

Calculation of the structural properties of the cubic phase of $LaCrO_3$ using Full Potential Linearized Augmented Plane waves (FP-LAPW) method

H. Salehi¹; S. Hosseini²

Received: 2016.1.6
Accepted: 2016.8.25

Abstract

In this paper, the structural properties (such as lattice constant, bulk modulus, compressibility,...) of cubic phase $LaCrO_3$ 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 using Wien2k package. 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 cubic $LaCrO_3$. The results show that, there is a strong covalent band between O-O, Cr-O and La-O. These results are in good agreement with the published theoretical and experimental data.

Keywords: $LaCrO_3$, lattice constant, bulk modulus, density functional theory, FP-LAPW, GGA

¹ Associate Professor of Physics, University of Shahid Chamran Ahvaz

² Ph. D. Student of Physics, University of Shahid Chamran Ahvaz

محاسبه خواص ساختاری لانتانیوم کرومیت در فاز مکعبی با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW)

حمدا... صالحی^۱

سمیه حسینی^۲

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۰/۱۶

تاریخ تصویب: ۹۵/۶/۳

چکیده

در این مقاله خواص ساختاری لانتانیوم کرومیت از جمله ثابت شبکه و مدول حجمی در فاز مکعبی با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) با تقریب های مختلف انجام گرفته است. نتایج نشان می دهند که پارامترهای ساختاری محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA نسبت به تقریب LDA، سازگاری بیشتری با نتایج تجربی دارد. همچنین در نظر گرفتن قطبش اسپینی تغییراتی جزئی در پارامترهای شبکه 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 در جهت بهبود نتایج و نزدیک شدن آن‌ها به مقادیر تجربی است. مطالعه چگالی ابر الکترونی این ترکیب نشان می‌دهد به دلیل وجود کاتیون‌های Cr^{+3} و La^{+3} و آنیون O^{-2} ، بین اتم‌های کروم و اکسیژن پیوند قوی کووالانسی و بین اتم‌های $Cr-Cr$ و $La-La$ پیوند فلزی و $Cr-O$ ، $O-O$ و $La-O$ پیوند کووالانسی برقرار است. نتایج محاسبات انجام شده سازگاری خوبی با نتایج نظری و تجربی دارند.

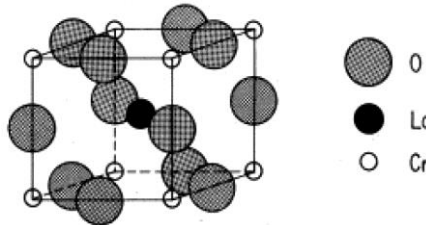
واژه‌های کلیدی: لانتانیوم کرومیت، ثابت شبکه، مدول حجمی،

نظریه تابعی چگالی، GGA، FP-LAPW

۱. مقدمه

لانتانیوم کرومیت ترکیبی از سه عنصر لانتانیوم، کروم و اکسیژن است. این سرامیک دارای ساختار پرووسکیت گونه ABO_3 می‌باشد [۱]. لانتانیوم کرومیت خالص نوعی عایق انتقال‌دهنده بار با رسانایی ضعیف از نوع p می‌باشد که این رسانایی با افزایش دما و ناخالصی، افزایش می‌یابد [۲،۳]. افزودن ناخالصی به لانتانیوم کرومیت، به خصوص جایگزینی عناصر A یا B با عناصر قلیایی خاکی و فلزات واسطه گروه ۳d، باعث افزایش چشمگیر رسانایی الکتریکی و گرمایی؛ افزایش مقاومت در برابر خوردگی؛ افزایش دمای ذوب (در حدود $2500^\circ C$)؛ افزایش استحکام و پایداری شیمیایی در این ترکیب در بازه‌ای از فشار اکسیژن بین $10^{-16} Pa$ تا $10^5 Pa$ در دمای $1273K$ می‌شود [۴]. لانتانیوم کرومیت ماده‌ای است که در دمای اتاق دارای ساختار اورتورومبیک است و با افزایش دما شروع به تغییر ساختار می‌کند. در دمای $280^\circ C$ ساختار آن تبدیل به رومبوهدرال و در دمای بالاتر از $1600^\circ C$ دارای ساختار مکعبی می‌گردد [۵]. ترکیبات بر پایه لانتانیوم کرومیت به علت داشتن خواصی چون رسانایی الکتریکی، رسانایی گرمایی، استحکام و مقاومت بالا در مقابل خوردگی، کاربردهای فراوانی در صنعت از جمله در سلول‌های سوختی حالت جامد و گرم‌کن‌های الکتریکی دارد و مورد توجه بسیاری از محققین می‌باشد [۶،۷]. علاوه بر این، لانتانیوم کرومیت به عنوان الکترودهای هیدرودینامیکی مغناطیسی و فولاد رسانا در

صنعت تجزیه استفاده می شود [۴۸]. برای اطلاعات بیشتر در مورد ساخت، کاربرد و اثر فشار روی این ترکیب می توان به مراجع [۴، ۹-۱۲] مراجعه کرد. شکل (۱) سلول واحد ساختار $LaCrO_3$ را در فاز مکعبی نشان می دهد [۱۲، ۱۳].



شکل ۱: سلول واحد ساختار $LaCrO_3$ در فاز مکعبی

لانتانیوم کرومیت خالص، ماده‌ای پادفرومغناطیسی از نوع G با دمای نیل 290K می باشد. به بیان دیگر برای لانتانیوم کرومیت در این دما گذار فازی از حالت نظم مغناطیسی به بی نظمی مغناطیسی وجود دارد [۱۴]. لانتانیوم کرومیت و ترکیبات آن دارای مقاومت گرمایی بالایی بوده و به همین جهت به خوبی می توان از این مواد در دماهای بالا استفاده کرد. دمای ذوب لانتانیوم کرومیت خالص حدود 2790K و ضریب سیبک برای این ترکیب حدود 520 mV/K می باشد [۱۲]. همچنین در سال ۱۹۸۰ لم و ویل [۱۵] ساختار الکترونی خانواده $LaMO_3$ ($M = Ti - Co$) را با اندازه گیری طیف فوتوالکتریکی ایکس مورد مطالعه قرار دادند. آن ها نتایج حاصل از مشاهدات خود را با مدل نظری خوشه های ملکولی، و مدل چند گانه یون آزاد مقایسه کردند. در سال ۱۹۹۸ هاشیموتو و همکاران اثر فشار را بر تغییر فازهای مختلف $LaCrO_3$ بررسی کردند [۱۶]. در سال ۲۰۰۲، استرووی و همکاران ساخت سرامیک های مختلف بر پایه ترکیبات لانتانیوم کرومیت را مطالعه کردند [۱۷]. زانگ در سال ۲۰۰۴ $LaCrO_3$ را به عنوان اتصال دهنده های داخلی در سلول های سوختی حالت جامد بررسی نمود [۱۸] و در سال ۲۰۰۷ تسگای و همکاران روش های ساخت ساختار بلوری و خواص مغناطیسی ترکیبات $LaCr_{1-y}Mn_yO_3$ ($0 \leq y \leq 0.3$) را مورد مطالعه قرار دادند [۱۹]. لذا در این کار ویژگی های ساختاری لانتانیوم کرومیت از جمله

ثابت شبکه، مدول حجمی، میدان مغناطیسی فوق ریز، چگالی ابر الکترونی و... با استفاده از نظریه تابعی چگالی و با تقریب های مختلف مورد بررسی قرار می گیرد.

۲- روش محاسبات

محاسبات با استفاده از روش FP-LAPW در چارچوب نظریه تابعی چگالی با تقریب های شیب تعمیم یافته (GGA) و چگالی موضعی (LDA) و نرم افزار Wien2k انجام گرفته است [۲۰-۲۳] (در تقریب چگالی موضعی، انرژی تبادل-همبستگی به صورت یکتایی تعریف می شود اما در (GGA) شکل کلی انرژی تبادل-همبستگی به صورت زیر است:

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

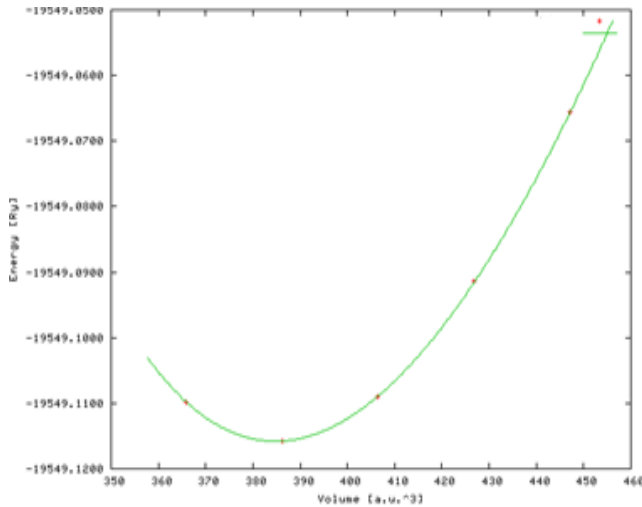
که در آن $\rho(r)$ چگالی و ε_X^{Unif} انرژی تبادل یکنواخت است که خود تابع چگالی است. علاوه بر این نحوه انتخاب تابع F_X به تقریب های مختلف منجر می شود. ثابت شبکه که به صورت تجربی اندازه گیری شده، برای ساختار مکعبی برابر $A = 3.90$ می باشد که در محاسبات از آن استفاده شده است [۱۴]. برای جداسازی حالت های ظرفیت از مغزی، انرژی مرز جدایی بین الکترون های ظرفیت و مغزی را برابر $Ry = 6$ در نظر گرفتیم. همگرایی را بر مبنای انرژی قراردادیم که با ۱۴ چرخه و با اختلاف انرژی 0.0000425 ریدبرگ به همگرایی رسیدیم. برای رسیدن به این همگرایی ۵۳۵ موج تخت ایجاد شده است. تعداد نقاط در نظر گرفته شده ۴۰۰۰ نقطه بود که به ازای آن یک شبکه (k-mesh) $16 \times 16 \times 16$ ایجاد شد. پارامتر همگرایی RK_{max} را (که در آن R کمینه شعاع مافین-تین و K_{max} بیشینه بردار شبکه وارون است) ۷ انتخاب کردیم، این پارامتر تعداد پایه ها را در محاسبات کنترل می کند.

۳- نتایج

الف: ساختار الکترونی

برای این منظور انرژی حالت پایه ترکیب $LaCrO_3$ برای هر مورد محاسبه و سپس این انرژی با تغییرات جزئی در حوالی حجم تعادلی وردش داده می شود. در این جا محاسبات را

بر حسب تقریب‌های $GGA96$ و LDA ، در دو حالت با در نظر گرفتن قطبش اسپینی ($GGA96+sp$ ، $LSDA$) و بدون در نظر گرفتن قطبش اسپینی انجام دادیم که نتایج یکی از این محاسبات در شکل (۲) رسم شده است.



شکل ۲: نمودار انرژی بر حسب حجم با استفاده از تقریب $GGA96+sp$ برای ساختار مکعبی ترکیب $LaCrO_3$

در برنامه محاسباتی مورد نظر، تغییرات انرژی بر حسب حجم از طریق معادله حالت مورناگون داده می‌شود [۲۴]. در این محاسبات، ابتدا وابستگی انرژی به حجم محاسبه و سپس با به کار بردن معادله حالت مورناگون، ثابت شبکه، a ، مدول حجمی، B و مشتق آن نسبت به فشار، B' ، تراکم پذیری κ_T ، حجم سلول اولیه، V_0 ، و انرژی حالت پایه در دما و فشار صفر محاسبه شده است. در این محاسبات در مرحله اول از برهمکنش‌های اسپین-مدار صرف نظر و در مرحله دوم، محاسبات با در نظر گرفتن این برهمکنش‌ها انجام شده است. این محاسبات با دو تقریب برای پتانسیل تبادل-همبستگی انجام و با نتایج تجربی و نظری دیگران مقایسه گردید. نتایج حاصل و درصد اختلاف آن با مقادیر تجربی در جدول (۱) آمده است.

جدول ۱: پارامترهای ساختاری محاسبه شده در این کار

و مقایسه آن با نتایج دیگران در ترکیب $LaCrO_3$

کمیت 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
درصد اختلاف با مقدار 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	-	-
$E_g(R_e)$	-۱۹۵۴/۰۰۸	-۱۹۵۴/۱۱۶	-۱۹۵۳/۵۹۰	-۱۹۵۳/۵۹۰	-	-
$V_0(A^3)$	۵۵/۳۰۶	۵۶/۹۹۶	۴۱/۹۸۲	۴۱/۹۸۲	۶۰/۲۳۶	۶۱/۷۰۵
درصد اختلاف با مقدار تجربی	۸/۲	۵/۴	۳۰/۳	۳۰/۳	-	۲/۵

همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، نتایج محاسبات انجام شده سازگاری نسبتاً خوبی با نتایج تجربی دارد. همچنین بر طبق اطلاعات فعلی ما هنوز داده‌های تجربی برای مدول حجمی و مشتق آن گزارش نشده است تا بتوان با آن مقایسه نمود. با توجه به این جدول می‌بینیم که نتایج حاصل از تقریب GGA نسبت به تقریب LDA به مقادیر تجربی نزدیکتر است. به علاوه اثر قطبش اسپینی در تقریب GGA در جهت بهبود و نزدیک‌تر شدن نتایج به مقادیر تجربی آن‌ها می‌باشد. در واقع اعمال قطبش اسپینی به‌طور کلی ثابت‌های شبکه و حجم‌های تعادلی را با تجربه نسبت به GGA سازگارتر می‌کند که این مسئله در مورد سیستم‌هایی با نظم مغناطیسی (مانند لانتانوم کرومیت) طبیعی و قابل پیش‌بینی است. با در نظر گرفتن قطبش اسپینی، در نواحی درون جایگاهی (بین کره‌های مافین - تین) با

افزایش عدد اتمی تصحیحات نسبیته قابل ملاحظه می شود. برای درک بیشتر مفهوم تصحیحات نسبیته باید از معادله دیراک استفاده شود. از این معادله مشخص است که با افزایش عدد اتمی قطبش اسپینی تأثیر بیشتری خواهد داشت. در حالت کلی افزایش ثابت های شبکه و در پی آن افزایش حجم پس از اعمال قطبش اسپینی، به علت پهن تر شدن چگالی حالت ها (یا کاهش چگالی حالت ها در سطح فرمی) در این حالت می باشد. این کاهش چگالی با توجه به مدل استونر و پارامتر استونر (I) که به صورت مشتق مرتبه دوم انرژی تبدیلی-همبستگی نسبت به گشتاور مغناطیسی ($I = \partial^2 E_{xc} / \partial M^2$) تعریف می شود قابل توجه است [۲۶]. همان طور که مشاهده می شود پهن شدن چگالی پس از اعمال قطبش اسپینی به پارامتر استونر بستگی دارد. از آن جا که نتایج به دست آمده در این تحقیق، پس از اعمال قطبش اسپینی حاکی از افزایش حجم سلول واحد $LaCrO_3$ مکعبی و در نتیجه پهن شدن چگالی حالت ها (کاهش چگالی در سطح فرمی) می باشد، پس نتیجه می گیریم که احتمالاً پارامتر استونر برای این ترکیب عددی بزرگ تر از یک می باشد. البته همان طور که در جدول (۱) مشاهده می کنیم در تقریب LDA، آثار قطبش اسپینی تغییری ایجاد نمی کنند. همچنین با توجه به مقادیر به دست آمده برای ثابت شبکه و حجم سلول واحد با استفاده از تقریب های شیب تعمیم یافته و چگالی موضعی نتیجه می گیریم، این تقریب ها، مقادیر کمتری نسبت به مقدار تجربی این پارامترها به دست می دهند که به نظر می رسد در این تقریب ها یک فشار مثبت نسبت به دستگاه وارد می شود که مدول حجمی را نیز می توان بر اساس همان فشارهای اعمال شده به دستگاه بیان کرد. در کل مشاهده می شود که پارامترهای ساختاری محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA نسبت به LDA در مقایسه با مقادیر تجربی توافق بهتری دارد. علاوه بر این، نزدیک ترین فاصله بین اتم ها در این ترکیب بیانگر این است که فاصله بین اتم ها به نوع تقریب اعمالی برای پتانسیل تبدیلی-همبستگی وابسته نیست و تنها به ثابت های شبکه وابسته اند و این فواصل، برای تمامی حالت هایی که با ثابت نظری محاسبه شده اند با یکدیگر یکسان و برای تمامی حالت های با قطبش اسپینی و غیر قطبش اسپینی که با ثابت تجربی محاسبه شده اند با یکدیگر یکسان می باشند.

ب: میدان مغناطیسی فوق ریز

جهت مطالعه بهتر خواص ساختاری ترکیب لانتانیم کرومیت، حالت‌های مغزی، شبه مغزی و ظرفیت، برای اتم‌های تشکیل دهنده این ترکیب در جدول (۲) آورده شده‌اند. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌کنیم اتم‌های لانتانیم و کروم، هر دو در اربیتال d تراز ظرفیت خود الکترون دارند. لایه ظرفیت اتم‌های La و Cr را به ترتیب نوارهای $6s^2, 5d^1$ و $4s^1, 3d^5$ تشکیل می‌دهند. الکترون‌های مغزی گسترش فضایی کمی دارند و به دلیل جایگزیدگی در پیوندها نقش چندانی ندارند اما الکترون‌های ظرفیت دارای گسترش فضایی بیشتری هستند و در پیوندها نقش اساسی ایفا می‌کنند.

جدول ۲: حالات نظری مغزی و شبه مغزی و ظرفیت اتم‌های La, Cr, O .

نوع اتم	حالت 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 طور کلی الکترون‌های d در تعیین خواص فلزات واسطه غالب هستند و پُرشدن جزئی نوار d در این دسته از فلزات سبب می‌شود هنگامی که ترکیب را در حالت قطبش اسپینی بررسی می‌کنیم، سیستم خواص مغناطیسی پیدا کند و همین خاصیت باعث به وجود آمدن میدان مغناطیسی فوق ریز می‌گردد. جدول (۳) میدان مغناطیسی فوق ریز را برای اتم‌های تشکیل دهنده $LaCrO_3$ ، نشان می‌دهد.

جدول ۳: میدان مغناطیسی فوق ریز (بر حسب کیلو گوس) برای اتم‌های

تشکیل دهنده ترکیب $LaCrO_3$ مکعبی

اتم	الکترون‌های ظرفیت	الکترون‌های مغزی	الکترون‌های شبه مغزی	میدان مغناطیسی فوق ریز 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 میدان مغناطیسی فوق ریز تجربی برای اتم لانتانیم می باشد. میدان مغناطیسی فوق ریز از سه منشأ سهم اُریتالی، سهم دوقطبی اسپینی و سهم تماس فرمی حاصل می شود که سهم اُریتالی و سهم دوقطبی اسپینی در تقارن های مکعبی صفر می باشند، در نتیجه این میدان، ناشی از هر دو سهم الکترون های مغزی و الکترون های ظرفیت خواهد بود. علاوه بر این چون اتم های Cr و La در بلور $LaCrO_3$ دارای گشتاور مغناطیسی هستند این گشتاورها در سلول واحد بلور، درون کره های مافین-تین محاسبه می شوند. گشتاور مغناطیسی کل بلور با مجموع گشتاور مغناطیسی اتم های Cr ، La و O برابر نمی باشد و این مسئله نشان دهنده آن است که هنگام محاسبه گشتاور مغناطیسی ترکیب $LaCrO_3$ ، الکترون های ناحیه بین جایگاهی نیز وارد محاسبات می شوند. در جدول (۴)، مقدار گشتاور مغناطیسی محاسبه شده در تقریب های مختلف برای اتم های Cr ، La و O ، در لانتانیم کرومیت و همچنین گشتاور کل سلول واحد این بلور با مقادیر به دست آمده توسط دیگران مقایسه شده است [۱۲]. همان طور که از این جدول مشاهده می شود نتایج به دست آمده سازگاری خوبی با دیگر نتایج دارد و این سازگاری در تقریب $GGA96+sp$ نسبت به LSDA بیشتر است.

جدول ۴: گشتاور های مغناطیسی محاسبه شده در تقریب های مختلف

برای ترکیب لانتانیم کرومیت مکعبی

گشتاور مغناطیسی (بر حسب مگنتون بوهر)	FP-LAPW $GGA96+sp$	FP- LSDA, LAPW	تجربی [۱۲]
$\mu_B (La)$	-۰.۸۹۱۵	-۰.۷۱۶۴	-
$\mu_B (Cr)$	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: بار مؤثر

از جمله پارامتر دیگری که در مطالعه خواص ساختاری ترکیبات مورد توجه می باشد، بار مؤثر اتم های تشکیل دهنده این ترکیبات است. میزان این بار و انحراف آن از بار اسمی

ترکیب، بیانگر وجود پیوند کووالانسی در ترکیب مورد نظر می باشد. در جدول (۵)، بار مؤثر محاسبه شده برای اتم‌های تشکیل دهنده این ترکیب در تقریب‌های $GGA96$ و LDA آمده و با بار اسمی این اتم‌ها مقایسه شده‌اند.

جدول ۵: بار مؤثر محاسبه شده برای اتم‌های تشکیل دهنده

ترکیب لانتانوم کرومیت مکعبی در کار حاضر

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

جدول (۵) گویای آن است که در ترکیب $LaCrO_3$ مکعبی، به طور متوسط برای هر اتم لانتانوم $1/74$ الکترون، هر اتم کروم $2/2$ الکترون و برای هر اتم اکسیژن $1/82$ الکترون وجود دارد. بنابراین فرمول یونی برای این ترکیب به صورت $La^{1.74}Cr^{2.2}O_3^{-1.82}$ نوشته می شود. انحراف از فرمول اسمی $La^3Cr^3O_3^{-2}$ ، دلیل بر وجود پیوند کووالانسی بین عناصر تشکیل دهنده $LaCrO_3$ در فاز مکعبی است. از طرف دیگر با افزایش فشار، حجم سلول واحد و پارامتر شبکه کاهش می یابند؛ که این امر با واقعیات موجود سازگاری دارد.

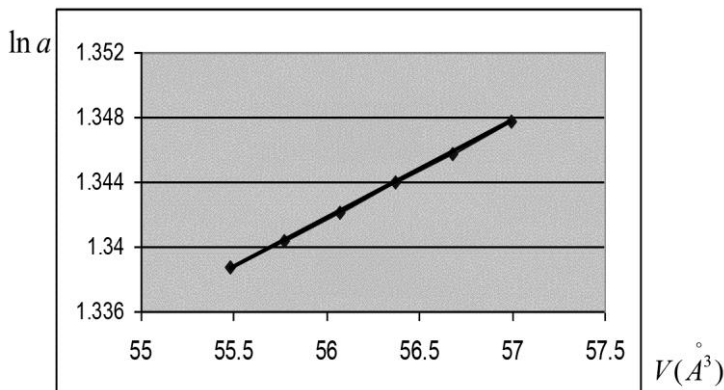
ج: تراکم پذیری

تراکم پذیری به صورت عکس مدول حجمی تعریف و مدول حجمی نمایانگر استحکام بلور است. هر چه مدول حجمی بیشتر باشد، استحکام بلور نیز بیشتر است. در این تحقیق، مقدار تراکم پذیری به دست آمده از تقریب $GGA96+sp$ ، برای ترکیب لانتانوم کرومیت مکعبی برابر $10^{-3} (GPa)^{-1} \times 5/32$ می باشد. مقدار نسبتاً بالای مدول حجمی در لانتانوم کرومیت مکعبی، نشان می دهد که این ترکیب یک جسم نسبتاً سخت است و به راحتی تغییر شکل نمی دهد و برای ایجاد تغییر شکل در بلور آن انرژی زیادی لازم است. اکنون

تراکم پذیری خطی در راستای محور a را حساب می‌کنیم. تراکم‌پذیری خطی (k_r) از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$k_r = \frac{V_0}{B_0} \frac{d \ln r}{dV} \quad (1)$$

در این رابطه، r نمایانگر پارامتر شبکه (a) می‌باشد، V_0 حجم تعادلی و B_0 مدول حجمی در فشار صفر است. برای به دست آوردن تراکم‌پذیری خطی در راستای a ، ابتدا نمودار $\ln a$ بر حسب حجم رسم گردید، که نمودار آن در شکل (۳) نشان داده شده است. سپس با محاسبه شیب این نمودار و با جایگذاری مقادیر V_0 و B_0 از جدول (۱) در رابطه (۱)، مقدار تراکم‌پذیری خطی در راستای محور a محاسبه شده است.



شکل ۳: نمودار تغییرات $\ln a$ ، بر حسب حجم برای بلور $LaCrO_3$ در فاز مکعبی

از آن‌جا که ترکیب لانتانیم کرومیت در فاز مکعبی در تمامی جهت‌های بلوری تراکم‌پذیری‌های یکسانی دارد، به نظر می‌رسد که این ترکیب، یک ترکیب همسانگرد می‌باشد. نتایج محاسبات تراکم‌پذیری حجمی و تراکم‌پذیری خطی در تقریب‌های مختلف در جدول (۶)، آمده است.

با توجه به جدول (۶)، مشخص می‌شود که در تقریب $GGA96$ با قطبش اسپینی، تراکم‌پذیری به مقدار کمی نسبت به حالت بدون قطبش اسپینی افزایش می‌یابد و در تقریب LDA در هر دو حالت یکسان می‌باشد؛ می‌توان نتیجه گرفت این برهمکنش‌ها

روی خواص ساختاری سیستم تأثیر چندانی ندارند. همچنین بر طبق اطلاعات فعلی ما هنوز داده‌های تجربی برای تراکم‌پذیری خطی و حجمی لانتانیم کرومیت مکعبی گزارش نشده است تا بتوان با آن مقایسه نمود.

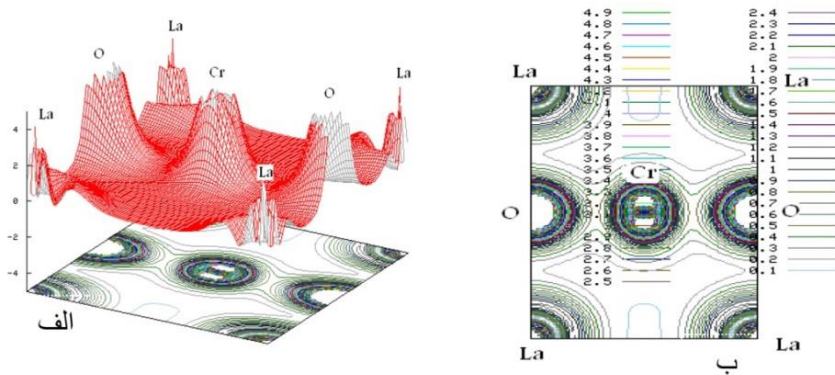
جدول ۶: مقادیر تراکم‌پذیری بلور $LaCrO_3$ در فاز مکعبی در تقریب‌های مختلف.

	FP- LAPW, GGA96	FP- LAPW, GGA96+sp	FP- LAPW, LDA	FP- LAPW, LSD A
$k_v (Gpa)^{-1}$	$5/31 \times 10^{-3}$	$5/32 \times 10^{-3}$	$5/25 \times 10^{-3}$	$5/25 \times 10^{-3}$
$k_c (Gpa)^{-1}$	$2/0.8 \times 10^{-3}$	$2/1 \times 10^{-3}$	$1/6 \times 10^{-3}$	$1/6 \times 10^{-3}$

ج: چگالی ابر الکترونی

چگالی ابر الکترونی که همان چگالی بار است، 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 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 تراکم الکترون کمتر است. چگالی ابر الکترونی ترکیب $LaCrO_3$ مکعبی در صفحه (۱۱۰) در دو و سه بُعد در شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌طو که در این شکل‌ها می‌بینیم بیشترین تراکم بار در اطراف اتم‌های اکسیژن به چشم می‌خورد که دلالت بر الکترون دوستی بالای این اتم در ترکیب دارد. بعد از 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 داده‌اند. در چنین ساختاری به دلیل وجود کاتیون‌های Cr^{+3} ، La^{+3} و آنیون O^{-2} ، بین اتم‌های اکسیژن و همچنین بین اتم‌های کروم و اکسیژن پیوند قوی کووالانسی برقرار

است که در صفحه (۱۱۰) نشان داده شده است. لازم به ذکر است که وجود آنیون اکسیژن باعث پیوند بین کروم و لانتانیوم است. توزیع همگن بار دیگر اتم‌های لانتانیوم و همچنین اتم‌های کروم نشان‌دهنده این است که بین اتم‌های La-La و Cr-Cr پیوند فلزی وجود دارد.



شکل ۴: نمودار چگالی آبر الکترونی ترکیب $LaCrO_3$ مکعبی در صفحه (۱۱۰) (الف) در سه بُعد (ب) در دو بُعد همراه با مشارکت

۴- نتیجه گیری

در این مقاله ویژگی‌های ساختاری لانتانیوم کرومیت در فاز مکعبی با روش FP-LAPW مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که در نظر گرفتن اثرات قطبش اسپینی، تغییرات جزئی در پارامتر شبکه تعادلی این ترکیب ایجاد می‌کند که این تغییرات در جهت بهبود نتایج و نزدیک شدن آن‌ها به مقادیر تجربی می‌باشد. همچنین مقدار مدول حجمی محاسبه شده دلالت بر استحکام بالای لانتانیوم کرومیت دارد. علاوه بر این از مطالعه چگالی آبر الکترونی درمی‌یابیم که بین اتم‌های کروم و اکسیژن پیوند قوی کووالانسی و بین اتم‌های La-La و Cr-Cr پیوند فلزی برقرار است. نتایج محاسبات بیانگر سازگاری بهتر تقریب GGA با نتایج 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 LaCrO₃*, 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 LaCrO₃ 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_yO₃ (0 ≤ y ≤ 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.* **B136**, 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)