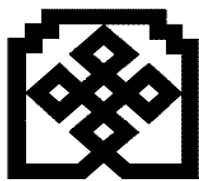


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه حکیم سبزواری

دانشگاه حکیم سبزواری

دانشکده علوم پایه

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

رشته فیزیک گرایش حالت جامد

بررسی ساختار نواری فونونی و خواص ترموالکتریکی ترکیبات



استاد راهنما :

دکتر حسین اصغر رهنمای علی آباد

استاد مشاور:

دکتر شعبان رضا قربانی

نگارش :

زهرا برزنونی

بهمن ۱۳۹۱



سوگند نامه دانش آموختگان دانشگاه حکیم سبزواری

کزین برتر اندیشه بر نگذرد

به نام خداوند جان و خرد

اینک که به خواست آفریدگار پاک ، کوشش خویش و بهره گیری از دانش استادان و سرمایه های مادی و معنوی این مرز و بوم، توشه ای از دانش و خرد گردآورده ام، در پیشگاه خداوند بزرگ سوگند یاد می کنم که در به کارگیری دانش خویش، همواره بر راه راست و درست گام بردارم. خداوند بزرگ، شما شاهدان، دانشجویان و دیگر حاضران را به عنوان داورانی امین گواه می گیرم که از همه دانش و توان خود برای گسترش مرزهای دانش بهره گیرم و از هیچ کوششی برای تبدیل جهان به جایی بهتر برای زیستن، دریغ نورزم. پیمان می بندم که همواره کرامت انسانی را در نظر داشته باشم و همنوعان خود را در هر زمان و مکان تا سر حد امکان یاری دهم. سوگند می خورم که در به کارگیری دانش خویش به کاری که با راه و رسم انسانی، آیین پرهیزگاری، شرافت و اصول اخلاقی برخاسته از ادیان بزرگ الهی، به ویژه دین مبین اسلام، مبیانت دارد دست نیازم. همچنین در سایه اصول جهان شمول انسانی و اسلامی، پیمان می بندم از هیچ کوششی برای آبادانی و سرافرازی میهن و هم میهنانم فروگذاری نکنم و خداوند بزرگ را به یاری طلبم تا همواره در پیشگاه او و در برابر وجدان بیدار خویش و ملت سرافراز ، بر این پیمان تا ابد استوار بمانم.

نام و نام خانوادگی وامضای دانشجو

زهرا برزنونی



دانشگاه حکیم بسزوری

فرم چکیده‌ی پایان‌نامه‌ی دوره‌ی تحصیلات تکمیلی

دفتر مدیریت تحصیلات تکمیلی

نام خانوادگی دانشجو: برزنونی	نام: زهرا	ش دانشجویی: ۸۹۱۳۷۳۲۰۲۴
استاد راهنما: دکتر حسین اصغر رهنمای علی‌آباد	استاد مشاور: دکتر شعبان‌رضا قربانی	
دانشکده: علوم پایه	رشته: فیزیک	گرایش: حالت جامد
مقطع: کارشناسی ارشد	تاریخ دفاع: ۹۱/۱۱/۳۰	تعداد صفحات: ۱۱۰
عنوان پایان‌نامه: بررسی ساختار نواری فونونی و خواص ترموالکتریکی ترکیبات $(R=Gd, Tb, Dy)RMnO_3$		
کلیدواژه‌ها: ساختار نواری، گاف انرژی، بسامد فونونی، بار موثر بورن، ضریب سیبک، فاکتور توان.		

چکیده

در این پایان‌نامه خواص الکترونیکی، فونونی و ترموالکتریکی ترکیبات $(R=Gd, Tb, Dy)RMnO_3$ با استفاده از محاسبات اصول اولیه مطالعه شده است. خواص الکترونیکی شامل: ساختار نواری، گاف انرژی و چگالی حالت‌ها با تقریب‌های GGA ، $LDA+U$ و $GGA+U$ در چهارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) انجام شده است. با مقایسه مقادیر گاف نواری اسپین بالا و پایین به این نتیجه می‌رسیم که این ترکیبات در حالت اسپین بالا با داشتن گاف نواری کوچک، رفتار فلزی و در حالت اسپین پایین رفتار عایق‌گونه از خود نشان می‌دهند. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که این ترکیبات کاندیداهای خوبی در زمینه اسپینترونیک می‌باشند. همچنین خواص فونونی از جمله بسامدهای فونونی و بار موثر بورن با تقریب LDA و با استفاده از روش‌های شبه پتانسیل بررسی شدند که بسامدهای فونونی محاسبه شده در توافق نسبتاً خوبی با مقادیر تجربی و محاسبات دیگران است. نتایج ترموالکتریکی نیز نشان می‌دهد که این ترکیبات ضرایب سیبک بالایی دارند و فاکتور توان بدست آمده برای $DyMnO_3$ در پتانسیل‌های مثبت بزرگتر از دیگر ترکیبات است.

امضای استاد راهنما

فهرست مطالب

فصل اول : خواص ساختاری و کاربردهای ترکیبات $(R = Gd, Tb, Dy)RMnO_3$ در صنعت

- ۱-۱ خواص فیزیکی و شیمیایی عناصر Gd, Tb, Dy, Mn ۲
- ۲-۱ چندفروبیکی ها و اثر مغناطوالکتریک ۳
- ۳-۱ معرفی منگنیت ها ۶
- ۴-۱ ساختار منگنیت های خاکی کمیاب ۷
- ۱-۴-۱ ساختار منگنیت های پروسکایت چندفروبیکی $RMnO_3$ ۷
- ۲-۴-۱ فاز راست گوشه یا اورتورومبیک ۹
- ۳-۴-۱ موقعیت اتم ها در پروسکایت راست گوشه ۱۴
- ۵-۱ ویژگی های منگنیت ها و کاربرد آن ها ۱۵
- ۱-۵-۱ جفت شدگی هوند ۱۵
- ۲-۵-۱ مغناطو مقاومت ۱۵
- ۳-۵-۱ کاربرد به شکل فیلم های نازک و نانو ذرات ۱۷

فصل دوم : معرفی نظریه تابعی چگالی و روش انجام محاسبات

- ۱-۲ مقدمه ۲۰
- ۲-۲ مطالعه کوانتومی بلور ۲۱
- ۳-۲ تقریب بورن-اپن هایمر (آدیاباتیک) ۲۲
- ۴-۲ نظریه تابعی چگالی (DFT) ۲۳
- ۵-۲ قضایای هوهنبرگ - کوهن ۲۳

۲۴ معادلات کوهن- شم
۲۵ تابع همبستگی - تبدلی
۲۵ تقریب‌های LDA و GGA
۲۷ تقریب LDA+U
۳۶ روش‌های حل معادلات کوهن- شم
۳۷ شبه پتانسیل
۳۹ نظریه اختلالی تابعی چگالی (DFPT)
۴۰ نرم افزارهای Wien2k و Abinit
۴۰ Abinit
۴۱ Wien2k
فصل سوم : روش‌های محاسبه خواص ارتعاشی و دی‌الکتریکی مواد	
۴۳ مقدمه
۴۳ ماتریس دینامیکی و بسامدهای فونونی
۴۵ طیف سنجی مواد
۴۵ ۱-۳-۳ طیف سنجی فروسرخ (IR)
۴۶ ۲-۳-۳ طیف سنجی رامان
۴۸ ۴-۳ بار موثر بورن
فصل چهارم : روش‌های محاسبه خواص ترمودینامیکی	
۵۰ ۱-۴ مقدمه

۵۰ اثرات ترموالکتریک	۲-۴
۵۰ اثر سیبک	۱-۲-۴
۵۱ اثر پلیر	۲-۲-۴
۵۲ اثر تامسون	۳-۲-۴
۵۳ بازده مواد ترموالکتریک	۳-۴
۵۳ جزئیات انجام محاسبات ترموالکتریک	۴-۴
۵۳ نظریه بولتزمن : معادلات نیمه کلاسیکی	۴-۴-۱

فصل پنجم : نتایج : خواص الکترونیکی ترکیبات $(R = Gd, Tb, Dy)RMnO_3$

۵۷ مقدمه	۱-۵
۵۷ ساختار بلوری	۲-۵
۵۷ نتایج به دست آمده برای بهینه سازی پارامترها	۳-۵
۵۷ بهینه سازی انرژی قطع	۱-۳-۵
۵۹ بهینه سازی تعداد نقاط k	۲-۳-۵
۶۰ بهینه سازی پارامترهای شبکه	۳-۳-۵
۶۲ بررسی خواص الکترونی	۴-۵
۶۲ خواص الکترونی $GdMnO_3$	۱-۴-۵
۷۲ خواص الکترونی $TbMnO_3$	۲-۴-۵
۷۵ خواص الکترونی $DyMnO_3$	۳-۴-۵

فصل ششم : نتایج : خواص ارتعاشی و فونونی ترکیبات $(R = Gd, Tb, Dy) RMnO_3$

۸۰ مقدمه	۱-۶
۸۰ مدهای فونونی و تقارن‌ها	۲-۶

۳-۶ بار موثر بورن ۸۵

فصل هفتم : نتایج : خواص ترموالکتریکی ترکیبات $(R = Gd, Tb, Dy) RMnO_3$

۱-۷ مقدمه ۹۰

۲-۷ ضریب سیبک ۹۰

۳-۷ هدایت الکتریکی ۹۳

۴-۷ رسانندگی گرمایی ۹۵

نتیجه گیری ۹۸

مراجع ۹۹

مقالات ۱۱۰

فصل اول :

خواص ساختاری و کاربردهای

ترکیبات

(R =

در صنعت

۱-۱ خواص فیزیکی و شیمیایی عناصر Gd, Tb, Dy, Mn :

گادولینیم، عنصر شیمیایی با نشان Gd و عدد اتمی ۶۴ می‌باشد. گادولینیم دارای وزن اتمی استاندارد $175/25 \text{ g.mol}^{-1}$ و ساختار الکترونی $[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$ است. این عنصر در حالت طبیعی در فاز جامد فرومغناطیس می‌باشد و نقطه ذوب و جوش آن به ترتیب 1585 K و 3523 K است. گادولینیم، فلز خاکی کمیاب نقره‌ای رنگ، چکش‌خوار و قابل انعطافی است که دارای درخششی فلزی می‌باشد. ترکیبات گادولینیم نیز در ساخت مواد فروزنده لامپ تصویر تلویزیون‌های رنگی به کار می‌رود. گادولینیم در تولید سی‌دی‌ها (لوح‌های فشرده) و حافظه کامپیوتر نیز کاربرد دارد [۱-۳].

تریبیم، عنصر شیمیایی با نشان Tb و عدد اتمی ۶۵ می‌باشد. تربیم دارای وزن اتمی استاندارد $158/93 \text{ g.mol}^{-1}$ و ساختار الکترونی $[Xe] 4f^9 6s^2$ است. این عنصر در حالت طبیعی در فاز جامد می‌باشد و نقطه ذوب و جوش آن به ترتیب 1629 K و 3503 K است. تربیم فلز خاکی کمیاب و خاکستری رنگی است که قابل انعطاف و چکش‌خوار بوده و به قدری نرم است که با چاقو بریده می‌شود. تربیم در آلیاژها و ساخت وسایل برقی به کار می‌رود و اکسید آن، دارای توانایی جهت فعال نمودن فسفر سبز موجود در لامپ مهتابی و لامپ تصویر تلویزیون‌های رنگی می‌باشد [۴، ۵].

دیسپروزیوم، عنصر شیمیایی با نشان Dy و عدد اتمی ۶۶ می‌باشد. دیسپروزیوم دارای وزن اتمی استاندارد $162/5 \text{ g.mol}^{-1}$ و ساختار الکترونی $[Xe] 4f^{10} 6s^2$ است. این عنصر در حالت طبیعی در فاز

جامد می‌باشد و نقطه ذوب و جوش آن به ترتیب 1680 K و 2840 K است. دیسپروزیوم عنصر خاکی کمیابی است که دارای رنگ نقره‌ای درخشان می‌باشد. از دیسپروزیوم به همراه وانادیم و عناصر دیگر در ساخت مواد لیزر استفاده می‌شود؛ علاوه بر آن از دیسپروزیوم در تولید لوح‌های فشرده استفاده می‌گردد.

منگنز، عنصر شیمیایی با نشان Mn و عدد اتمی ۲۵ می‌باشد. منگنز دارای وزن اتمی استاندارد 54.94 g.mol^{-1} و ساختار الکترونی $[\text{Ar}]3d^5 4s^2$ است. این عنصر در حالت طبیعی در فاز جامد می‌باشد و نقطه ذوب و جوش آن به ترتیب 1519 K و 2334 K است. مصرف عمده این عنصر در فولادسازی است و در تهیه آلیاژها نیز به کار می‌رود. Mn(II) و Mn(III) کمپلکس‌های فراوانی تشکیل می‌دهند. ترکیبات Mn(II) صورتی کم‌رنگ می‌باشند. ترکیبات Mn(III) قهوه‌ای رنگ بوده و واپیچیدگی جان-تلر^۱ از خود نشان می‌دهند. Mn(IV) به MnO_2 ، MnF_4 و برخی دیگر از کمپلکس‌ها محدود می‌شود. منگنز فلزی است که به گونه گسترده‌ای در بافت‌های بدن گیاهان و جانوران وجود دارد. این فلز یک ماده معدنی کمیاب نامیده می‌شود و به مقدار بسیار کم در بدن انسان یافت می‌شود. بدن ما کم و بیش نزدیک ۲۰ میلی گرم منگنز، به‌طور عمده در استخوان‌ها، اندوخته دارد [۶،۷].

۲-۱ چندفروویک‌ها و اثر مغناطوالکتریک:

اصطلاح "چندفروویک"^۲ ابتدا توسط اشمید^۳ برای تعریف ماده‌ای بیان گردید که شامل دو یا چند خاصیت فروویک باشد که در فاز یکسانی اتفاق می‌افتد [۸]. اشچر^۴ در سال ۱۹۶۶ اولین ماده چندفروویک را در بوراسیت ید نیکل، $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ ، گزارش کرد که هر دو فاز فروالکتریک و فرومغناطیس ضعیف را زیر 64 K دارند [۹]. در واقع چندفروویک‌ها گروهی از مواد می‌باشند که همزیستی دو یا چند نظم

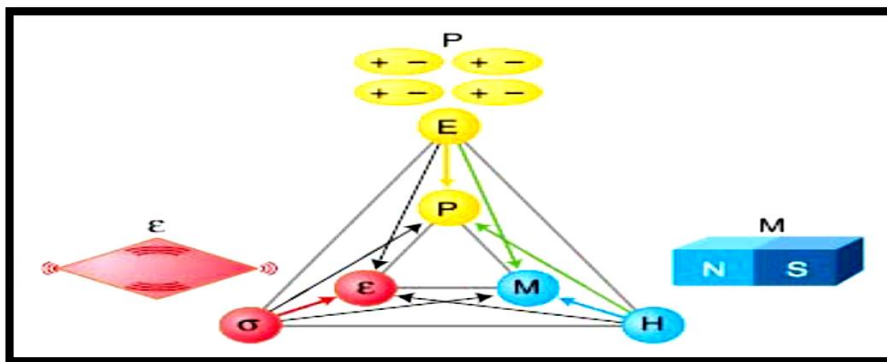
¹ John-Teller Distortion

² Multiferroic

³ Schmid

⁴ Ascher

فروویک را در فاز یکسانی نشان می‌دهند [۱۰]: (آنتی) فرومغناطیس، (آنتی) فروالکتریسته و فروالاستیسته (شکل (۱-۱)).



شکل (۱-۱): چندفروویک‌ها می‌توانند جفت شدگی بین خواص فروالکتریسته، فرومغناطیس و فروالاستیک را نشان دهند [۱۱].

همزیستی حالت‌های فروویک در یک ماده چندفروویک منجر به برهم‌کنش بین نظم‌های فروویک می‌شود و امکان کنترل فاز را روی یک پارامتر نظم توسط تطبیق دیگری پیشنهاد می‌کند. یکی از مثال‌ها تغییر قطبش الکتریکی در فاز فروالکتریک توسط اعمال میدان مغناطیسی یا با شروع گذار فاز مغناطیسی است، چنین پدیده‌ای اثر مغناطووالکتریک^۱ نامیده می‌شود. این اثر ابتدا در سال ۱۸۹۴ توسط پی‌یرکوری^۲ پیشنهاد شد [۹].

رابطه‌ی انرژی آزاد یک ماده در میدان الکتریکی E و میدان مغناطیسی H می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$F(E, H) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j \quad (1-1)$$

¹ Magnetoelectrics Effect

² Pierre Currie

که P^S و M^S مربوط به مولفه‌های قطبش خودبخودی و مغناطش خودبخودی و \mathcal{E} گذردهی، μ تراوایی و α_{ij} یک تانسور مرتبه دو می‌باشد که متناظر است با القای قطبش توسط میدان‌های مغناطیسی یا مغناطش توسط میدان الکتریکی و به‌عنوان اثر مغناطوالکتریکی خطی در نظر گرفته می‌شود. می‌توان از این معادله مشتق گرفت تا قطبش الکتریکی P و مغناطش M را به‌دست آورد (با اندیس بالای S که مولفه‌های خودبخودی را معین می‌کند):

$$P_i(E, H) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j \quad (2-1)$$

$$M_i(E, H) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j \quad (3-1)$$

از این دو معادله می‌توان فهمید که α یک جفت شدگی سرتاسری به‌ترتیب بین قطبش الکتریکی و میدان مغناطیسی و مغناطش و میدان الکتریکی را توصیف می‌کند.

اولین نشانه تجربی از اثر مغناطوالکتریکی (ME) در Cr_2O_3 در ۱۹۶۰ گزارش شد که آزمایش‌ها نشان دادند یک میدان الکتریکی موجب مغناطش و میدان مغناطیسی باعث قطبش الکتریکی می‌شود. مواد چندفروویک اولیه، دارای ساختار پیچیده با اثرات ME کوچک می‌باشند. تحقیق برای چندفروویک‌های جدید وقتی رواج یافت که کشف اثر مغناطوالکتریکی بسیار بزرگ^۱ (GME) در TbMnO_3 توسط کیمورا^۲ در ۲۰۰۳ گزارش شد [۱۱].

یکی از سیستم‌های چندفروویک معروف، منگنات‌های خاکی کمیاب RMnO_3 ^۳ (عناصر کمیاب خاکی = R) است که در این پایان‌نامه بررسی می‌شوند. در این مواد جفت‌شدگی بین مغناطش و قطبش الکتریکی باعث اثرات مغناطوالکتریکی (ME) می‌شود که روشی را برای طراحی محرک‌های متداول یا وسایل ذخیره‌سازی پیشنهاد می‌کند. کاربردهای جالب دیگر نیز می‌توانند برای استفاده از این جفت‌شدگی

¹ Giant Magnetoelectric Effect

² Kimura

³ Rare Earth Manganites

ابداع شوند مثلاً وسایل حافظه‌ی چند حالته‌ی جدید که نوشتن داده‌ها با استفاده از میدان‌های الکتریکی و بازخوانی به وسیله‌ی میدان‌های مغناطیسی را ممکن می‌سازد [۱۲]. مواد چندفروبیکی و مغناطوالکتریکی معمولاً تحت مطالعه‌ی شدیدی می‌باشند هم از لحاظ فیزیکی و هم به‌خاطر کاربرد قوی آن‌ها در حافظه‌ها، سنسورها و مبدل‌ها [۱۳]. در چندفروبیکی‌های مغناطوالکتریک، یک میدان الکتریکی E ممکن است مغناطش M را کنترل کند یا میدان مغناطیسی H ممکن است قطبش P را کنترل کند [۱۴].

۳-۱ معرفی منگنیت‌ها :

در دهه ۱۹۵۰ جانکر^۱ و وان‌سانتن^۲ تهیه نمونه‌های بسلبور منگنیت‌های ظرفیت مخلوط^۳ (به‌عنوان مثال Mn^{+3} و Mn^{+4}) را گزارش کردند [۱۵]. آن‌ها ساخت و ویژگی‌های الکتریکی و مغناطیسی ترکیبات $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ را بررسی کردند و دریافتند که این ترکیبات در ساختار پروسکایت متبلور می‌شوند. از این رو، این مواد را منگنیت‌های پروسکایت می‌نامند. به‌کار بردن نام منگنیت ظرفیت مخلوط نیز از این حقیقت ناشی می‌شود که گاهی این ترکیبات شامل منگنز با ظرفیت‌های مختلف، بسته به پارامتر X ، می‌باشند [۱۶]. در واقع کشف ابررسانایی دمای بالا در کوپرات‌ها، توجه محققین را به اکسیدهای مغناطیسی جلب کرده است. منگنیت‌ها دارای اثر مغناطومقاومت ابر غول آسا (CMR)^۴، (تغییرات شدید مقاومت در حضور میدان مغناطیسی) می‌باشند. کشف این پدیده سیل مطالعات را به سمت این ترکیبات گسیل کرد. اثر جان-تله^۵ و اهمیت آن در منگنیت‌ها که در سال ۱۹۹۵ میلادی کشف شد، نقش بسیار مهمی در خواص فیزیکی منگنیت‌ها، مثل گذار فازهای فلز-عایق و پارامغناطیس-فرومغناطیس دارد [۱۷]. موارد زیر باعث توجه به مطالعه‌ی منگنیت‌های پروسکایت شده است:

¹ Jonker

² Van Santen

³ Mixed-Valence Manganites

⁴ Colossal Magnetoresistance Effect

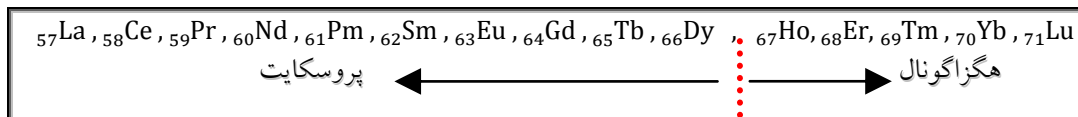
⁵ Jahn-Teller Effect

- استفاده از پتانسیل برخی منگنیت‌ها، از قبیل $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ به‌عنوان کاتدهایی برای سلول‌های سوخت اکسید جامد^۱، SOFCs، به‌خاطر خواص رسانندگی یونی و الکترونی
- کشف پدیده‌های مغناطیومقاومت بسیار بزرگ در منگنیت‌های چندفروویک [۱۸، ۱۹].

۴-۱ ساختار منگنیت‌های خاکی کمیاب :

در منگنیت‌های چندفروویک خاکی کمیاب RMnO_3 (عناصر کمیاب خاکی $R =$)، اندازه یون خاکی کمیاب R^{+3} ساختار بلوری را تعیین می‌کند. برای شعاع‌های یونی کوچک ساختار هگزاگونال است و با افزایش شعاع یونی، پروسکایت اورتورومبیک (راست‌گوشه) می‌شود. طبق جدول (۱-۱) گذار ساختاری بین Ho و Dy است [۹، ۱۸]. البته ترکیبات در این دو گروه، می‌توانند تحت فشارهای بالا در گروه مقابل نیز تشکیل شوند [۲۰].

جدول (۱-۱) : جدول تناوبی ساختار شبکه در سیستم RMnO_3



۱-۴-۱ ساختار منگنیت‌های پروسکایت چندفروویک RMnO_3 :

پروسکایت‌ها دسته‌ای از جامدات بلوری را تشکیل می‌دهند و نامشان از ماده معدنی خاصی با فرمول CaTiO_3 به نام پروسکایت گرفته شده که این ترکیب اولین بار توسط یک معدن شناس روسی به نام گوستاو رز^۲ در سال ۱۸۳۰ در کوه‌های اورال کشف و به یاد معدن شناس مشهور روس کونت لوالکسویچ ون پروسکی^۳ به این اسم نامگذاری شد [۲۱، ۲۲]. فرمول شیمیایی کلی آن ABX_3 است که A و B کاتیون و X آنیون است. کاتیون‌های A و B می‌توانند تنوعی از بارها را داشته باشند، در ماده معدنی

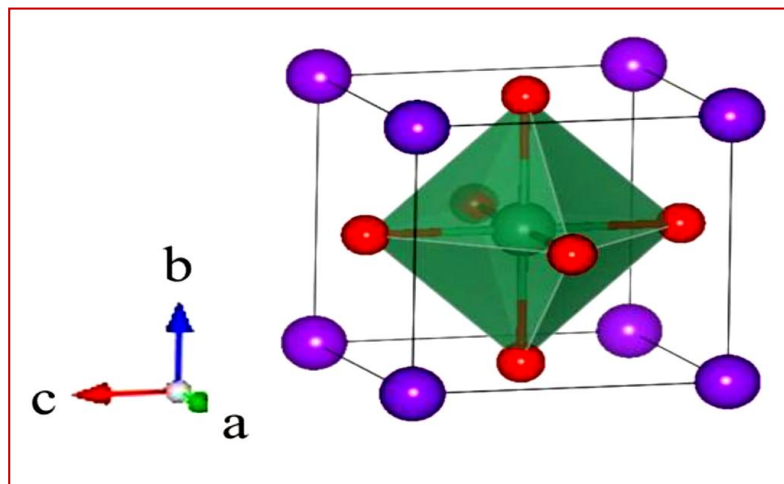
¹ Solid Oxide Fuel Cells

² Gustav Rose

³ Cont Lev Aleksevich von Provsy

پروسکایت اولیه (CaTiO_3) کاتیون A دو ظرفیتی و کاتیون B چهار ظرفیتی است. حدود ۵۰ عنصر مختلف یعنی تقریباً نیمی از عناصر جدول تناوبی می‌توانند در مکان اتمی A و B قرار گیرند در حالی که اکسیژن عمومی‌ترین آنیونی است که می‌تواند جایگاه X را اشغال کند، همچنین اندازه کاتیون A معمولاً بزرگتر از کاتیون‌های فلزی B است [۲۳]. در منگنیت‌های خاکی کمیاب، کاتیون جایگاه A یک یون خاکی کمیاب R است با ظرفیت +۳، کاتیون‌های جایگاه B، Mn^{+3} می‌باشند و آنیون O^{-2} است به طوری که در مکان یون خاکی کمیاب تقریباً تمام سری لانتانیدها می‌تواند قرار گیرد [۲۴، ۲۵]. در میان پروسکایت‌ها، اکسیدهای منگنز یا منگنیت‌ها طیف وسیعی از مطالعات را در طول نیم قرن گذشته به خود اختصاص داده‌اند [۲۶].

همان‌طور که در شکل (۲-۱) نشان داده شده، در سلول واحد ساختارهای پروسکایت گونه‌ای ایده‌آل مکعبی، کاتیون‌های R^{+3} در گوشه‌های مکعب، کاتیون Mn^{+3} در مرکز مکعب و آنیون‌های O^{-2} در مراکز وجوه قرار می‌گیرند.



شکل (۲-۱): سلول واحد پروسکایت مکعبی: کاتیون‌های R^{+3} در گوشه‌های مکعب، کاتیون‌های Mn^{+3} در مرکز مکعب رسم شده‌اند، آنیون‌های اکسیژن در مراکز وجوه قرار گرفته‌اند و یک هشت وجهی را تشکیل می‌دهند.

موقعیت اتم‌ها در سلول پروسکایت مکعبی در جدول (۲-۱) آورده شده است [۲۵].

جدول (۲-۱): مکان اتم‌ها در سلول پروسکایت مکعبی

مختصات یون ها	مکان یون ها	یون ها
		$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

ساختارهای پروسکایت گونه ABX_3 را می‌توان در فازهای متنوعی مشاهده کرد که معمول‌ترین آن‌ها فازهای مکعبی، تتراگونال (چهارگوشی)، رومبوهدرال و اورتورومبیک (راست‌گوشه) می‌باشند. به‌عنوان مثال BaTiO_3 با کاهش دما از فاز مکعبی پارالکتریک به فازهای تتراگونال و اورتورومبیک گذار می‌کند [۲۷].

۱-۴-۲ فاز راست‌گوشی یا اورتورومبیک :

همان‌طور که ذکر شد ساختار پروسکایت ایده‌ال، مکعبی است اما اغلب پروسکایت‌ها واپیچیده می‌باشند و ساختار مکعبی را نشان نمی‌دهند. چندین عامل وجود دارد که می‌تواند منجر به انحراف از این ساختار شود که باعث توسعه‌ی تحقیقات فازهای پروسکایت بلوری با تقارن پایین‌تر می‌شود. برای ترکیبات RMnO_3 دو عامل غالبند:

۱. اثرات اندازه کاتیون‌های جایگاه A و B

۲. اثر جان-تلا^۱.

¹ The Jahn-Teller Effect

الف) اثرات اندازه کاتیون‌های جایگاه R :

اثرات اندازه می‌تواند توسط روابط هندسی دنبال شود. می‌توان به آسانی دریافت که ثابت شبکه ساختار پروسکایت مکعبی ایده‌ال، a ، از طریق رابطه زیر با شعاع‌های یونی r_R, r_{Mn}, r_O رابطه دارد:

$$a = \frac{2}{\sqrt{2}}(r_R + r_O) = 2(r_{Mn} + r_O) \quad (4-1)$$

در واقع لازم نیست که این دو عبارت کاملاً برابر باشند. نسبت این دو عبارت عامل انحراف گلداسمیت^۱ t نامیده می‌شود [۲۵]:

$$t = \frac{r_R + r_O}{\sqrt{2}(r_{Mn} + r_O)} \quad (5-1)$$

در واقع عامل انحراف t میزان انحراف از ساختار هندسی ایده‌ال را برای منگنیت‌ها ممکن می‌سازد. در ساختار مکعبی ایده‌ال $t = 1$ است. اما اگر کاتیون جایگاه A کوچکتر از مقدار واقعی‌اش باشد عامل انحراف t ، کوچکتر از یک خواهد بود. برای مقادیر به اندازه کافی پایین t ، تقارن مکعبی توسط کج شدگی‌ها^۲ و چرخش‌های MnO_6 ^۳ شکسته می‌شود. بنابراین برای عامل‌های انحراف $0.8 < t < 0.89$ یک ساختار اورتورومبیک با گروه فضایی Pnma به دست می‌آید. واپیچیدگی اورتورومبیک سلول پروسکایت مکعبی ابتدا توسط گلر^۴ در ۱۹۵۵ برای GdFeO_3 توصیف شد. بدین ترتیب انحراف از ساختار پروسکایت ایده‌ال مکعبی، GdFeO_3 گونه نامیده می‌شود [۲۱]. در شکل (۱-۳) نحوه تغییر ساختار RMnO_3 از فاز مکعبی به اورتورومبیک را مشاهده می‌کنید. در خلال این تغییر هشت وجهی‌های^۵ MnO_6 خم می‌شوند و زاویه پیوند Mn-O-Mn از 180° به حدود 160° کاهش می‌یابد.

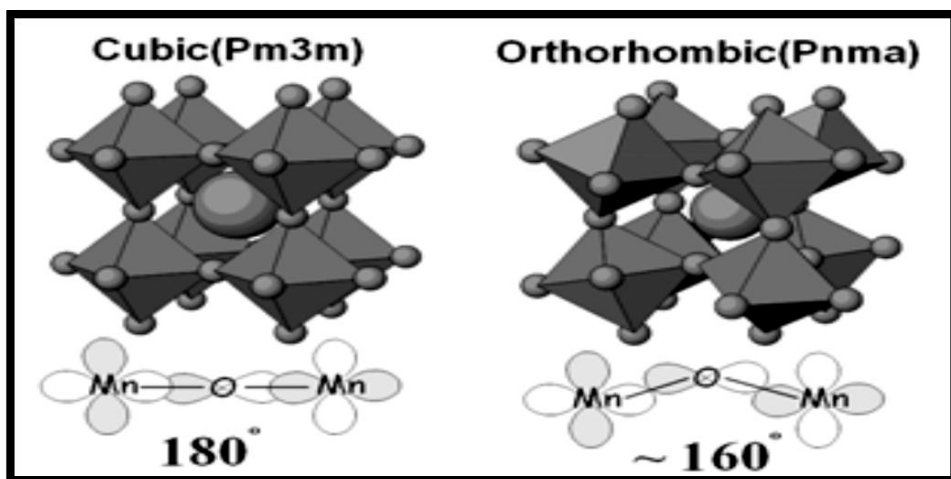
¹ Goldschmidt's Tolerance Factor

² Tilts

³ Rotations

⁴ Geller

⁵ Octahedra



شکل (۳-۱): تغییر ساختار RMnO_3 از فاز مکعبی به اورتورومبیک و تغییر زاویه Mn-O-Mn

کاملاً واضح است که ساختار اورتورومبیک و پیچیده^۱ به شدت به شعاع یونی R^{+3} حساس است. کاهش R^{+3} منجر به کاهش عامل انحراف و کاهش زاویه پیوند Mn-O-Mn و در نتیجه افزایش کج-شدگی^۲ هشت وجهی MnO_6 می شود [۲۸]. در این شرایط کاهش شعاع های یونی سری های لانتانید از La تا Lu اهمیت خاصی دارد. در سری لانتانیدها افزایش بار هسته منجر به کاهش چشمگیر شعاع های یونی می شود. بنابراین کج شدگی اورتورومبیک از LaMnO_3 تا DyMnO_3 ، که آخرین ترکیب منگنایت خاکی کمیاب اورتورومبیک است، افزایش می یابد. ترکیب بعدی سری RMnO_3 که HoMnO_3 است در فاز هگزاگونال بلوری می شود [۲۵].

(ب) اثر جان-تالر :

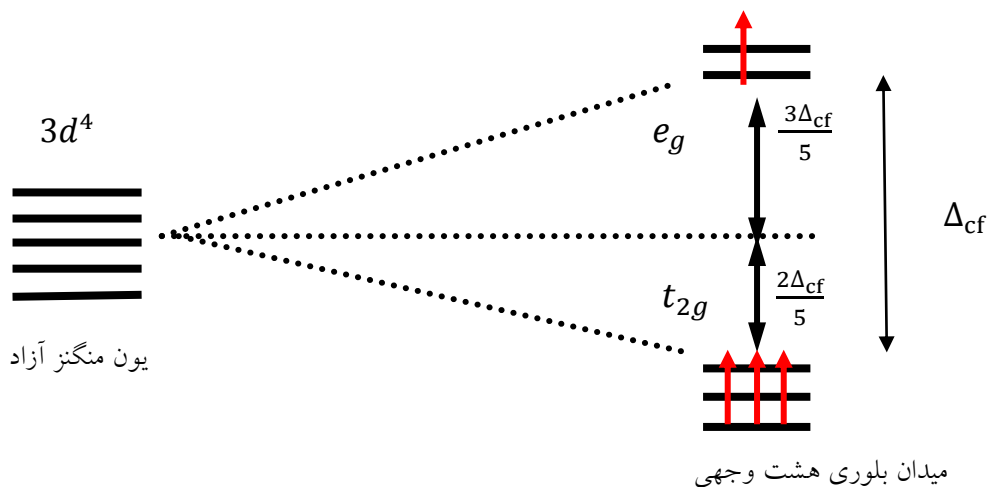
سازوکار دیگری که تقارن بلوری را در منگنایت ها پایین می آورد، اثر جان-تالر است. برای توضیح این اثر لازم است ابتدا میدان بلوری توضیح داده شود.

در منگنایت های چندفروبیك RMnO_3 دارای ساختار بلوری پروسکایت، شکل (۳-۱)، یون Mn^{+3} با شش یون O^{-2} در محیط هشت وجهی احاطه می شود که دافعه الکتروستاتیکی الکترون های باردار شده

¹ Distorted Orthorhombic Structure

² Distortion

منفی در اوربیتال‌های $2p$ ی O^{2-} باعث یک میدان بلوری برای Mn^{3+} می‌شود [۲۵]. در واقع پوسته $3d$ که بیرونی‌ترین پوسته Mn^{3+} است تحت تاثیر میدان الکتریکی ناهمگن و شدید حاصل از یون‌های همسایه قرار می‌گیرد که این میدان الکتریکی ناهمگن را میدان بلوری می‌نامند [۲۹]. حالت پایه ساختار الکترونی Mn^{3+} به صورت $3d^4$ است. پنج اوربیتال d ، که هر یک می‌تواند با دو الکترون با اسپین‌های بالا و پایین پر شوند، توسط میدان بلوری هشت‌وجهی حاصل از شش یون اکسیژن اطراف یون Mn ، شکافته می‌شوند. این شکافت بلوری، اوربیتال‌های d را به اوربیتال‌های انرژی پایین t_{2g} با تبهگنی سه‌گانه، (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) ، و اوربیتال‌های انرژی بالا e_g با تبهگنی دوگانه، $(d_{x^2-z^2}, d_{y^2})$ دسته‌بندی می‌کند. این شکاف که انرژی آن از مرتبه eV $\Delta_{cf} = 1/5$ است، آن قدر بزرگ نیست که سبب اشغال حالت‌هایی با اسپین پایین شود. الکترون‌ها طبق قانون اول هوند، اوربیتال‌هایی با بیشترین اسپین را پر می‌کنند [۳۰]. از این رو، پیکربندی الکترونی Mn^{3+} به صورت $t_{2g}^3 e_g^1$ می‌باشد که در شکل (۱-۴) نشان داده شده است.



شکل (۱-۴): شکافتگی میدان بلوری اوربیتال d در محیط بلوری هشت‌وجهی

این شکافتگی ناشی از میدان بلوری می‌تواند در تمام فلزات گذار $3d$ در مجاورت هشت‌وجهی پیدا شود [۱۱]. اکنون به توضیح اثر جان-تلر می‌پردازیم.