بررسی خواص ساختاری، الکترونی و مکانیکی اکسید اسپینل $MgAl_2O_4$

شیرزاد، طیبه[۱]؛ رهنمای علی‌آباد، حسین اصغر[۲] ؛حسینی، سیدمحمد [۳] ؛ بنام، محمد رضا[۱]

[۱] گروه فیزیک دانشگاه پیام نورمشهد

[۲] گروه فیزیک دانشگاه تربیت معلم سبزوار

[۳] گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

خواص مکانیکی بلور اسپینل $MgAl_2O_4$ از قبیل بار موثر بورن، ثابت دی الکتریک در مرکز منطقه‌ی بریلوین با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی(DFT) در تقریب چگالی موضعی بررسی شده است . نتایج بدست آمده از ساختار نواری نشان می‌دهند که این ترکیب نیمرساناست و گاف نواری ۳/۷ الکترون ولت دارد. مقادیر بارهای موثر بورن برای اتم‌ها نشان دهنده‌ی انتقال بار طولی آن است و قطری بودن این تانسور نتیجه‌ی مستقیمی از مشخصه‌ی پیوند یونی در اسپینل است.

Investigation of structural, electronic and mechanical properties of Oxide Spinel $MgAl_2O_4$

[1]Shirzad, Tayebeh; [2]Rahnamaye Aliabad, Hossein Asghar; [3]Hosseini, Seyed Mohammad; [1]Benam, Mohammad Reza

[1]Department of physics, Payam Noor University of Mashhad ,Mashhad
[2] Department of Physics, Sabzevar Tarbiat Moallem University,Sabzevar
[3]Department of physics, Ferdowsi Uuniversity of ,Mashhad, Mashhad

Abstract

Mechanical properties of spinel crystal $MgAl_2O_4$ such as effective charge of born, dielectric constant in center of Brillouin zone have investigated by using density functional theory with local density approximation. Obtained results show that this composition is semiconductor and its band gap is 3.7 eV. Born effective charge values for atoms are related to longitudinal charge transitions and diagonal of this tensor is related to ionic bond of spinel.

PACS No. 71.20, 62.20

مقدمه

اکسیدهای اسپینلی جزء طیف مهمی از ترکیبات سرامیکی با ویژگی‌های الکتریکی، ،مکانیکی، اپتیکی ومغناطیسی قابل توجه هستند. گاف نواری مشاهده شده در این ساختارها کاربردهای اپتیکی و فوتوالکترونیکی فراوانی دارد[۱]. در ترکیبات سرامیکی به دلیل ویژگی‌های مطلوب در نقاط ذوب بالا(۱۲۵۰ درجه) ،،مقاومت بالا و مقاومت در برابر صدمات شیمیایی مورد توجه خاص قرار گرفته‌اند[۲]. اکسید دی آلومینیوم منیزیم به‌صورت یک نمونه از خانواده‌ی AB_2O_4 که ساختار اسپینلی دارد در نظر گرفته می‌شود. برای محاسبه‌ی خواص متنوع اسپینل $MgAl_2O_4$ از روش‌های مختلف اصول اولیه استفاده می‌شود که می‌توان به روش پتانسل کامل خطی شده‌ی موج تخت FP-LAPW در غالب تقریب چگالی موضعی اشاره کرد[۳]. در این پژوهش به کمک محاسبات اصول اولیه DFT-LDA به بررسی ساختار نواری وبرخی ویزگیهای اسپینل $MgAl_2O_4$ می‌پردازیم.

روش انجام محاسبات

برای انجام محاسبات در این مقاله از نرم‌افزار Abinit استفاده شده است[۴]. این برنامه بر مبنای محاسبات اصول اولیه با کمک روشهای شبه پتانسیل واستفاده از امواج تخت در غالب نظریه‌ی تابعی چگالی استوار است[۵]. انرژی همبستگی- تبادلی در تقریب چگای موضعی[۶] با استفاده از داده‌های گاز الکترونی همگن سپرلی-آلدر[۷]محاسبه شده است و از شبه پتانسیل نرم پایسته ترولیر-مارتینز[۸] برای اتم‌های بلور استفاده کرده‌ایم. حالت‌های $3s^2$ اتم منیزیم، $3p^1$ و $3s^2$ اتم آلومینیوم و همچنین حالت‌های $2p^4$ و $2s^2$ اتم اکسیژن به‌عنوان حالت‌های ظرفیت درنظرگرفته شده‌اند. توابع موج رابرحسب امواج تخت تا انرژی قطع ۳۰ Ha (۱Ha=۲۷/۱۱۳eV) بسط داده‌ایم و انتگرال‌ها را روی منطقه‌ی بریلوین با یک جمع روی شبکه‌ی ۲×۲×۲ از نقاط k جایگزین کرده‌ایم.

اختلال وارد شده به بلور برای محاسبه‌ی بار موثربورن که در اینجا بررسی می‌شود عبارت ازجابه‌جایی U_m اتم‌ها از موقعیت تعادلشان است که ما بحث خود را به آن دسته از جابه‌جایی‌های اتمی که تناوب یاخته‌ی اولیه را حفظ می‌کنند،محدود و هم چنین خواص را در دمای صفر بررسی می‌کنیم. پاسخ متناظر این اختلال نیروها هستند، F_m که با استفاده از آن می‌توان توابع پاسخ مطلوب را ساخت. ماتریس ثابت‌های نیرو بین اتمی به صورت زیر است:

$$C_{R\alpha,R\beta} = \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial u_{R\alpha}\partial u_{R\beta}} \qquad (۱)$$

که تبدیل فوریه‌ی ماتریس فوق منجر به معرفی ماتریس دینامیکی می‌شود:

$$D = \begin{pmatrix} D_{11} & \dots & D_{1N} \\ \dots & \dots & \dots \\ D_{N1} & \dots & D_{NN} \end{pmatrix} \qquad (۲)$$

سرانجام با اعمال قانون دوم نیوتن و تقریب نزدیکترین همسایه‌ها به این سیستم به رابطه‌ی زیر خواهیم رسید:

$$\left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial^2 E_{tot}(R)}{\partial R_I \partial R_J} - \omega^2 \right| = 0 \qquad (۳)$$

که مربع بسامد فونونی متناسب با مشتقات دوم انرزی و یا همان ماتریس دینامیکی است که با قطری سازی این ماتریس، بسامدهای فونونی بدست می‌آیند . برای استنتاج بار موثر از اندازگیری‌ها ،رابطه‌ای توسط Kurosawa ارایه شده [۹] و اخیرا در بسیاری از ترکیبات ، عمدتا اکسیدها[۱۳-۱۰] ، مورد استفاده قرار گرفته است. این رابطه نشان می‌دهد که بار موثر بورن Ze (که e بار الکترون است) در یک میدان موثر کروی همسانگرد مرتبط با فرکانس‌ها فونونی TO و LO است که این فرکانس‌ها در رابطه زیر تعریف می شوند:

$$\sum_{j=1}^{n_{IR}} (\omega_j^2(LO) - \omega_j^2(TO)) = \frac{1}{\varepsilon_0 V} \sum_{k=1}^{n_{atom}} \frac{Z_k^2 e^2}{m_k} \qquad (۴)$$

که جمع در طرف راست معادله بر روی تمام اتم‌ها با جرم m_k است که سلول واحد را با حجم V در بر می‌گیرند و طرف چپ جمع روی تمام مدهای رامان فعال است. ε_0 ثابت دی الکتریک خلا است.

نتایج

بلور اسپینل معمولی دارای یک ساختار مکعبی با گروه فضایی Fd3m [۱۴] و ۵۶ اتم به ازای سلول واحد است. موقعیت اتم‌ها به گونه‌ای است که کاتیونها به صورت ۴ لایه‌ای با موقعیت خاص 8a Wyckoff و ۸ لایه‌ای با موقعیت خاص 16d Wyckoff و اکسیژن‌ها با موقعیت خاص 32e Wyckoff در یک زیر شبکه شبه fcc تنگ‌چین قرار گرفته‌اند.

الف- نتایج ساختاری

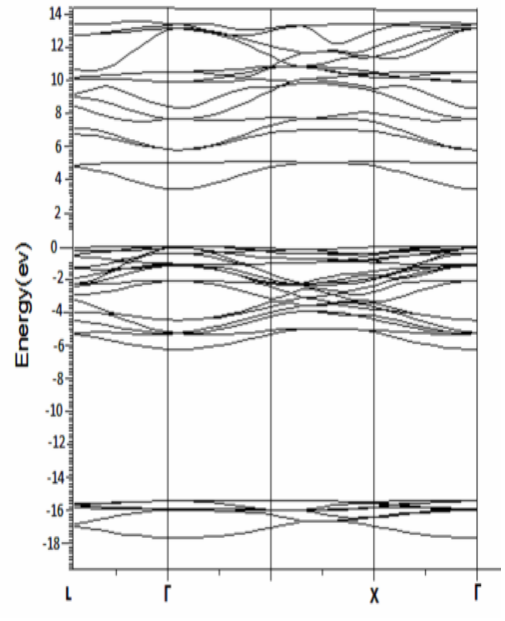
نتایج بدست آمده از واهلش ساختاری برای ساختار مکعبی معمولی اکسید دی آلومینیوم منیزیم در جدول ۱ خلاصه شده است. نتایج بدست آمده در توافق خوبی با نتایج دیگران است.

جدول۱:پارامتر ساختاری برای $MgAl_2O_4$ بر حسب آنگستروم

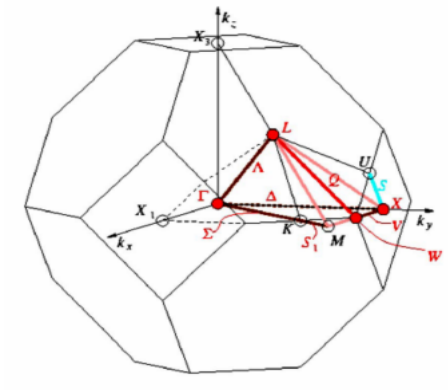
نظری[۹،۱۰،۱۱]	تجربی[۸]	کار حاضر	پارامتر شبکه
۸/۰۸۳ ، ۸/۰۲۷ ، ۷/۹۰۵	۸/۰۸۳۶	۸/۰۶	a

ب- نتایج الکترونی

ساختار نواری محاسبه شده اسپینل $MgAl_2O_4$ در شکل۱ آورده شده است. مقیاس انرژی الکترون ولت است و سطح فرمی در انرژی صفر در نظر گرفته شده است. این ساختار نواری با توجه به مسیرهای در نظر گرفته شده درمنطقه اول بریلوئن که در شکل ۱-ب نشان داده شده است رسم گردیده است. نوار ظرفیت به وسیله‌ی یک گاف نواری مستقیم ۳/۹ eV از نوار رسانش در نقطه‌ی Γ مجزا شده است. نتایج تجربی دیگران مقدار گاف نواری را برای $MgAl_2O_4$ ، ۷/۸ eV گزارش داده‌اند[۱۵]. گاف نواری محاسبه شده از مقدار تجربی کوچکتر است که این ناهم خوانی ناشی از تقریب LDA است. دو گاف نواری غیر مستقیم نیز در طول Γ-L و Γ-X به ترتیب با مقادیر۵eV و۷ eV مشاهده می شود. شکل ۲ چگالی حالت‌های کلی محاسبه شده برای ساختار اسپینلی $MgAl_2O_4$ را نشان می‌دهد. محور انرژی برحسب Ha بیان شده است . بالای نوار ظرفیت از حالتهای 2p اکسیژن که با اربیتالهای 3s منیزیم و3p آلومینیوم هیبرید شده است تشکیل شده است.

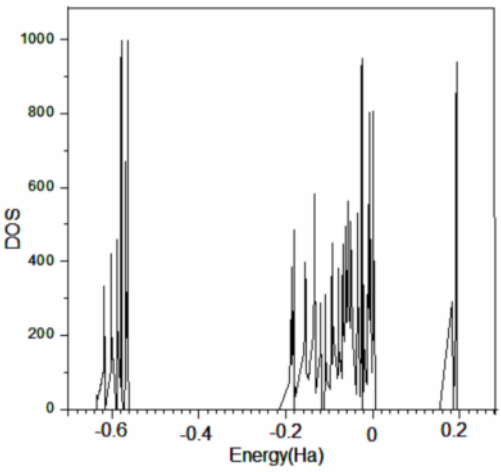


(الف)



(ب)

شکل ۱-الف)ساختار نواری ب)منطقه‌ی اول بریلوین ساختار اسپینل $MgAl_2O_4$



شکل۲ چگالی کلی حالتها(۱Ha =۲۷/۲۱۱۴eV)

ج-نتایج مکانیکی

کم وزیاد شدن فاصله‌ی بین صفحات بار در فونون‌ها اپتیکی بلور منجر به ایجاد نیروی اضافی وبه موجب آن ایجاد میدان الکتریکی بین صفحات می‌شود. این جفت شدگی بین فونون‌ها اپتیکی ومیدان الکتریکی را تحت عنوان بار موثر بورن برای هر اتم می‌شناسیم. برای بلورهای اسپینلی AB_2O_4 نرمال با توجه به اینکه اگر حتی هر آنیون در اسپینل بوسیله‌ی ۳ کاتیون هماهنگ اکتاهدرالی از آلومینیوم ویک کاتیون اکتاهدرالی از منیزیم احاطه شده باشد میدان موثر عمدتا همسانگرد است. ویژگی قطری بودن تانسور نتیجه‌ی مستقیمی از مشخصه‌ی پیوند یونی در اسپینل است. قطری بودن تانسور بار موثر در ساختارهای مکعبی اسپینل است، زیرا ساختارهای بلوری دیگر عناصر غیر قطری نیز دارند. از آنجا که در ساختار مکعبی اسپینل پیوندها یونی می‌باشند، بنابراین می توان گفت که قطری بودن تانسور به پیوند یونی ارتباط دارد.

درجدول ۲ ثابت دی الکتریکی فرکانس‌های بالا و بار موثر بورن را در مقایسه با مقادیر تجربی آورده شده است. ضریب شکست که از جذر تابع دی‌الکتریک بدست می آید برابر با مقدار ۱/۹۳ می باشد. ضریب شکست بدست آمده که قبلا توسط یکی از همکارانمان با استفاده از روش FP-LAPW گزارش شده بود برابر است با ۱/۷۷[۱۶] . نتایج بدست آمده در توافق خوبی با نتایج دیگران است.

جدول۲-بارهای موثر بورن برای اسپینل نرمال $MgAl_2O_4$ وثابت دی الکتریک

کار تجربی[۱۷]	کار حاضر	بارموثر
۱/۲ (-)+ ۰/۴	۱/۸۰۲۴۱۳	$Z^*_1(Mg)$
۲/۷ (-)+ ۰/۲	۲/۷۳۹۷۶۳۷	$Z^*_1(Al)$
-۱/۸۹۲ (-)+ ۰/۰۴	-۱/۸۰۶۳۶۹	$Z^*_1(O)$
۲/۸۹ و ۲/۹۲	۳/۷۱	ε_∞

نتیجه‌گیری

در این کار ویژگی ساختاری اکسید اسپینل $MgAl_2O_4$ و بار موثر بورن و ثابت دی الکتریک با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی بر پایه‌ی امواج تخت وشبه پتانسیل‌ها محاسبه شده است .ساختار نواری یگ گاف نواری مستقیم ۳/۹ eV رادر جهت Γ-Γ را برای این ساختار نشان می‌دهد که بر نیمرسانا بودن دی اکسید منیزیم آلومینیم تاکید دارد. مقادیر بارهای موثر بورن محاسبه شده برای اتم‌ها نشان دهنده‌ی انتقال بار در راستای تغییر طول آن است **که** مقدار محاسبه شده در توافق خوبی با داده‌های تجربی است. ضریب شکست بدست آمده برابر با مقدار ۱/۹۳ می باشد.

مراجع

[۱] Ueda N, Omata T, Hikuma N, Ueda K, Mizoquchi H, Hashimoto T and Kawazoe H 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61**(1954).

[۲] C. Baudín, R. Martínez, and P. Pena," *High-Temperature Mechanical Behavior of Stoichiometric Magnesium Spinel* ",J. Am. Ceram. Soc. **78**, (1995) 1857-1862.

[۳] J .P. Perdew and Y. Wang " *Accurate and simple analytic representation of the electrongas correlation energy*" Phys. Rev. B **45** (1992) 13 244.

[۴] X.Gonze, J.-M.Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese. L. syndic, M. Mikami, Ph. Ghosez, J. Y. Raty, and D.C. Allan, "*First-principles computation of material properties: the ABINIT software project*", Comput. Mater. Sci**. 25**, (2002) 478.

[۵] W. Kohn and L.J. Sham, "*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*", Phys.Rev. **140**, (1965) A1133-A1138.

[۶] P. Hohenberg and W. Kohn, "*Inhomogeneus Electron Gas*", Phys.Rev. **136**, (1964) B864-B871

[۷] D. M Ceperley and B. J. Alder, "*Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*", Phys. Rev. Lett. **45**, (1980)566-569.

[۸] N. Troullier, and J. L. Martins, "*Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*", Phys. Rev. b **43**, (1991)1993-2006

[۹] T. J. Kurosawa , *J. Phys. Soc. Japan* **16** (1961) 1298.

[۱۰] J. F. Scott, *Phys. Rev.* B **4** (1971)1360.

[۱۱]F. Gervais , *Solid State Commun.* **18** (1976) 191.

[۱۲] F. Gervais and H. Arend ,*Z. Phys.* B **50**(1983) 17.

[۱۳] Gervais F and Kaczmarek W 1983 *Z. Phys.* B **51** 137

[۱۴] R. J. Hill, J. R. Graig, and G. V. Gibbs, Phys. Chem. Miner. 4, 317 (1979).

[۱۵] M. L. Bortz, R. H. French, D. J. Jones, R. V. Kasowski and F. S. Ohuchi, Phys. Scr. **41**, 537 (1990).

[۱۶] S. M. Hosseini," *Structural, electronic and optical properties of spinel $MgAl_2O_4$ oxide*", physica status solidi (b),**245** (2008) 2800-2807.

[۱۷] E. D. Palik and et .al. " *Handbook of Optical Constants of Solids",* vol **2** (London: Academic)(1991).