهای T_{1u} فروسرخ فعال و مد T_{2u} مد خاموش است. نیروهای بلندبرد الکترواستاتیک, تبهگنی دوگانه $T_{1u}(TO)$ (قطبش عمود بر راستای انتشار) و تک مد $T_{1u}(LO)$ (قطبش در راستای انتشار) می‌شکافند. به طور کلی بر مبنای نظریه‌ی گروه استاندارد در مرکز ناحیه‌ی بریلوئن برای فاز مکعبی لانتانیوم کبالتایت داریم:

$$\Gamma_{vib} = 3T_{1u} + T_{2u} \qquad (۱)$$

که یک T_{1u} اضافی نمایان‌گر مد اپتیکی با تبهگنی سه‌گانه است [٤] . نتایج محاسبات برای بسامدهای فونونهای بلور $LaCoO_3$ در فاز مکعبی در جدول ۱ نشان داده است. این بلور دارای سه شاخه صوتی و ۱۲ شاخه اپتیکی است. برای مقایسه این نتایج با دیگران مرجعی برای بسامدهای فونونی پیدا نشد.

جدول :۱ بسامدهای فونونی بلور $LaCoO_3$ در نزدیکی نقطه Γ

صوتی(cm^{-1})	اپتیکی(cm^{-1})			
۳۳,۸٦(TO)	(TO) ۲٤٤,٥٦	(TO) ۲٤٤,٥٦	(LO) ۲٤٥,۲۷	(TO) ۲٤٦,۸٦
۳۳,۸٦(TO)	(TO) ۲٤٦,۸٦	(LO) ۳۳٤,۲۰	(TO) ٤۳۸,۹۹	(TO) ٤۳۸,۹۹
٦۸,۹۰(LO)	(LO) ٤۳۹,٤۱	(TO) ٦۲۱,۰۹	(TO) ٦۲۱,۰۹	(LO) ٦٤۲,٦۱

تانسور دی الکتریک- تانسور دی الکتریک برای بلور $LaCoO_3$ در فاز مکعبی به دلیل تقارن قطری است و نتایج محاسبات به‌صورت زیر است:

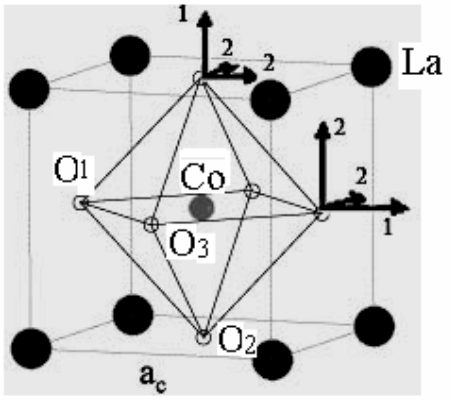
$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 48.26 & 0 & 0 \\ 0 & 48.26 & 0 \\ 0 & 0 & 48.26 \end{pmatrix}$$

تانسور بار مؤثر بورن - کم و زیاد شدن فاصله بین صفحات بار در فونون‌های اپتیکی بلور منجر به ایجاد نیرویی اضافی و در نتیجه آن ایجاد میدان الکتریکی بین صفحات می‌شود. این جفت‌شدگی بین میدان الکتریکی و فونون‌های اپتیکی را به عنوان تانسور بار مؤثر بورن می‌شناسیم و با رابطه (۲) تعریف می‌شود [٥].

$$\bar{Z}^m_\alpha = \sum_{k\beta} Z^*_{k,\alpha,\beta} U_{m,q=0}(\alpha\beta) \qquad (۲)$$

که در آن m مد مورد بررسی است و $U_{m,q=0}$ بردار ویژه فونونی و α و β مختصات کارتزین و k اندیس اتمها است.

برای بلورهای پروسکایت ABO_3 در فاز مکعبی اتم‌های فلزی A و B در مراکز تقارن بلور قرار گرفته‌اند شکل ٤. این بلور دارای تانسورهای بار مؤثر بورن همسانگرد هستند و اتم‌های اکسیژن در مراکز وجوه قرار گرفته‌اند و بنابراین دارای دو جهت موازی و عمود بر هر یک از وجوه مکعب هستند که با نشانه‌های ۱ و ۲ وعلامت‌گذاری شده‌اند, در هر سلول واحد یک اتم لانتانیوم و یک اتم کبالت و سه اتم اکسیژن وجود دارد [٦].



شکل ٤: ساختار بلور پروسکایت ABO_3 در فاز مکعبی, بردارهای کوچک نمایان‌گر دو جهت برای اتم اکسیژن هستند[۷]

نتایج محاسبات برای بار مؤثر در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳: بار مؤثر بورن برای بلور **$LaCoO_3$** در فاز مکعبی.

	La	Co	O_1	O_2	O_3
xx	٤,۱٤	۷,۲۹	-۲,۳٦	-۲,۳٥	-٦,۷۱
xy	-۰,۰۱	-۰,۲۱	۰,۱۱	۰,۰٦	۰,۰۱
xz	-۰,۰۱	-۰,۱۸	۰,۰٤	۰,۱۱	۰,۰۱
yx	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰
yy	٤,۱٤	۷,۲۹	-۲,۳٦	-٦,۷۱	-۲,۳٥
yz	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰
zx	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰
zy	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰
zz	٤,۱٤	۷,۲۹	-٦,۷۱	-۲,۳٦	-۲,۳٦

عناصر قطری تانسور بار مؤثر بورن تقریبا برای تمام اتمها متقارن است. سایر عناصر تانسور تقریبا ناچیز است. این تقارن بارها نشان می‌دهد که این بلور تقریبا دارای پیوندهای یونی می باشد.

مرجع‌ها

[1] N. Orlovskaya N. Browning and A. Nicholls, " Ferroelasticity in mixed conducting $LaCoO_3$ based perovskites: a ferroelastic phase transition", *Acta Materialia* Vol. **51** (2003) 5063–5071.

[2] G Maris, " Structural Transitions Induced by Charge and Orbital Ordering in Transition Metal Oxides" Ph.D.-thesis, University of Groningen (2004).

[3] D. Fuchs, L. Dieterle, E. Arac, R. Eder, P. Adelmann, V. Eyert, T. Kopp, R. Schneider, D. Gerthsen, and H. V. Löhneysen, "Suppression of the ferromagnetic state in $LaCoO_3$ films by rhombohedral distortion" *Phys. Rev. B* **79**, (2009) 024424-9.

[٤] G. Burns and B. A. Scott," Lattice Modes in Ferroelectric Perovskite: PbTiO3", *Phys. Rev. B*, Vol. **7**, (1973) 3088-3103.

[٥] Ph. Ghosez, J.-P. Michenaud and X. Gonze, "Dynamical atomic charges: The case of ABO_3 compounds" , *Phys. Rev. B* **58**, (1998) 6224-6240.

[٦]- R. J. Radwaski and Z. Ropka, "Magnetism and electronic structure of $LaMnO_3$ and $LaCoO_3$Physica B: Condensed Matter Vol. **281-282**, (2000) 507-509.

[٧] W. Zhong, R. D. King-Smith, and David Vanderbilt, "Giant LO-TO Splittingsin Perovskite Ferroelectrics", Phy. Rev. Lett. 72, (1994) 3618–3621