

بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی ابرشبکه  $\text{LaFeO}_3/\text{LaMnO}_3$  با استفاده از لایه‌هایترکیب بلوری  $\text{LaMnO}_3$  و  $\text{LaFeO}_3$ 

آنا خواجه نژاد

مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

### Investigating the structural and magnetic properties of $\text{LaFeO}_3/\text{LaMnO}_3$ superlattice using $\text{LaFeO}_3$ and $\text{LaMnO}_3$ crystal composition layers

Ana Khajehnezhad

Plasma Physics Research Center, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

#### Abstract

In this research, structural and magnetic properties of  $\text{LaFeO}_3$  and  $\text{LaMnO}_3$  compounds, as well as  $\text{LaFeO}_3/\text{LaMnO}_3$  superlattice, have been investigated in the LDA+U approximation in the framework of the density functional theory and with the Espresso quantum computing code. The structure of  $\text{LaFeO}_3$  and  $\text{LaMnO}_3$  compounds in cubic phase with space group  $pm3m$  has been simulated. The results of lattice constant calculations have been compatible with other research works. The electronic and magnetic properties of  $\text{LaFeO}_3$  and  $\text{LaMnO}_3$  compounds were investigated by the density of states. The results of the density of states for the two compounds show the semimetallic nature and the magnetic state of ferromagnetism, which is consistent with the results of previous works. The partial state density results for  $\text{LaFeO}_3$  composition show the important role of  $d$  orbital of iron atom and  $p$  orbital of oxygen atom, and for  $\text{LaMnO}_3$  composition it shows the important role of  $d$  orbital of manganese atom and  $p$  orbital of oxygen atom, which is consistent with the results of previous works. The  $\text{LaFeO}_3/\text{LaMnO}_3$  superlattice was simulated with  $\text{LaFeO}_3$  substrate and by examining the electronic and magnetic properties of this superlattice, it was observed that the superlattice exhibits a metallic nature in the ferromagnetic state, and in the density of the partial state, the role of  $d$  orbitals of iron and manganese atoms as well as  $p$  orbitals. The oxygen atom was clearly visible, which was not far from expectation.

**Keywords:**  $\text{LaFeO}_3$ , LDA+U approximation, superlattice.

**Received:** 18/01/2023

**Accepted:** 28/02/2023

#### چکیده

در این پژوهش در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو به بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی ترکیب‌های  $\text{LaFeO}_3$  و  $\text{LaMnO}_3$  و همچنین ابرشبکه  $\text{LaFeO}_3/\text{LaMnO}_3$  در تقریب LDA+U پرداخته شده است. ساختار ترکیب‌های  $\text{LaFeO}_3$  و  $\text{LaMnO}_3$  در فاز مکعبی با گروه فضایی  $pm3m$  شبیه‌سازی شده است. نتایج حاصل از محاسبات ثابت شبکه با کارهای دیگران سازگاری داشته است. خواص الکترونی و مغناطیسی ترکیب‌های  $\text{LaFeO}_3$  و  $\text{LaMnO}_3$  با چگالی حالت‌ها بررسی شد. نتایج حاصل از چگالی حالت‌ها برای دو ترکیب ماهیت نیم‌فلزی و حالت مغناطیسی فرومغناطیس را نشان می‌دهد که با نتایج کارهای قبل سازگار بوده است. نتایج چگالی حالت جزئی برای ترکیب  $\text{LaFeO}_3$  نقش مهم اربیتال  $d$  آهن و اربیتال  $p$  اتم اکسیژن را نشان می‌دهد و برای ترکیب  $\text{LaMnO}_3$  نقش مهم اربیتال  $d$  اتم منگنز و اربیتال  $p$  اتم اکسیژن را نشان می‌دهد که با نتایج کارهای پیشین همخوانی دارد. ابرشبکه  $\text{LaFeO}_3/\text{LaMnO}_3$  با زیرلایه  $\text{LaFeO}_3$  شبیه‌سازی شد و با بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی این ابر شبکه مشاهده شد که ابرشبکه ماهیت فلزی در حالت فرومغناطیس از خود نشان می‌دهد و در چگالی حالت جزئی نقش اربیتال  $d$  اتم‌های آهن و منگنز و نیز اربیتال  $p$  اتم اکسیژن به وضوح قابل مشاهده بوده است که دور از انتظار نبوده است.

واژه‌های کلیدی:  $\text{LaFeO}_3$ ، ابرشبکه، تقریب LDA+U

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۲۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۰۹

نویسنده مسئول: آنا خواجه نژاد

نشانی: تهران، مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی

پست الکترونیکی: akhajehnezhad@gmail.com

## ۱. مقدمه

با ظهور علم نانوفناوری، دانشمندان در تلاش هستند؛ با تولید مواد زیربنایی در مقیاس نانو، رفتار اتم‌های سازنده و در نتیجه کل ماده را کنترل نموده و ویژگی‌های آن مواد را از این طریق بهبود بخشند یا ویژگی مورد نیاز بشر را در صورت امکان ایجاد کنند. یکی از مواد پرکاربرد و مورد توجه در این زمینه نانوذرات اکسیدهای فلزی پروسکایت می‌باشد که کاربردهای بسیاری در صنعت دارد [۱]. اکسیدهای نوع پروسکایت متشکل از یک یون قلیایی خاکی و یون فلزی واسطه مانند  $\text{LaFeO}_3$ ،  $\text{LaMnO}_3$  و  $\text{LaCoO}_3$  به طور فزاینده‌ای در مواد الکترونیکی و مغناطیسی اعمال می‌شوند [۲-۵]. این ترکیبات همچنین به‌عنوان یک کاتالیزور برای واکنش احتراق متان استفاده می‌شوند. اکسیدهای نوع پروسکایت با فرمول عمومی  $\text{ABO}_3$ ، با عناصر لانتانید  $A$  و فلز واسطه  $B$ ، فعالیت کاتالیزوری برجسته‌ای را در مواد مبتنی بر اکسیدهای  $\text{LaBO}_3$  از نوع پروسکایت (کروم، منگنز، آهن، کبالت)  $B$  به‌طور گسترده در دمای بالا استفاده می‌شوند، زیرا جایگزینی مناسب با فلزات خاکی قلیایی و عناصر سه‌بعدی می‌تواند ویژگی‌های انتقال آن‌ها را تنظیم کند. به‌عنوان مثال، منگنیت‌ها به‌ترتیب در سلول‌های سوختی اکسید جامد، مواد اتصال دهنده و کاتدی پیشرفته‌ای هستند [۶]. اکسیدهای پروسکایت منگنز ( $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ) فلز قلیایی خاکی  $R$ ؛ عنصر دو ظرفیتی ( $D$ ) اخیراً به‌دلیل تأثیرات مقاومت مغناطیسی عظیم (GMR) خود توجه زیادی را به‌خود جلب کرده‌اند [۷]. در پژوهش حاضر ابرشبکه  $\text{LaFeO}_3/\text{LaMnO}_3$  مورد مطالعه قرار داده، همچنین خواص ساختاری و مغناطیسی ابرشبکه  $\text{LaFeO}_3/\text{LaMnO}_3$  را با محاسبات ابتدا به ساکن و روش‌های مبتنی بر اصول اولیه کوانتومی بر پایه نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار خواهد گرفت؛ با توجه به خواص ترکیب‌های پایه احتمال مشاهده فاز فرومغناطیس و رسانندگی بالا در ابرشبکه زیاد می‌باشد [۸].

## ۲. روش انجام محاسبات

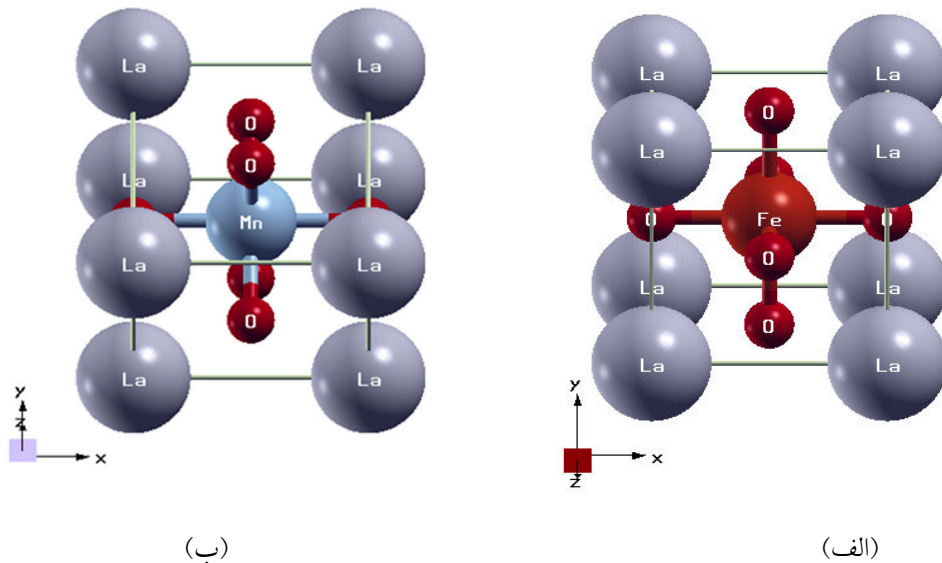
در این تحقیق به بررسی خواص ساختاری و مغناطیسی ترکیب  $\text{LaFeO}_3$  و  $\text{LaMnO}_3$  و همچنین ابرشبکه  $\text{LaFeO}_3/\text{LaMnO}_3$  با استفاده از تقریب LDA+U بر پایه نظریه تابعی چگالی و با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو پرداخته شد [۹].

محاسبات صورت گرفته در این تحقیق خودسازگار بوده است و تقریب‌هایی که برای به دست آوردن تابعی تبدلی-همبستگی مورد استفاده قرار داده شد تقریب LDA+U بوده است که پارامتر هابارد<sup>۱</sup> برای اتم Mn برابر  $3/5 \text{ eV}$  و برای اتم Fe برابر  $5 \text{ eV}$  می‌باشد. مبنای همگرایی انرژی برای تمام محاسبات یا همان دقت انرژی Ry<sup>-۱۲</sup>، همگرایی بار  $10^{-3}$  انجام شد. ساختارها در فاز مکعبی و گروه فضایی  $\text{pm}3\text{m}$  و با ثابت‌های شبکه برای ترکیب های  $\text{LaFeO}_3$  و  $\text{LaMnO}_3$  به ترتیب  $3/929 \text{ \AA}$  و  $3/756 \text{ \AA}$  بوده است [۴-۲]. پس از انجام بهینه‌سازیهای اولیه انجام شده انرژی قطع برای ترکیب  $\text{LaFeO}_3$  و  $\text{LaMnO}_3$  به ترتیب  $90 \text{ Ry}$  و  $70 \text{ Ry}$  محاسبه شد. نقاط ویژه  $k$  برای ترکیب  $\text{LaFeO}_3$  و  $\text{LaMnO}_3$  به ترتیب برابر  $343$  و  $512$  بدست آمد. دقت محاسبات انرژی کل Ry<sup>-۱۰</sup> استفاده شده است. به صورت شماتیک ساختارهای بلوری ترکیب  $\text{LaFeO}_3$  و  $\text{LaMnO}_3$  به‌را در شکل ۱ نشان داده شده است. همچنین انرژی قطع<sup>۲</sup> برای ابرشبکه ساخته شده  $\text{LaFeO}_3/\text{LaMnO}_3$  برابر  $60 \text{ Ry}$  و نقاط ویژه  $k$  برابر  $256$  بهینه‌سازی شد.

## ۳. بحث و نتایج

پس از انجام بهینه‌سازی پارامترهای اولیه با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو ابتدا به بررسی خواص ساختاری هر دو ترکیب پرداخته می‌شود. در محاسبات جامدات نمودارهای انرژی بر حسب حجم از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. با استفاده از نتایج محاسبات حجم تعادلی، مدول حجمی و تراکم پذیری حجمی هر دو ترکیب  $\text{LaFeO}_3$  و  $\text{LaMnO}_3$  را بدست خواهیم آورد که نتایج محاسبات در جدول ۱ ارائه شده است.

<sup>۱</sup> Hubbard parameter<sup>۲</sup> Ecutt



شکل ۱- (الف) ساختار  $\text{LaFeO}_3$  و (ب) ساختار  $\text{LaMnO}_3$  را نشان می‌دهد.

جدول ۱- مقایسه پارامترهای مدول حجمی فشار صفر  $B_0$ ، مشتق مرتبه اول مدول حجمی  $B'_0$  برای دو ترکیب  $\text{LaFeO}_3$  و  $\text{LaMnO}_3$  نشان می‌دهد.

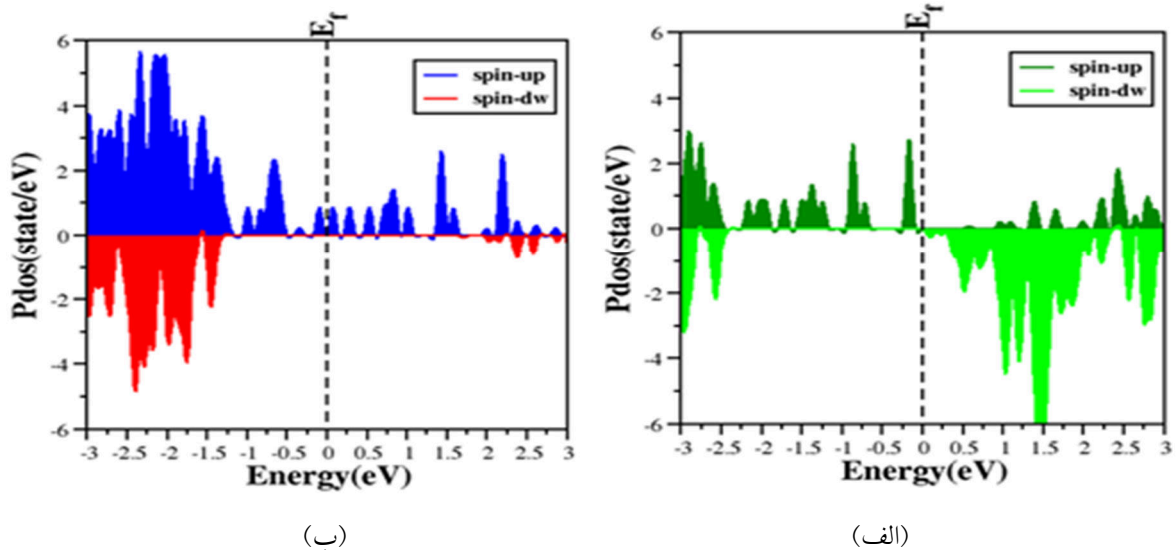
| ترکیب            | نوع خاصیت مغناطیسی | تقریب | a (Å) | V (Å <sup>3</sup> ) | $B_0$ (GPa) | $B_0$ |
|------------------|--------------------|-------|-------|---------------------|-------------|-------|
| $\text{LaFeO}_3$ | FM                 | LDA+U | ۳٫۸۴  | ۵۶٫۸۳               | ۱۴۸٫۰۰      | ۴٫۱۷  |
| $\text{LaMnO}_3$ | FM                 | LDA+U | ۴٫۰۱  | ۶۴٫۷۱               | ۱۴۵٫۶       | ۴٫۴۶  |

نمی‌کند ولی اسپین پایین تراز فرمی را قطع کرده است در این صورت ترکیب نیم‌فلز می‌باشد و همچنین در قسمت ب اسپین بالا تراز فرمی را قطع می‌کند و اسپین پایین تراز فرمی را قطع نمی‌کند و باز شاهد نیم‌فلزی ترکیب با گاف نیم‌فلزی اسپین پایین حدود  $2/75 \text{ eV}$  بوده است نتایج هردو شکل با نتایج کارهای پیشین سازگار بوده است [۴-۲].

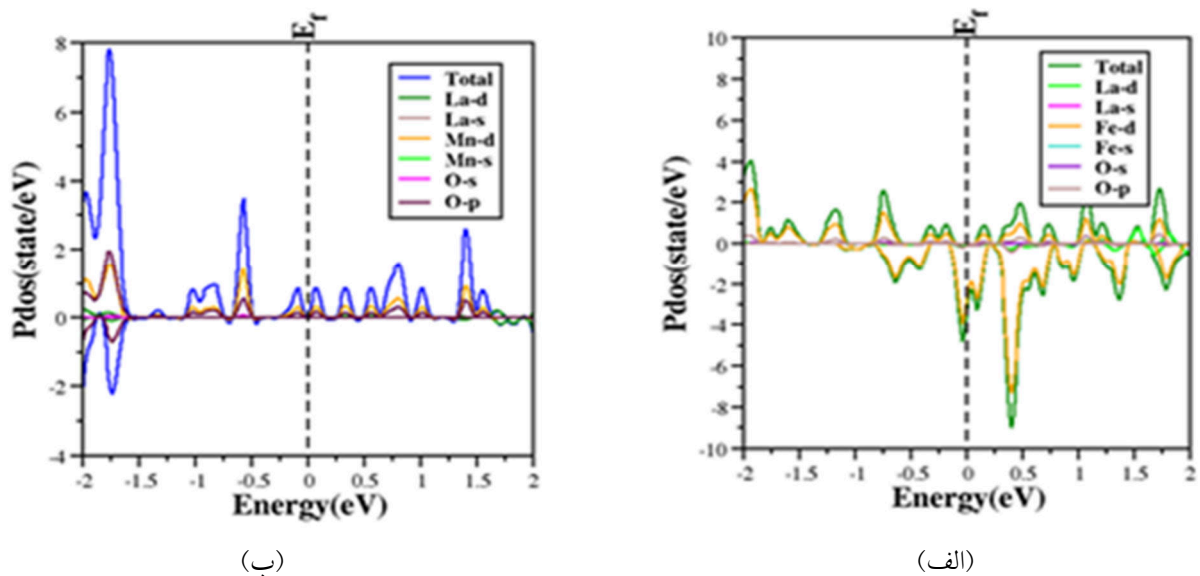
با توجه به محاسبات چگالی حالات جزئی در شکل ۳ می‌توان سهم اربیتال  $d$  بر روی چگالی حالات کل را تشخیص داد. با توجه به قسمت الف و ب شکل ۳ بالا می‌توان گفت که اربیتال  $d$  اتم آهن و اربیتال  $d$  اتم منگنز و اربیتال  $p$  اتم اکسیژن نقش مهمی در اطراف تراز فرمی و بر روی چگالی حالات کلی دارد و خواص الکترونی و مغناطیسی این ترکیب وابسته به این دو اربیتال می‌باشد، که با نتایج کارهای قبلی سازگاری دارد [۴-۲].

در این بخش نمودارهای مربوط به چگالی حالت جزئی و کلی محاسبه و رسم می‌شود. می‌توان از روی این نمودارها مقدار توزیع مجاز حالت‌های الکترونی در یک اتم را تعیین نمود و مشخص کرد که بیشترین تأثیر را چه اربیتال‌هایی در لبه‌های تراز فرمی و گاف انرژی دارند. همچنین مقدار گاف نواری نیز از این نمودارها قابل اندازه‌گیری است و همچنین خواص مغناطیسی ترکیب‌ها را می‌توان مشخص کرد. نمودار چگالی حالات کلی برای ترکیب‌های  $\text{LaFeO}_3$  و  $\text{LaMnO}_3$  در تقریب LDA+U در شکل ۲ رسم شده است از این نمودار می‌توان به گاف انرژی، نوع خاصیت مغناطیسی و ماهیت ترکیبات از جمله فلز و ... دست یافت.

با توجه به نمودارهای رسم شده در شکل بالا در کانال‌های اسپینی متفاوت مشاهده شده است که نشان دهنده حالت فرومغناطیسی و ماهیت نیم‌فلزی ترکیبات می‌باشد به این صورت که در قسمت الف اسپین بالا تراز فرمی را قطع



شکل ۲- نمودارهای چگالی حالت کلی در تقریب LDA+U برای الف) LaFeO<sub>3</sub> و ب) LaMnO<sub>3</sub>



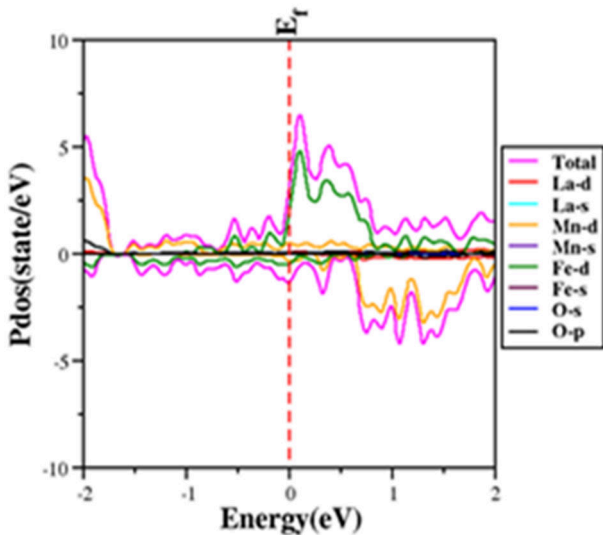
شکل ۳- نمودارهای چگالی حالت جزئی برای الف) LaFeO<sub>3</sub> و ب) LaMnO<sub>3</sub>

ساخت ابرشبهه فوق با فرض اینکه ترکیب LaFeO<sub>3</sub> به عنوان زیر لایه اصلی در نظر گرفته شده است. برای ابرشبهه LaFeO<sub>3</sub>/LaMnO<sub>3</sub> ثابت شبکه a=b را برابر ثابت شبکه LaFeO<sub>3</sub> در نظر خواهیم گرفت و c (پارامتر شبکه در جهت محور z) را طوری محاسبه خواهیم کرد که حجم محاسبه شده در هر بلور ثابت باقی بماند. برای محاسبه پارامتر c از معادلات زیر استفاده شده است [۱۰]:

$$C_{LMO} = \frac{V_{LMO}}{a_{LMO}^2} \quad (1)$$

$$C_{LFeO} = \frac{V_{LFeO}}{a_{LMO}^2}$$

در ادامه ابرشبهه‌ای شامل دو ترکیب را شبیه‌سازی کرده و خواص الکترونی و مغناطیسی برای این ابرشبهه بررسی شده است. در قسمت‌های قبل به بررسی خواص الکتریکی و مغناطیسی ترکیب‌های بلوری LaFeO<sub>3</sub> و LaMnO<sub>3</sub> با استفاده از تقریب LDA+U پرداخته شد. در این قسمت با ساخت ابرشبهه LaFeO<sub>3</sub>/LaMnO<sub>3</sub> به بررسی آثار مرز مشترک بر خواص الکترونی و مغناطیسی این ابرشبهه پرداخته خواهد شد. بلور LaFeO<sub>3</sub> و LaMnO<sub>3</sub> دارای ساختار مکعبی که ثابت‌های شبکه به دست آمده از محاسبات بخش‌های قبل به ترتیب ۳/۸۴ و ۴/۰۱ آنگستروم است. برای

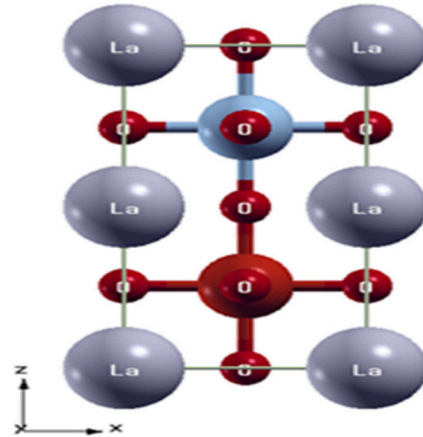


شکل ۶- نمودارهای چگالی حالت جزئی ابرشبکه  $\text{LaFeO}_3/\text{LaMnO}_3$ .

#### ۴. نتیجه گیری

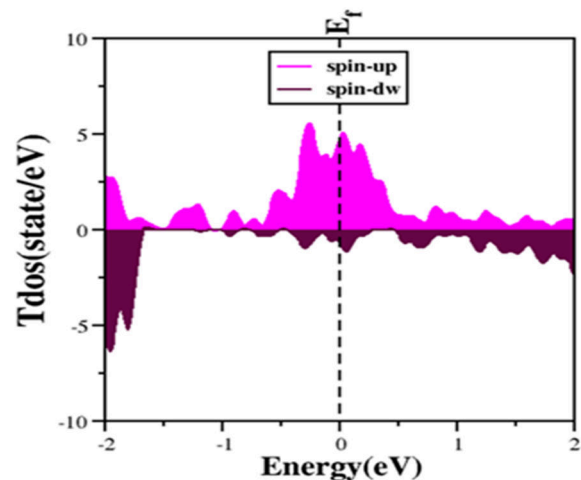
در این تحقیق ساختار ترکیب‌های  $\text{LaMnO}_3$  و  $\text{LaFeO}_3$  در فاز مکعبی با گروه فضایی  $\text{pm}3\text{m}$  شبیه‌سازی شد. تقریب مورد استفاده در این پژوهش تقریب  $\text{LDA}+\text{U}$  بوده است. پارامتر هابارد برای اتم آهن ۵ و برای اتم منگنز ۳/۵ eV در نظر گرفته شده است. خواص الکترونی و مغناطیسی ترکیب-ها با رسم چگالی حالت‌ها بررسی شد. ترکیب‌های  $\text{LaFeO}_3$  و  $\text{LaMnO}_3$  ماهیت نیم‌فلزی از خود نشان دادند و حالت مغناطیسی فرومغناطیس داشته‌اند که با نتایج کارهای قبل سازگار بوده‌اند. نمودار چگالی حالت جزئی نقش اربیتال d اتم آهن و اربیتال p اتم اکسیژن را برای ترکیب  $\text{LaFeO}_3$  نشان می‌دهد. نمودار چگالی حالت جزئی نقش اربیتال d اتم منگنز و اربیتال p اتم اکسیژن را برای ترکیب  $\text{LaMnO}_3$  نشان می‌دهد. ابرشبکه  $\text{LaFeO}_3/\text{LaMnO}_3$  با زیرلایه  $\text{LaFeO}_3$  شبیه‌سازی شد. خواص الکترونی و مغناطیسی ابرشبکه را نشان داده است. چگالی حالت جزئی نقش مهم اربیتال d اتم‌های آهن و منگنز و همچنین اربیتال p اتم اکسیژن را در چگالی حالت و خواص مغناطیسی ابرشبکه  $\text{LaFeO}_3/\text{LaMnO}_3$  نشان می‌دهد.

با توجه به مطالب گفته شده ابرشبکه  $\text{LaFeO}_3/\text{LaMnO}_3$  با ثابت‌های شبکه  $a=b=a_{\text{LaFeO}_3} = 3/84 \text{ \AA}$  و  $c = 7/70 \text{ \AA}$  شبیه‌سازی شد و ساختار شبیه‌سازی شده آن در شکل (۴) آورده شده است.



شکل ۴- ساختار شبیه‌سازی شده ابرشبکه  $\text{LaFeO}_3/\text{LaMnO}_3$ .

در ادامه خواص الکترونی و مغناطیسی این ابرشبکه را در  $\text{LDA}+\text{U}$  مورد بررسی قرار داده شده است. نمودار چگالی حالت‌های این ابرشبکه در تقریب هابارد در شکل (۵) رسم شده است. با توجه به نمودارهای شکل ۵ می‌توان پی‌برد که ترکیبات بعد از تبدیل شدن به ابرشبکه از ماهیت نیم‌فلزی به فلز تبدیل شده است و حالت فرومغناطیس خود را حفظ می‌کند. با توجه به نتایج نمودار چگالی حالت جزئی (شکل ۶) می‌توان به وضوح نقش اربیتال d اتم‌های آهن و منگنز و بعد از آن اربیتال p اتم اکسیژن را بر روی چگالی حالت کلی و خواص الکترونی و مغناطیسی ابرشبکه مشاهده کرد.



شکل ۵- نمودارهای چگالی حالت کلی ابرشبکه  $\text{LaFeO}_3/\text{LaMnO}_3$  در تقریب  $\text{LDA}+\text{U}$ .

- [6] M Palcut, J. S. Christensen, K. Wiik and T. Grande , "Impurity diffusion of 141 Pr in LaMnO<sub>3</sub>, LaCoO<sub>3</sub> and LaFeO<sub>3</sub> materials." *Physical Chemistry Chemical Physics* ,**43** (2008) 6544-6552.
- [7] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, L. H. Chen "Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films." *Science* ,**5157** (1994) 413-415.
- [8] B. Chen, N. Gauquelin, R. J. Green , J. Verbeeck, G. Rijnders and G. Koster " Asymmetric Interfacial Intermixing Associated Magnetic Coupling in LaMnO<sub>3</sub>/LaFeO<sub>3</sub> Heterostructures", *Physical Chemistry and Chemical Physics*, **9** (2021) 698154.
- [9] P. Giannozzi, S. Baroni, et al; Matteo Calandra; "QUANTUM ESPRESSO: a Modular and OpenSource Software Project for Quantum Simulations of Materials"; *J. Phys. Condens. Matt* **21** (2009) 395502
- [10] A. Aezami, "Effect of tensile and compressive strain on the magnetic ordering of the (LaMnO<sub>3</sub>)<sub>1</sub>/(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>1</sub> LaMnO<sub>3</sub> <sub>1</sub>/(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>1</sub> superlattice", *J. pranam*, **91** (2018) 1-4.

## سپاسگزاری

نویسنده این مقاله از دانشکده علوم پایه دانشگاه علوم و تحقیقات تهران کمال تشکر و سپاسگزاری را جهت فراهم آوردن شرایط مناسب جهت انجام این تحقیق را دارد.

## مرجع ها

- [1] سید نورالدین میرنیا، سنتز و بررسی اثر آرایش یون روی در ترکیب پروسکیتی LaFeO<sub>3</sub> و کاربرد آن در حسگرهای گازی. پایاننامه دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد؛ دانشگاه مازندران، ۱۳۹۶.
- [2] U Russo, L Nodari, M Faticanti, V Kuncser, G Filoti. "Local interactions and electronic phenomena in substituted LaFeO<sub>3</sub> perovskites." *Solid State Ionics*, **1-2** (2005) 97-102.
- [3] J Chandradass, KH Kim. "Nano-LaFeO<sub>3</sub> powder preparation by calcining an emulsion precursor." *Materials Chemistry and Physics* , **2-3** (2010) 329-332.
- [4] M Popa, J Frantti, M Kakihana. "Characterization of LaMeO<sub>3</sub> (Me: Mn, Co, Fe) perovskite powders obtained by polymerizable complex method." *Solid State Ionics* ,**154** (2002) 135-141.
- [5] X Qi, J Zhou, Z Yue, Z Gui, L Li "Auto-combustion synthesis of nanocrystalline LaFeO<sub>3</sub>." *Materials chemistry and physics*, **1** (2003) 25-29.