

(Research Article)
**Calculation of structural and phononic properties of LaLi₃Sb₂ compound
using pseudopotential method**

H. Salehi*, **M. Azizi**

Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz

Received: 2023/01/20, Accepted: 2023/09/02

Abstract

In this paper, structural parameters such as lattice constants, bulk modulus, derivative of bulk modulus, also phonon properties and density of phonon states of LaLi₃Sb₂ composition with trigonal crystal structure (space group p31m) have been discussed. The calculations have been done in the framework of the density functional theory and with the pseudopotential method in the Local Density Approximation (LDA) by the Quantum Espresso Software. The value of the bulk modulus, obtained in the LDA approximation is equal B= 49 GPA. The phonon spectrum of LaLi₃Sb₂ composition shows that 50% of the branches are located in the frequency range of 0-140 cm⁻¹, which includes both optical and acoustic modes, and there is not any frequency gap observed in this range. At higher frequencies, only optical mode and frequency gap were observed. The examination of the phonon density of states showed that the heavy atoms, La and Sb only play a role in low frequencies and have no effect in high frequencies, where only the optical mode were observed, but Li atom plays a significant role in all frequencies, especially high frequencies.

Keywords: Quantum espresso, Phonon mode, bulk modul, Phonon density of states, LDA approximation.

pp. 66-72 (In Persian)

* Corresponding author E-mail: salehi_h@scu.ac.ir

محاسبه ویژگی‌های ساختاری و فونونی ترکیب LiLa_3Sb_2 با استفاده از روش

شبه پتانسیل

حمداله صالحی*، مریم عزیزی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز
دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۳۰، پذیرش: ۱۴۰۲/۰۶/۱۱

چکیده

در این مقاله به شبه‌سنج‌های ساختاری از جمله ثابت‌های شبکه، مدول حجمی، مشتق مدول حجمی و هم‌چنین خواص فونونی و چگالی حالت‌های فونونی ساختار LiLa_3Sb_2 با ساختار بلوری تریگونال (گروه فضایی $P\bar{3}1m$) پرداخته شده است. محاسبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با روش شبه‌پتانسیل در تقریب چگالی موضعی توسط نرم‌افزار محاسباتی کوانتوم اسپرسو انجام شده‌اند. مقدار مدول حجمی به‌دست‌آمده در تقریب چگالی موضعی برابر با ۴۹ گیگاپاسکال است. طیف فونونی ترکیب LiLa_3Sb_2 نشان می‌دهد که ۵۰ درصد شاخه‌ها در بازهٔ بسامدی بین صفر تا 135 cm^{-1} قرار دارند که شامل هر دو مد نوری و صوتی است و در این محدوده هیچ گاف بسامدی مشاهده نمی‌شود. در بسامدهای بالاتر فقط مد نوری و هم‌چنین گاف بسامدی دیده شد. بررسی چگالی حالت‌های فونونی نشان دادند که اتم‌های سنگین لانتانیم و آنتیموان فقط در بسامدهای پایین نقش دارند و در بسامدهای بالا که تنها مد نوری دیده می‌شود هیچ‌گونه اثری ندارند، اما اتم لیتیوم در تمامی بسامدها به‌خصوص بسامدهای بالا نقش به‌سزایی دارد.

کلیدواژه‌ها: کوانتوم اسپرسو، مد فونونی، مدول حجمی، چگالی فونونی، تقریب چگالی موضعی.

۱. مقدمه

به‌طور کلی موادی که در طبیعت وجود دارند بنا بر ترکیبات، ساختارها و انواع آن‌ها می‌توانند به چندین دسته از قبیل عناصر خالص، ترکیبات بین‌فلزی و ترکیبات والانس (عایق نمک مانند)، با توجه به خواصشان دسته‌بندی شوند. در دوپست سال گذشته تحقیقات زیادی برای یافتن ترکیبات دارای خواص فوق‌العاده و بهبود مواد براساس عملکرد آن‌ها طراحی و انجام شده است. اما هنوز هیچ قانون کلی پیدا نشده که بتوان خواص ترکیبات را پیش‌بینی کرد. مثال بارز را می‌توان الماس و گرافیت در نظر گرفت که هر دو از عنصر کربن هستند، الماس شفاف، سخت و عایق اما گرافیت سیاه، انعطاف‌پذیر و رسانا است، بنابراین می‌توان گفت دانستن ساختار بلوری و تعامل پیوند اتم‌های مربوطه آن‌ها در ساختار ضروری است.

عناصر گروه خاکی کمیاب به دو دستهٔ خاکی کمیاب سبک (ل‌آرایی)^۱ و خاکی کمیاب سنگین (اچ‌آرایی)^۲ تقسیم‌بندی می‌شوند. که عناصر Ce و Nd , Pr , Sm , La جز عناصر نادر خاکی کمیاب سبک هستند [۱]. عناصر خاکی کمیاب دارای کاربردهای فراوانی در وسایلی مانند لامپ‌های فلوروسنت، لیزرها، ذخیره‌سازی اطلاعات، انتقال انرژی، ابررساناها، الیاف نوری و حسگر اکسیژن می‌باشند، که به دلیل خواص متنوع شیمیایی، برقی، مغناطیسی، نوری و کاتالیزوری‌شان دارای اهمیت بسیاری هستند [۲-۳].

تاکنون ترکیبات زیادی از این عناصر شناخته شده‌اند، که می‌توان به عنوان مثال $\text{Eu}_{11}\text{M}_6\text{Pn}_{12}$, $\text{Eu}_2\text{M}_2\text{Pn}_2$, Nd , Sm , Eu , $\text{Re}_7\text{Li}_7\text{Ge}_7$, $\text{Re}_7\text{Li}_7\text{Ge}_7$, ReLiGe_7 (RE=La-Nd, Sm) و هم‌چنین ترکیبات [۴-۸] (RE=La,

^۱ LRE; Light Rare Earth

^۲ HRE; Heavy Rare Earth

* نویسنده مسئول: salehi_h@scu.ac.ir

پارامغناطیس مستقل از دما) هستند و ظرفیت طبیعی آن‌ها عایق تا نیم‌رسانا است (۱۱-۱۲، ۱۵) تاکنون نمونه‌های زیادی پیدا شده که کاملاً از رفتارهای مرسوم فاز زتیل پیروی نمی‌کنند، اما هنوز هم می‌توان آن‌ها را به‌عنوان آنیون‌های تشکیل‌دهنده عناصر سنگین (از گروه‌های ۱۳-۱۵) و کاتیون شماره‌دهنده از گروه ۱-۳ منطقی دانست، چنین فازهای زتیل مرزی یک محدوده گسترده از خواص برقی متنهای نیم‌رسانای با گاف نواری باریک (به‌عنوان مثال $\text{Yb}_5\text{In}_7\text{Sb}_6$ [۱۶] و $\text{Yb}_5\text{Ga}_7\text{Sb}_6$ [۱۷])، فلزات (به‌عنوان مثال $\text{Ca}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ، $\text{Ba}_7\text{Sn}_4\text{As}_6$ [۱۸]-۱۹) و حتی ابررساناهایی از قبیل BaSn_3 ($T_c=4.3\text{K}$) و SrSn_2 ($T_c=5.3\text{K}$) [۲۰-۲۳]، را تشکیل می‌دهند. با توجه به آن‌چه تاکنون درباره کاربردهای فراوان ترکیبات حاوی عناصر خاکی کمیاب و تنوع فازی و خواص در مواد دارای فاز زتیل گفته شد در این مقاله خواص فونونی ترکیب LiLa_3Sb_2 که یک ترکیب با فاز زتیل با گاف نواری کوچک می‌باشد و دارای ساختار بلوری تریگونال است، بررسی می‌شود. بنابر اطلاعات موجود تاکنون خواص فونونی و ویژگی‌های مدول حجمی این ترکیب نه به‌صورت تجربی و نه نظری مورد بررسی و مطالعه قرار نگرفته‌اند، در این کار قصد بر این است که به بررسی پایداری دینامیکی این ترکیب پرداخته شود و با بررسی چگالی حالت‌های فونونی نقش هر اتم در ارتعاشات شبکه مشخص شود. لذا در این کار هدف از بررسی مدهای فونونی و ویژگی‌های ساختاری LiLa_3Sb_2 جدید و ناشناخته‌بودن ویژگی‌های این ترکیب می‌باشد.

۲. مواد و روش‌ها

در این پژوهش از بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو برای محاسبات اصول اولیه براساس نظریه تابعی چگالی استفاده می‌شود [۲۴]. برای تعیین پتانسیل تبادلی-همبستگی از تقریب چگالی موضعی و از شبه‌پتانسیل فوق‌نرم استفاده شد. به‌دلیل اهمیت زیاد حالت پایه سامانه، باید برخی از کمیت‌ها را مانند انرژی قطع تابع موج، چگالی انرژی قطع، تقسیم‌بندی منطقه اول بریلوئن به روش مونخوست-پک بهینه‌سازی کرد و از برازش معادله خطی مورناگون برای بهینه‌سازی حجم یاخته واحد استفاده نمود. در این

$\text{Re}_{11}\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}\text{Re}_7\text{Li}_8\text{Ge}_1$ که توسط گائو و همکاران [۶] سنتز و خواص مغناطیسی آن‌ها بررسی شد، و ترکیبات EuLiGe_7 ، YbLiGe_7 نیز سنتز و خواص مغناطیسی و مقاومت برقی آن‌ها توسط ایبر و همکاران [۹]، در سال ۲۰۱۲ اندازه گرفته شد، را نام برد.

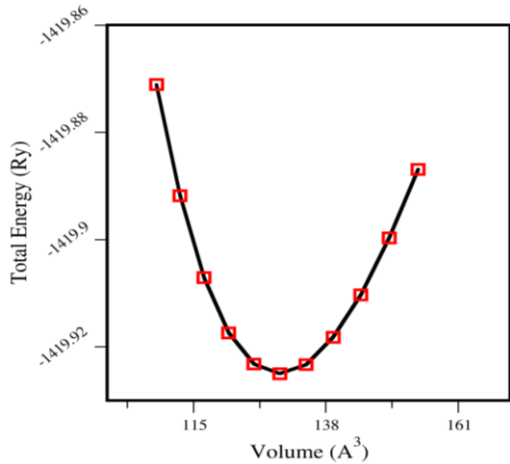
ترکیبات بین‌فلزی سه‌تایی که از فلزات خاکی کمیاب، فلزات قلیایی یا قلیایی خاکی الکتروپوزیتیو^۱ و فلزات الکتروپوزیتیو بلوک P تشکیل شده‌اند، و به‌دلیل تغییرات زیاد در الکترونگاتیوی^۲ شان^۳ بسیار جالب هستند. به‌دلیل پیوند یک عنصر الکترون‌دهنده قوی مانند یک فلز قلیایی، قلیایی خاکی یا فلز خاکی کمیاب با یک فلز، نیم‌فلز یا فلز نجیب که به عنوان گیرنده الکترون عمل می‌کند، این ترکیبات فازهای زتیل^۳ نیز نامیده می‌شوند [۹]. ترکیبات دارای فاز زتیل دسته‌ای از ترکیبات هستند که مورد توجه بسیاری از شیمیدان‌های حالت جامد قرار گرفته‌اند. این ترکیبات به‌دلیل ساختارهای بلوری متنوع با شیمی ساختاری غنی شناخته شده‌اند [۱۰-۱۲]، اما اخیراً آن‌ها به‌دلیل برخی ویژگی‌های قابل‌توجه در یافتن خواص گرمایی و انتقال بار توجه حوزه ترموالکتریک را به‌خود جلب کرده‌اند. برای مثال $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ فاز زتیل با ساختارهای بسیار پیچیده‌ای به‌عنوان بهترین مواد نوع p ترموالکتریک برای کاربردهای دما بالا شناخته شده است [۱۲-۱۴]. این دسته از ترکیبات به‌عنوان مواد جدید ترموالکتریک در مطالعات اکتشافی برای فازهای زتیل جدید با ساختارهای بلوری پیچیده، رسانای برقی مناسب و هدایت حرارتی کم، نوید بخش بوده است. در توصیف کلاسیک، فاز زتیل شامل عناصر قلیایی-الکتروپوزیتیو یا فلزات قلیایی-خاکی و عناصر گروه اصلی از گروه‌های ۱۳ تا ۱۵ می‌باشند. در چنین ترکیباتی فلزات الکتروپوزیتیو الکترون‌های خود را به اتم‌های الکترونگاتیوتر می‌دهند و در نتیجه باعث تشکیل کاتیون‌ها و پلی‌آنیون‌ها می‌شوند. به‌طوری‌که هر عنصر به یک هشت‌تایی کامل از الکترون‌ها در پوسته‌های ظرفیت خود می‌رسند [۱۱، ۱۵]. فازهای زتیل کلاسیکی دارای رفتار دیامغناطیس (یا رفتار

¹ Electropositive

² Electronegativity

³ Zintl phase

است.



شکل ۲ نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم برای ترکیب LiLa_3Sb_2 .

جدول ۱ شبه‌سینج‌های ساختاری برای ترکیب LiLa_3Sb_2 در فاز ساختاری تریگونال.

کمیت‌های محاسبه شده	تقریب ال‌دی‌ای	نتایج نظری [۲۷]
$a(\text{Å})$	۴,۵۴۲	۴,۶۱۹
$c(\text{Å})$	۷,۲۷۶	۷,۴۴۵
B(Gap)	۴۹,۱	-
B'	۴,۰۲	-
$V(\text{Å})^3$	۱۲۹,۹۳	۱۳۷,۵۶

مقدار طول پیوندهای ترکیب LiLa_3Sb_2 در جدول ۲ آورده شده است.

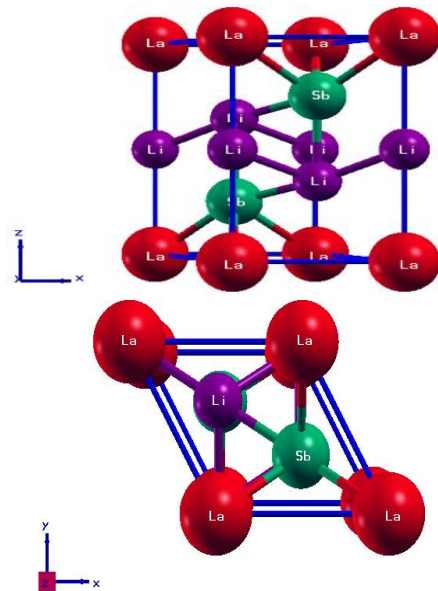
جدول ۲ مقدار طول پیوندها در ترکیب LiLa_3Sb_2

طول پیوند بر حسب A	پیوند
۳,۲۲۹۳	La-Sb
۳,۶۸۷۶	La-Li
۳,۶۳۸	La-Li
۳,۱۵۶۰	Sb-Li
۲,۷۱۶۴	Sb-Li
۳,۷۹۹۴	Sb-Li

۲-۲. خواص فونونی

در شکل ۳ نمودار پاشندگی فونونی برای ترکیب

محاسبات برای ترکیب LiLa_3Sb_2 از اربیتال‌های ظرفیت ۵d، ۶p، ۶s و ۴f برای اتم La، اربیتال‌های ۲s و ۲p برای اتم Li و اربیتال‌های ۵s، ۵p و ۵d برای اتم Sb استفاده شد. محاسبات پراکندگی فونونی و چگالی حالت‌های فونونی نیز با روش نظریه تابعی چگالی صورت گرفت. در تمامی محاسبات فونونی و ساختاری بعد از بهینه‌سازی برای محاسبات شبکه فونونی از مش‌بندی $2 \times 2 \times 2$ استفاده شده است. در این محاسبات همگرایی بر مبنای انرژی قرار داده شده است و در تمامی محاسبات دقت همگرایی انرژی 10^{-6} ری‌دبرگ در نظر گرفته شده است؛ که بعد از هفت چرخه به همگرایی رسید. هم‌چنین در شکل ۱، شکل بلوری LiLa_3Sb_2 توسط نرم‌افزار ایکس سیریس‌دین^۱ رسم شده است.



شکل ۱ یاخته واحد ساختار LiLa_3Sb_2

۳. نتایج

۳-۱. ویژگی ساختاری

در شکل ۲ نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم برای این ترکیب آورده شده است.

در جدول ۱ شبه‌سینج‌های شبکه LiLa_3Sb_2 پس از بهینه‌سازی همراه با دیگر داده‌های موجود در فاز ساختاری تریگونال با تقریب چگالی موضعی آورده شده

^۱ Xcrysden

شود ثابت شبکه است، که برای محاسبه ثابت شبکه انرژی، حالت پایه بلور را محاسبه و در حوالی حجم تعادلی ورودش می‌دهند. برآزش نقاط به دست آمده از طریق معادله حالت مورناگون، تغییرات انرژی را بر حسب حجم می‌دهد [۲۶-۲۵].

$$E(V) = E_0 + \frac{BV}{B'} \left[\frac{V}{V_0} + \frac{(V/V_0)^{B'-1} - B'}{B'-1} \right] \quad (1)$$

که در آن B' ، B ، V_0 و E_0 به ترتیب مدول حجمی و مشتق مدول حجمی، حجم تعادلی و انرژی حالت پایه در فشار و دمای صفر می‌باشند و شکل ۲ نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم برای این ترکیب را نشان می‌دهد که مقدار حجم بهینه را می‌دهد.

شبه سنج‌های شبکه پس از بهینه‌سازی در جدول ۱ آورده شده است که مقادیر به دست آمده در این محاسبات با کار دیگران مطابقت دارند [۲۷]، و هیچ‌گونه داده تجربی برای مقایسه وجود ندارد. به دنبال محاسبه ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق آن، تراکم‌پذیری در فشار صفر به دست می‌آید، که در جدول ۱ آورده شده است. از این جدول مشاهده می‌شود که مدول حجمی از طریق رابطه زیر:

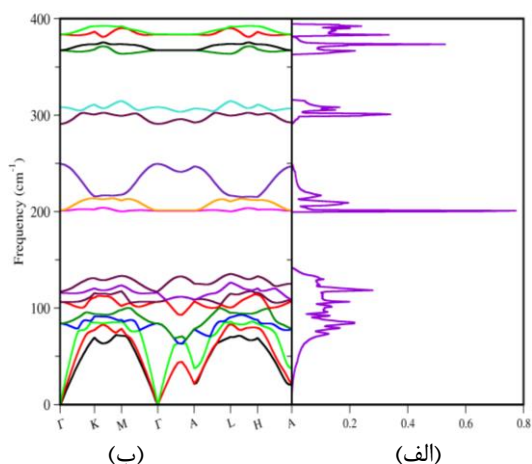
$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad (2)$$

به مقدار ثابت شبکه وابسته است، هر چه مقدار ثابت شبکه بزرگ‌تر باشد مدول حجمی کم‌تر و هر چه مدول حجمی بزرگ‌تر باشد مقدار طول پیوند اتم‌ها کوچک‌تر است و بالعکس. مقدار طول پیوندهای ترکیب LiLa_7Sb_7 در جدول ۲ نشان داده شده است. هر چه مقدار B بیش‌تر باشد بلور سخت‌تر بوده و دارای تراکم‌پذیری کم‌تری است و انتظار می‌رود اتم‌ها در فاصله کم‌تری از هم قرار داشته باشند.

۴-۲. خواص فونونی

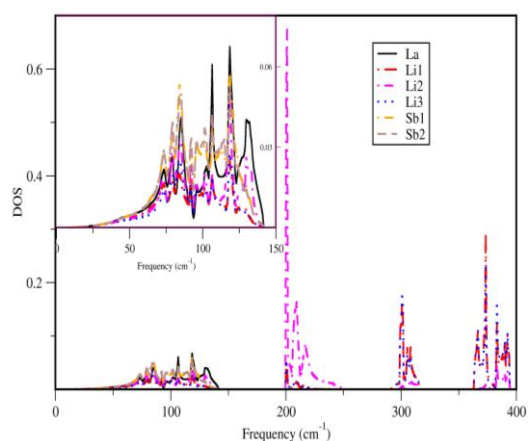
در دمای صفر مطلق اتم‌های یک بلور در موقعیت تعادلی‌شان دارای ارتعاش هستند که با افزایش دما در بلور با کسب انرژی حرارتی دامنه ارتعاشی در موقعیت تعادلی افزایش می‌یابد، به این حرکت اتم‌ها حول موقعیت تعادلی ارتعاش‌های شبکه می‌گویند، که حرکتی موج‌گونه است. هر موج دارای بسامد ω و بردار موج معین k می‌باشد که به رابطه بین این دو کمیت رابطه پاشندگی می‌گویند.

LiLa_7Sb_7 در تقریب ال‌دی‌ای^۱ آورده شده است.



شکل ۳ الف) چگالی حالت‌های فونونی و ب) پراکندگی فونونی در مسیر پر تقارن در ترکیب LiLa_7Sb_7 .

در شکل ۴ نمودار چگالی حالت‌های جزئی فونونی ترکیب LiLa_7Sb_7 نیز نشان داده شده است.



شکل ۴ نمودار چگالی حالت‌های جزئی فونونی ترکیب LiLa_7Sb_7 .

۴. بحث

۴-۱. ویژگی‌های ساختاری

در این مقاله ویژگی‌های ساختاری و فونونی ترکیب LiLa_7Sb_7 با استفاده از نظریه تابعی چگالی و نرم‌افزار کوانتوم اسپرسو بررسی شده است. ترکیب LiLa_7Sb_7 دارای ساختار بلوری تریگونال^۲ با گروه فضایی $P\bar{3}1m$ می‌باشد. شبه‌سنج مهمی که باید در محاسبات استفاده

^۱ LDA

^۲ Trigonal

دارای گاف بسامدی هستند که در این بسامدها سرعت گروه صفر می‌باشد. در نمودار چگالی حالت‌های فونونی، چندین قلّه وجود دارد که اولین قلّه‌ها در محل تداخل شاخه‌های صوتی و نوری و در مرز بین مدهای نوری و صوتی ظاهر می‌شوند، و قلّه‌های بعدی در مدهای نوری است که هر چه نوارهای ارتعاشی صاف‌تر باشند، قلّه تیزتر می‌شود. بلندترین قلّه در بسامد ۲۰۱ هرتز برای این شبه پتانسیل که براساس الگوی گاز الکترونی همگن کار می‌کند، ظاهر می‌شود.

تعداد مدهای موجود در واحد گستره بسامد را چگالی مدها $g(\omega)$ می‌گویند که از رابطه زیر به دست می‌آید [۲۸-۲۹]:

$$g(\omega) = \sum_s \int \frac{ds}{(2\pi)^s} \frac{1}{|\nabla_s \omega(k)|} \quad (3)$$

در رابطه بالا $\nabla_s \omega(k)$ معرف سرعت گروه است که به ازای مقادیری از ω صفر شده و سبب تکینگی در چگالی مدها می‌گردد که به تکینگی‌های وان هوف مشهورند [۲۸].

هم‌چنین برای بررسی میزان نقش هر اتم در چگالی حالت‌ها و نمودار پاشندگی فونونی، به بررسی چگالی حالت فونونی جزئی پرداخته شد، که در شکل ۴ چگالی حالت‌های جزئی ترکیب LiLa_3Sb_2 برای این تقریب رسم شده است از شکل ۴ همان‌طور که انتظار می‌رود اتم‌های سنگین لانتانیم و آنتیموان در بسامدهای پایین در شاخه‌های صوتی و نوری (تا محدوده بسامدی ۱۳۵ هرتز) نقش دارند و این اتم‌ها در بسامدهای بالاتر و شاخه‌های نوری بسامدهای بالا هیچ‌گونه نقشی ندارند. با افزایش بسامد، فقط اتم سبک‌تر لیتیوم سهم اصلی را در نوسانات ساختار دارد، که در بسامد بالا فقط شاخه‌های نوری مشاهده می‌شوند اما در بسامدهای پایین هر سه اتم لانتانیم، آنتیموان و لیتیوم، که هر دو مد صوتی و نوری وجود دارد، نقش تقریباً یکسانی دارند. در بسامدهای بالا تنها سهم عمده در مدهای نوری در اختیار اتم لیتیوم می‌باشد که شکل ۴ تأییدکننده آن می‌باشد. با افزایش بسامدهای مجاز ارتعاشی در بلور، نقش مدهای نوری پر رنگ‌تر شده، به طوری که مدهای با بسامدهای بالا می‌توانند با تابش الکترومغناطیس برهم‌کنش کرده و نقش اصلی را در بیش‌تر خواص نوری بلورهای یونی داشته باشند. هم‌چنین بیش‌ترین تبهگنی‌های مشاهده‌شده

مدهای ارتعاشی، دو نوع طولی و عرضی وجود دارد، که در مد ارتعاشی طولی جهت ارتعاش ذرات محیط در جهت انتشار موج یعنی بردار موج می‌باشد و اما اگر جهت این ارتعاش اتمی در جهت عمود بر بردار موج باشد مد ارتعاشی عرضی است. این ارتعاشات شبکه در هر دمایی حتی در نزدیکی صفر مطلق نیز اتفاق می‌افتند، که نقش مهمی در خواص گرمایی مانند ظرفیت گرمایی، رسانایی گرمایی، انتقال گرما و غیره بازی می‌کند [۲۸].

تعداد شاخه‌های هر مد منحنی پاشندگی فونونی یک ترکیب بلوری به تعداد اتم‌های پایه آن ترکیب بستگی دارد. در صورتی که بلور دارای n اتم باشد، سامانه بلوری دارای $3n$ درجه آزادی می‌باشد [۲۸]. در ساختار بلوری LiLa_3Sb_2 شش اتم وجود دارد، به این معنا که ساختار بلوری در نمودار پاشندگی خود دارای ۱۸ شاخه می‌باشد، که از این ۱۸ شاخه، سه شاخه آن صوتی و ۱۵ شاخه آن نوری هستند، که شاخه‌های صوتی شامل دو شاخه عرضی TA و یک شاخه طولی LA می‌باشند، که در طول موج‌های بلند در نقطه Γ دارای بسامد صفر هستند. هم‌چنین در جامدات، فونون‌های صوتی عرضی، امواج صوتی برشی و فونون‌های صوتی طولی مربوط به موج‌های صوتی تراکمی می‌باشند. سرعت فونون‌های صوتی از طولی به دلیل این که برش دادن یک بلور راحت‌تر از متراکم کردن آن است، کم‌تر می‌باشد. ۱۵ شاخه باقی‌مانده به‌عنوان شاخه‌های نوری شناخته می‌شوند که پنج‌تای این شاخه‌ها طولی و ده شاخه آن عرضی هستند.

در شکل ۳ نمودار پاشندگی فونونی برای ترکیب LiLa_3Sb_2 با تقریب چگالی موضعی در راستای نقاط با تقارن بالا آورده شده است همان‌طور که مشاهده می‌شود این شکل دارای ۱۸ شاخه فونونی در راستای پر تقارن Γ -K-M- Γ -A-L-H-L می‌باشند که هیچ مقدار منفی در نمودار پاشندگی فونونی دیده نمی‌شود که نشان‌دهنده پایداری ساختار است. هم‌چنین به‌منظور بررسی بیش‌تر، نمودار چگالی حالت‌های فونونی نیز آورده شد، که از مقایسه این دو نمودار مشخص می‌شود که کاملاً بر هم منطبق هستند و در بسامدهای ۲۰۰/۱۲۳ تا ۱۳۵/۳۹، ۲۴۹/۴۸ تا ۲۹۰/۹۶ و ۳۱۴/۷۵ تا ۳۶۳/۰۲۵ هرتز هیچ مد فونونی صوتی (طولی و عرضی) و نوری وجود ندارد، یعنی

فهرست منابع

- [1] G.A. Moldoveanu, V.G. Papangelakis, "Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism," *Hydrometallurgy*, vol. 117, pp. 71-78, 2012.
- [2] A. Naumov, "Review of the world market of rare-earth metals," *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, vol. 49, pp. 14-22, 2008.
- [3] F. Zhao, E. Repo, Y. Meng, X. Wang, D. Yin, M. Sillanpaa, "An EDTA- β -cyclodextrin material for the adsorption of rare earth elements and its application in preconcentration of rare earth elements in seawater," *Journal of colloid and interface science*, vol. 465, pp. 215-224, 2016.
- [4] S. Bobev, T.-S. You, N.-T. Suen, S. Saha, R. Greene, J. Paglione, "Synthesis, structure, chemical bonding, and magnetism of the series RE LiGe_2 (RE= La-Nd, Sm, Eu)," *Inorganic Chemistry*, vol. 51, pp. 620-628, 2012.
- [5] S.-P. Guo, T.-S. You, S. Bobev, "Closely related rare-earth metal germanides RE $2\text{Li}_2\text{Ge}_3$ and RE $3\text{Li}_4\text{Ge}_4$ (RE= La-Nd, Sm): Synthesis, crystal chemistry, and magnetic properties," *Inorganic Chemistry*, vol. 51, pp. 3119-3129, 2012.
- [6] S.-P. Guo, T.-S. You, Y.-H. Jung, S. Bobev, "Synthesis, crystal chemistry, and magnetic properties of RE $7\text{Li}_8\text{Ge}_{10}$ and RE $11\text{Li}_{12}\text{Ge}_{16}$ (RE= La-Nd, Sm): New members of the $[\text{REGe}_2]_n$ $[\text{RELi}_2\text{Ge}]_m$ homologous series," *Inorganic Chemistry*, vol. 51, pp. 6821-6829, 2012.
- [7] B. Saporov, S. Bobev, "Undecaeuropium hexazinc dodecaarsenide," *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, vol. 66, pp. 24-24, 2010.
- [8] J. Wang, S.-Q. Xia, X.-T. Tao, M.C. Schaefer, S. Bobev, "New ternary phosphides and arsenides. Syntheses, crystal structures, physical properties of Eu_2ZnP_2 , Eu_2ZnP_3 and $\text{Eu}_2\text{Cd}_2\text{As}_3$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 205, pp. 116-121, 2013.
- [9] A.K. Iyer, S. C. Peter, "Eu LiGe_2 and Yb LiGe_2 -a divalent and an intermediate-valent compound with Ca LiSi_2 -type structures," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2012, pp. 1790-1794, 2012.
- [10] M. McNeil, W. Pearson, L. Bennett, R. Watson, "Stabilization and chemical bonding in Zintl phases," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 6, pp. 1, 1973.
- [11] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, "Zintl phases: transitions between metallic and ionic bonding," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 12, pp.

مربوط به نقاط Γ و A هستند، که دلالت بر تقارن بالای بلور در نقاط فوق دارد. قله‌های مشاهده شده در نمودارهای چگالی حالت‌های فونونی تکنیکی‌های وان هوف هستند که بیانگر ثابت بودن انرژی در آن بسامدها و صفر شدن شیب انرژی که در مخرج چگالی حالت‌ها قرار دارد، می‌باشند.

همان‌طور که مشاهده می‌شود بسامد فونون‌های صوتی وقتی که انرژی آن‌ها به سمت صفر میل می‌کند صفر می‌شوند. در حالی که فونون‌های نوری دارای بسامد غیر صفر بوده و تقریباً بدون پاشندگی هستند.

۵. نتیجه‌گیری

در این مقاله شبه‌سنتزهای ساختاری از جمله ثابت شبکه، مدول حجمی و هم‌چنین خواص فونونی ساختار LiLa_3Sb_2 با استفاده از نظریه تابعی چگالی و کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو با تقریب چگالی موضعی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج به دست آمده بیانگر این است که مقدار مدول حجمی ۴۹ گیگاپاسکال است و از بررسی خواص فونونی مشخص شد که در بسامدهای پایین تا بسامد $135/3933$ هرگز این ساختار گاف بسامدی ندارد اما بعد از آن در سه محدوده بسامدی $200/123$ تا $363/025$ ، $135/39$ تا $249/48$ و $290/96$ تا $314/75$ هرگز گاف مشاهده می‌شود، که نشان‌دهنده این نکته است که در این نواحی سرعت گروه صفر می‌باشد که منجر به تکنیکی در چگالی مدها می‌شود، و از بررسی نمودار چگالی حالت‌های فونونی، این نتیجه مهم به دست آمد که تنها اتم موثر در بسامدهای بالا اتم لیتیوم است و در بسامدهای پایین هر سه اتم لانتانیم، آنتیموان و لیتیوم نقش بسزایی دارند.

تقدیر و تشکر

این تحقیق توسط دانشگاه شهید چمران اهواز، ایران پشتیبانی شد.

تضاد منافع

این مطالعه تضاد منافع ندارد.

- Arab, "Structural, mechanical and phonons properties of binary intermetallic compound BaSn_3 under pressure," *Solid State Communications*, vol. 323, pp. 114110, 2021
- [24] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," *Journal of physics: Condensed matter*, vol. 21, no. 39, pp. 395502, 2009.
- [25] F.D. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, pp. 244-247, 1944.
- [26] S. Rahman, A. Hussain, S. Noreen, N. Bibi, S. Arshad, J.U. Rehman M.B. Tahir, "Structural, electronic, optical and mechanical properties of oxide-based perovskite ABO_3 (A= Cu, Nd and B= Sn, Sc): A DFT study," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 317, pp. 123650, 2023.
- [27] M.C. Schäfer, N.-T. Suen, M. Raglione, S. Bobev, "The layered antimonides RELi_3Sb_2 (RE= Ce-Nd, Sm, Gd-Ho). Filled derivatives of the CaAl_2Si_2 structure type," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 210, pp. 89-95, 2014.
- [28] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics," John Wiley & Sons, Inc: New York, 2005.
- [29] P. Baettig, C.F. Schelle, R. LeSar, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, "Theoretical prediction of new high-performance lead-free piezoelectrics," *Chemistry of materials*, vol. 17, pp. 1376-1380, 2005.
- 694-712, 1973.
- [12] S. M. Kauzlarich, S.R. Brown, G.J. Snyder, "Zintl phases for thermoelectric devices," *Dalton Transactions*, pp. 2099-2107, 2007
- [13] S.R. Brown, S.M. Kauzlarich, F. Gascoin, G.J. Snyder, " $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$: New high efficiency thermoelectric material for power generation," *Chemistry of Materials*, vol. 18, pp. 1873-1877, 2006.
- [14] C.J. Perez, M. Wood, F. Ricci, G. Yu, T. Vo, S.K. Bux, G. Hautier, G.-M. Rignanese, G.J. Snyder, S.M. Kauzlarich, "Discovery of multivalley Fermi surface responsible for the high thermo electric performance in $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ and $\text{Yb}_{14}\text{MgSb}_{11}$," *Science Advances*, vol. 7, no. 4, pp. 9439, 2021.
- [15] S. Sevov, "Intermetallic Compounds—Principles and Practice," *Progress*, edited by JH Westbrook & RL Fleischer. London: John Wiley & Sons Ltd, vol. 3, 2002.
- [16] S.-J. Kim, J.R. Ireland, C.R. Kannewurf, M.G. Kanatzidis, " $\text{Yb}_5\text{In}_2\text{Sb}_6$: a new rare earth Zintl phase with a narrow band gap," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 155, pp. 55-61, 2000.
- [17] U. Subbarao, S. Sarkar, V.K. Gudelli, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, S.C. Peter, " $\text{Yb}_5\text{Ga}_2\text{Sb}_6$: A mixed valent and narrow-band gap material in the $\text{RE}_5\text{M}_2\text{X}_6$ family," *Inorganic Chemistry*, vol. 52, pp. 13631-13638, 2013.
- [18] R. Lam, A. Mar, "The metallic Zintl phase $\text{Ba}_3\text{Sn}_4\text{As}_6$," *Solid State Sciences*, vol. 3, pp. 503-512, 2001.
- [19] A. Rehr, T.Y. Kuromoto, S.M. Kauzlarich, J. Del Castillo, D.J. Webb, "Structure and properties of the transition-metal zintl compounds $\text{A}_{14}\text{MnPn}_{11}$ (A= Ca, Sr, Ba; Pn= As, Sb)," *Chemistry of materials*, vol. 6, pp. 93-99, 1994.
- [20] T. Fässler, S. Hoffmann, "SrSn₃—eine supraleitende Legierung mit freien Elektronenpaaren," *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, vol. 626, pp. 106-112, 2000.
- [21] M.C. Schäfer, Y. Yamasaki, V. Fritsch, S. Bobev, "Indium doping in $\text{BaSn}_{3-x}\text{In}_x$ ($0 \leq x \leq 0.2$) with Ni_3Sn structure," *Crystals*, vol. 1, pp. 104-111, 2011.
- [22] K. Huang, A.Y. Luo, C. Chen, G.N. Zhang, X.L. Liu, Y.W. Li, F. Wu, S.Y. Cui, Z. Sun, C. Jazwiak, A. Bostwick, E. Rotenberg, H.F. Yang, L.X. Yang, G. Xu, Y.F. Guo, Z.K. Liu, Y.L. Chen, "Observation of topological Dirac fermions and surface states in superconducting Ba_3Sn_3 ," *Physical Review B*, vol. 103, pp. 155148, 2021.
- [23] A. Guechi, M. Chegaar, A. Bouhemadou, F.