



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

III. IKERGAZTE NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2019ko maiatzaren 27, 28 eta 29
Baiona, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Brownmilleritaren $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$
propietate elastikoak**

*Xabier M. Aretxabaleta,
Hegoi Manzano eta Iñigo Etxebarria*

116-122 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.iii.05.16>



Brownmilleritaren $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ propietate elastikoak

Aretxabaleta, Xabier M.¹; Manzano, Hegoi² eta Etxebarria, Iñigo¹

¹ Fisika Aplikatua II Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, UPV/EHU

² Materia Kondentsatuaren Fisika Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, UPV/EHU

xabier.mendez@ehu.eus

Laburpena

Brownmilleritaren ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$) propietate elastikoak aurretik kalkulatuak izan dira esperimentalki eta teorikoki. Hauen artean zegoen desadostasun handia gainditzeko, lan honetan lehen printzipioetatik kalkulatu dira mineral honen propietate elastikoak. Horretarako, dentsitate funtzionalaren (DFT) teoria erabili da. Mineral honek garrantzi handia du perovskiten hutsuneen limitea delako. Hori dela eta, kalkulatuak propietate elastikoak CaTiO_3 perovskitarekin konparatu dira hutsuneen eragina aztertzeko. Gainera, propietate elastikoen zergatia hobeto ulertzeko asmoarekin egitura elektronikoa ere kalkulatu da. Egitura elektronikoaren barnean, egoera-dentsitatea eta orbital kristalinoen gainezarpenaren populazioa kalkulatu dira.

Hitz gakoak: Brownmillerita, lehen printzipioetan oinarritutako kalkuluak, materialeen propietateak

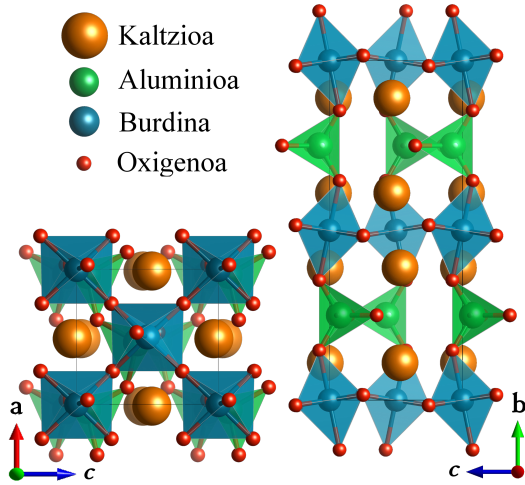
Abstract

The elastic properties of brownmillerite $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ were calculated before both computationally and experimentally showing considerable disagreement between them. To overcome this problem, in this work those properties are calculated from first principles using density functional theory (DFT). Since brownmillerite is the limit case of oxygen vacancies in perovskites, the elastic properties are compared with those of CaTiO_3 perovskite. Moreover, electronic structure of brownmillerite is analyzed by calculating the density of states and the crystal orbital overlap population.

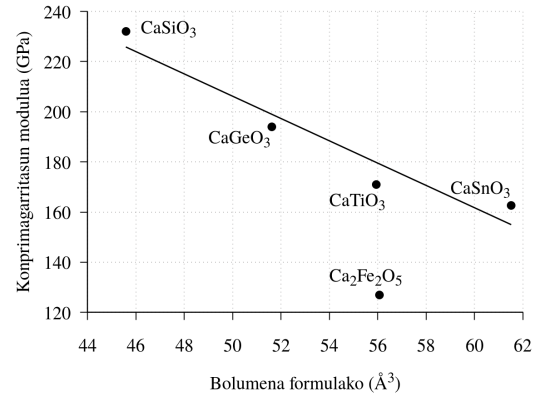
Keywords: Brownmillerite, first principles calculations, material properties

1. Sarrera eta motibazioa

Brownmillerita, $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$, naturan topatu daitekeen minerala da. Mineral hau tenperatura altuetan metamorfismo termikoa jasaten duten kareharri blokeen artean eratzen da. Hori dela eta, harri bolkanikoetan agertu ohi da. Egituraren ikuspuntutik, brownmilleritak simetria ortorronbikoa du (Ibm2) (Redhammer *et al.*, 2004) eta CaTiO_3 perovskitaren oxigeno hutsuneen limitea da. Hau da, CaTiO_3 perovskitan Ti atomokoek oktaedroak osatzen dituzte O atomoekin eta Ca katioiak oktaedro hauen tartean kokatzen dira. Brownmilleritaren egiturari, Ti^{4+} atomoak Fe^{3+} eta Al^{3+} atomoengatik ordezkatzeko dira. Halarik ere, kargaren oreka mantendu dadin O atomo bat kendu egin behar da Fe edo Al atomoa ordezkatzeko. Honenbestez, ordezkapenak hurrengo erreakzioak jarraitzen dituzte: $2\text{Ti}^{4+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{V}_\text{O}$ eta $2\text{Ti}^{4+} = 2\text{Al}^{3+} + \text{V}_\text{O}$ non V_O -k oxigeno hutsunea adierazten duen. Ordezkapen hauek tetraedroak sortzen dituzte oxigeno hutsuneak dauden lekuetan. Hutsune hauen ulermena oso garrantzitsua da perovskitak asko erabiltzen baitira eguneroko bizitzan. Adibidez, perovskitak zelula fotoboltaikoetan, hondakin radiaktiboak geldiarazteko diseinatutako harri sintetikoetan (Synrock), lurreko behe-mantuan eta laserretan erabiltzen dira. Gainera, brownmillerita egunero erabiltzen den Portland zementuan agertzen da. Esperimentalki aurretik ikusi den moduan (Velez *et al.*, 2001) brownmilleritan Al atomoak tetraedroetan kokatzen dira eta Fe atomoak oktaedroetan. Beraz, 1. irudian adierazten den moduan, brownmilleritaren egiturak txandakako bi geruza ditu *b* norabidean zehar. Bata FeO_6 oktaedroz osatua eta bestea AlO_4 tetraedroz osatua. Gainera, AlO_4 -ko tetraedroek kateak osatzen dituzte a norabidean zehar.



1. irudia. Brownmillerita $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ -en egitura. Alumi-lumenarekiko. (Ross *et al.*, 2002; Ross eta Angel, 1999; nio eto burdinen atomoetan dauden geruzak euren koor-Kung *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 1996) dinazioa adierazten dute.



2. irudia. Ca-arekin eratzen diren perovskiten eta brownmillerita $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -ren konprimagarritasun modulua bolumena formulako (\AA^3)

2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Brownmilleritaren propietate elastikoak aurretik Velez *et al.*-ek kalkulatu zituzten nanoindentazio teknika esperimentala erabiliz. Haiek lortutako Young-en modulua (E) 125 Gpa-ekoa da. Geroago, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -en, antzekoa den brownmilleritaren, konprimagarritasun modulua kalkulatu zen (Ross *et al.*, 2002) eta 2. irudian ikusi daitekeenez, konprimagarritasun modulu hau oso baxua da Ca-arekin eratzen diren beste perovskitekin alderatzen badugu. Konprimagarritasun modulu horren jaitziera hobeto ulertzeko lan honetan propietate elastikoak kalkulatu dira dentsitate-funtzionalaren teoria erabiliz. Gainera, egitura elektronikoaren azterketa egin da hutsuneen eragina aztertzeko. Horretarako egoera- dentsitatea eta orbital kristalinoen gainezarpenaren populazioa kalkulatu dira desegonkortasuna sortu ditzakeen lotura ez-lotzaileak bilatzeko

3. Ikerketaren Muina

3.1. Metodo konputazionalak

Dentsitate-funtzionalaren teoria burutzeko orbital atomikoen konbinazio linealaz (LCAO) baliatzen den SIESTA (Soler *et al.*, 2002) kodea erabili da. Aukeratutako funtzionala Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew *et al.*, 1996) da proiektatutako uhin zabalduen (projected augmented wave, PAW) pseudopotentzialekin. Gainera, balentzia elektroiak deskribatzeko polarizazio bikoitzeko oinarriak (DZP) erabili dira. Kalkulu guztietan Monkhorst-Pack araberako k puntuen sarea erabili da 0.05\AA^{-1} -eko tartearekin.

Propietate elastikoak kalkulatzeko deformazio-tentsio metodoa (Yao *et al.*, 2007) erabili da. Hau burutzeko, deformazio desberdinak (ϵ_i) aplikatu zaizkio mineralari gelaxka parametroen %1-eko pausuetan -%3-tik (kontrakzioa) +%3-ra (espantsioa). Deformazio hau erlaxatutako gelaxkari aplikatuz gero, sortzen den tentsio tentsorea kalkula daiteke energiaren deribatuarekin $\sigma_i = \partial U / \partial \epsilon_i$. Aipatu behar da tentsio, deformazio eta koefiziente elastikoen tentsoreak definitzeko Voigt-en izendapena erabili dela. Deformazio eta tentsio tentsoreak erlazionatu ditzakegu Hooke-en ekuazioa tentsorialarekin

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \epsilon_j \quad (1)$$

non C_{ij} osagaia zurruntasun koefiziente elastikoak diren. Behin datu guztiak edukita, C_{ij} koefizienteak erregresio linealaren bitartez kalkulatuak izan dira.

C_{ij} koefizienteak erabilia, konprimagarritasun modulua (K), Young-en modulua (E), zizaila modulua eta Poisson-en ratioa (η) kalkulatu daitezke Voigt-Reuss-Hill-en (VRH) definizioaren arabera:

$$\begin{aligned} K &= (K_V + K_R)/2, \\ E &= 9KG/(3K + G), \\ G &= (G_V + G_R)/2 \quad \text{eta} \\ \eta &= (3K - 2G)/(2(3K + G)) \end{aligned} \quad (2)$$

non Voigt-en eta Reuss-en adierazpenak konprimagarritasun eta zizaila moduluentzat hauek diren:

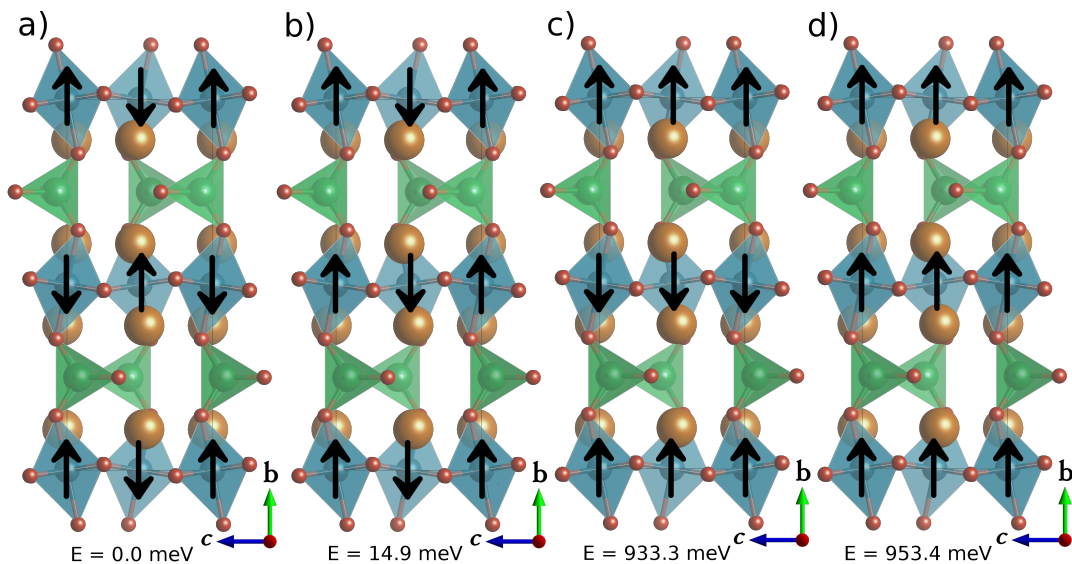
$$\begin{aligned} K_V &= \frac{1}{9} [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})], \\ G_V &= \frac{1}{15} [C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})], \\ K_R &= [(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})]^{-1} \text{ and} \\ G_R &= 15 [4(S_{11} + S_{22} + S_{33} - S_{12} - S_{13} - S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})]^{-1} \end{aligned} \quad (3)$$

eta S_{ij} malgutasun koefiziente elastikoak diren.

3.2. Magnetizazio ordena

Egindako kalkuluek zehaztasun handiagoa izan dezaten, magnetizazioa kontuan hartu da spin polarizatuen densitate funtzionalaren teoria erabiliz. Aurretik jakina zen $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ G motako anti-ferromagnetikoa dela (Takeda *et al.*, 1968). Halarik ere, $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ -en spin ordena anti-ferromagnetiko guztien (G mota, C mota eta A mota) eta spin ordena ferromagnetikoaren energiak kalkulatu dira energia minimoko egoera zein den ikusteko. 3. irudian azaltzen denez, G motako ordena anti-ferromagnetikoa da energia baxuena duena. Gainera, ikusi daiteke aluminio geruzen arteko spin ordenak ez duela influentzia askorik energian. Beraz, G motako ordena anti-ferromagnetikoa erabili da kalkulu guztietarako.

3. irudia. Brownmilleritak eduki dezakeen Fe spin ordena ezberdinak eta bakoitzaren energia. a) G mota anti-ferromagnetikoa, b) C mota anti-ferromagnetikoa, c) A mota anti-ferromagnetikoa eta d) ferromagnetikoa.



1. taula. Perovskitaren (CaTiO_3) (Boudali *et al.*, 2010) eta brownmilleritaren ($\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$) zurruntasun koefiziente elastikoak GPa-tan.

	CaTiO_3	$\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$
C_{11} (GPa)	317	232(-%27)
C_{22} (GPa)	324	197(-%39)
C_{33} (GPa)	333	237(-%28)
C_{44} (GPa)	119	64(-%46)
C_{55} (GPa)	110	58(-%47)
C_{66} (GPa)	116	69(-%40)
C_{12} (GPa)	123	71(-%42)
C_{13} (GPa)	108	78(-%27)
C_{23} (GPa)	99	91(-%8)

3.3. Egitura kristalinoa

Lehenik eta behin egitura erlaxatu da gradiente konjokatuen metodoa erabiliz. Hau eginda, hurrengo gelaxka parametroak lortu dira: $a = 5.43\text{\AA}$, $b = 14.53\text{\AA}$, $c = 5.70\text{\AA}$ eta $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$. Balio hauek X izpien bidez kalkulaturako balioekin alderatu daitezke $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_5$ egiturarako $x = 0.986$ denean (Redhammer *et al.*, 2004). Esperimentu honetan balio hauek lortu zituzten: $a = 5.34\text{\AA}$, $b = 14.49\text{\AA}$, $c = 5.55\text{\AA}$ eta $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$. Beraz, dentsitate-funtzionalaren teoriak emandako emaitzak onargarriak dira balio esperimentalekin %3-ko baino errore txikiagoa baitute. Hala ere, metodo honek a , b eta c parametroak handizkatu egiten ditu baina hau oso normala da DFT-PBE kalkuluetan (Perdew *et al.*, 1992).

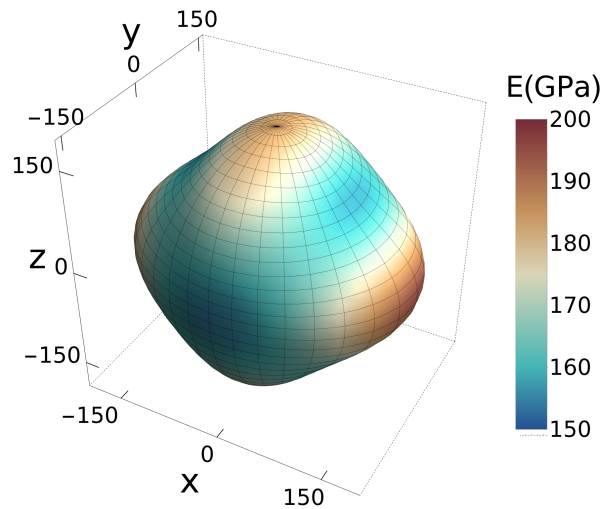
3.4. Propietate elastikoak

Brownmilleritaren propietate elastikoak kalkulatzeko aurreko atalean aipaturako deformazio-tentsio metodoa erabili da. Egitura kristalinoa ortorronbikoa denez eta beraz ortotropikoa, 9 dira zurruntasun koefiziente elastiko ez-nuluak. Metodo horrekin lortutako zurruntasun koefiziente elastikoak 1. taulan adierazita daude. Tentsore elastiko horrekin konprimagarritasun moduluak eta Young-en moduluak balio hauek dituzte hurrenez hurren: $K=127$ GPa eta $E=169$ GPa. Kalkulaturako Young-en modulua esperimentalki kalkulaturakoa ($E=125$ GPa) baino handiagoa dela ikusi daiteke (Velez *et al.*, 2001). Desberdintasun hau esperimentalki neurtutako laginaren ezpurutasunengatik, porositatearengatik edota lehentasunezko norabideengatik eman daiteke. Azken hau aztertzeke 4. Irudian Young-en moduluaren balioa irudikatu da norabide bakoitzean (Marmier *et al.*, 2010). Irudiari so eginez, XZ norabidean eta Y norabidean Young-en modulua txikiagoa dela esan dezakegu eta ondorioz, minerala norabide horietan ahulagoa izango da. Gainera, tentsore elastikoko koefizienteak CaTiO_3 -ren koefizienteekin konparatzen badira (1. taula) XZ norabidearekin lotuta dagoen C_{55} koefizientearen diferentzia handia dagoela ikus dezakegu. Hala eta guztiz, lortutako konprimagarritasun moduluaren balioa $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -erako lortutako balioaren (Ross *et al.*, 2002) antzekoa da eta Ca-arekin eratzen diren beste perovskitena baino txikiagoa izaten jarraitzen du.

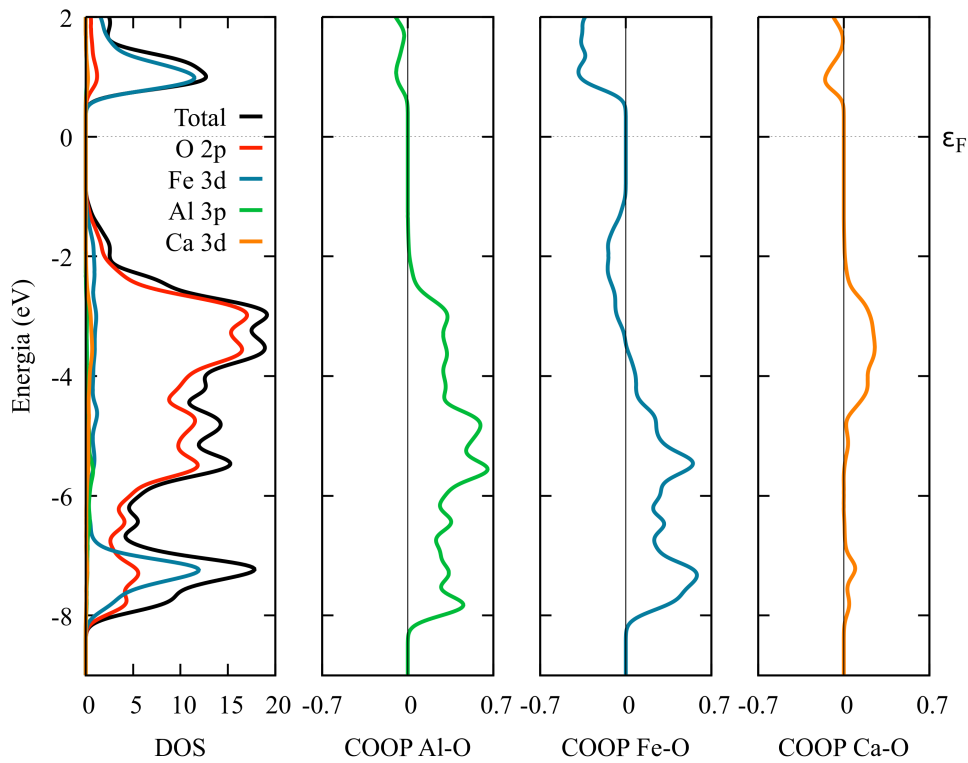
3.5. Egitura Elektronikoa

Brownmilleritan dauden oxigeno hutsuneek sortzen duten eragina ikusteko egitura elektronikoa aztertu da. Horretarako, egoera-dentsitatea (DOS) eta orbital kristalinoen gainezarpen-populazioa (COOP) kalkulatu dira (Dronskowski, 2008). COOP kurbak bi orbitalen egoera-dentsitatea bider euren arteko gainezarpen-populazioa (bi orbitalen arteko gainezarpen integralarekin zerikusia duena) eginez kalkulatu dira. Beraz, COOP kurba positiboa bada lotura lotzailea da eta negatiboa bada lotura ez-lotzailea. 5. Irudian azaltzen den moduan, egoera-dentsitatearen fermi mailaren aurretik dauden azken bandak oxigenoaren 2p orbitalari dagozkio. Are gehiago, oxigeno banda horiek Ca, Al eta Fe atomoekin gainezarpen txikia daukate. Ikusteko ea gainezarpen hori lotzailea edo ez-lotzailea den, COOP kurbei so egin behar zaie. Hauei begiratuta, esan daiteke Al-O eta Ca-O loturak lotzaile direla (euren gainezarpena positiboa delako) eta aldiz Fe-O loturak ez-lotzaileak direla (gainezarpena negatiboa delako). Azken hauek ezegonkortasuna sortzen dute materialean. 1. irudian ikusi daitekeen moduan, lotura ez-lotzaile horiek, Fe-O loturak hain zuzen ere, XZ eta Y norabidean ematen dira. Horrek, 1. taulan adierazi den moduan, norabide horiekin lotuta dagoen tentsore elastikoko koefizienteen, C_{55} eta C_{22} -ren, jaitsiera nabarmena dakar CaTiO_3 perovskitarekin konparatuz. Beraz, esan genezake hutsuneek XZ eta Y planoan lotura ez-lotzaileak sortzen dituztela eta ondorioz solidoa ahulagoa dela norabide horietan.

4. irudia. Brownmilleritaren Young-en modulua norabide guztietan.



5. irudia. Brownmilleritaren egoera-dentsitatea eta Ca-O, Fe-O eta Al-O atomo bikoteen orbital kristalinoen gainezarpen-populazioa. Azken hauetan balio positiboak lotura lotzailea adierazten du eta balio negatiboak lotura ez-lotzailea.



4. Ondorioak

Lan honetan brownmilleritaren ($\text{Ca}_3\text{AlFeO}_5$) propietate elastikoak kalkulatu dira dentsitate- funtzionalaren teoria erabiliz. Emaitzetan ikusi daiteke hutsuneen efektuak asko jaisten duela konprimagarritasun modulua kaltzioarekin eraten diren beste perovskitekin konparatuz. Hala ere, konputazionalki kalkulaturako Young-en moduluak esperimentalki kalkulaturakoa baino %35 handiagoa da. Hau, lehen esan den moduan, esperimentalki neurtuta-

ko laginaren ezpurutasunengatik, porositatearengatik edota lehenasunezko norabideengatik eman daiteke. Ordea, potentzial enpirikoekin kalkulaturako Young-en moduluekin konparatzen bada (Tavakoli eta Tarighat, 2016), lan honetako emaitza askoz hobea da.

Beste alde batetik, brownmilleritaren magnetizazio ordena aztertu da eta G ordena anti-ferromagnetikoa duela aurkitu da. Gainera, geruza desberdinen arteko ordena magnetikoak oso eragin txikia du energian.

Young-en modula norabide guztietan aztertzerakoan (4. irudia), antzematen da XZ norabidea dela Young-en modulu txikiena duena. Horrez gain, lortutako tentsore elastikoaren koefizienteak CaTiO_3 perovskitarekin konparatzen badira (1. taula) ikus daiteke zehazki XZ eta Y norabidean (C_{55} eta C_{22} koefizienteak) agertzen dela diferentzia handiena. Horrek esan nahi du hutsuneen eraginak ahulezia sortzen dutela brownmilleritaren norabide horietan.

Gainera, egitura elektronikoa aztertuz, ikusten da oxigeno eta burdinaren arteko loturak ez- lotzailek direla eta beraz desegonkortasuna sortzen dutela. Are gehiago, desegonkortasun hori XZ eta Y norabidean dagoela antzematen da, norabide horretan baitaude Fe-O loturak. Honek zentzua dauka lortu diren tentsore elastikoaren koefizienteekin. Beraz, Young-en modula XZ eta Y norabidean txikiagoa izateak oxigeno eta burdinaren arteko lotura ez-lotzailekin zerikusia duela esan daiteke.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Lan honek oxigeno hutsuneen eragina aztertzen du brownmilleritan propietate elastikoetan eta egitura elektronikoan. Hobeto ikusteko oxigeno hutsuneen eragina, etorkizunean kalkulu desberdinak egin lirateke oxigeno hutsune kopuru desberdina duten perovskitekin. Horrela, hutsune horien kopuruaren eragina ikusiko genuke bai propietate elastikoetan eta egitura elektronikoetan.

Beste alde batetik, ez dago potentzial enpirikorik propietate elastiko hauek ondo deskribatzen dituenik. Beraz, egingako DFT kalkuluekin *core-shell* moduko potentzial enpirikoak doitu daitezke mineral honekin simulazio arinak egin ahal izateko.

6. Erreferentziak

- Boudali, A., A Abada, M Driss Khodja, B Amrani, K Amara, F Driss Khodja, eta A Elias. 2010. Calculation of structural, elastic, electronic, and thermal properties of orthorhombic CaTiO_3 . *Physica B: Condensed Matter* 405.3879–3884.
- Dronskowski, Richard. 2008. *Computational chemistry of solid state materials: A guide for materials scientists, chemists, physicists and others*. John Wiley & Sons.
- Kung, J., RJ Angel, eta NL Ross. 2001. Elasticity of CaTiO_3 perovskite. *Physics and Chemistry of Minerals* 28.35–43.
- Marmier, Arnaud, Zoe AD Lethbridge, Richard I Walton, Christopher W Smith, Stephen C Parker, eta Kenneth E Evans. 2010. Elam: A computer program for the analysis and representation of anisotropic elastic properties. *Computer Physics Communications* 181.2102–2115.
- Perdew, John P., Kieron Burke, eta Matthias Ernzerhof. 1996. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters* 77.3865.
- Perdew, John P., J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblak A. Jackson, Mark R. Pederson, D. J. Singh, eta Carlos Fiolhais. 1992. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* 46.6671–6687.
- Redhammer, Gunther J, Gerold Tippelt, Georg Roth, eta Georg Amthauer. 2004. Structural variations in the brownmillerite series $\text{Ca}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$: Single-crystal x-ray diffraction at 25° c and high-temperature x-ray powder diffraction (25°c; 1000°c). *American Mineralogist* 89.405–420.
- Ross, Nancy L, RJ Angel, eta F Seifert. 2002. Compressibility of brownmillerite ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$): effect of vacancies on the elastic properties of perovskites. *Physics of the earth and planetary interiors* 129.145–151.
- , eta Ross J Angel. 1999. Compression of CaTiO_3 and CaFeO_3 perovskites. *American Mineralogist* 84.277–281.
- Soler, José M, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, eta Daniel Sánchez-Portal. 2002. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter* 14.2745.

- Takeda, Takayoshi, Yasuo Yamaguchi, Shoichi Tomiyoshi, Masahiro Fukase, Mitsuo Sugimoto, eta Hiroshi Watanabe. 1968. Magnetic structure of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. *Journal of the Physical Society of Japan* 24.446–452.
- Tavakoli, Davoud, eta Amir Tarighat. 2016. Molecular dynamics study on the mechanical properties of portland cement clinker phases. *Computational Materials Science* 119.65–73.
- Velez, Karine, Sandrine Maximilien, Denis Damidot, Gilbert Fantozzi, eta Francois Sorrentino. 2001. Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of portland cement clinker. *Cement and Concrete Research* 31.555–561.
- Wang, Yanbin, Donald J Weidner, eta François Guyot. 1996. Thermal equation of state of CaSiO_3 perovskite. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 101.661–672.
- Yao, Hongzhi, Lizhi Ouyang, eta Wai-Yim Ching. 2007. Ab initio calculation of elastic constants of ceramic crystals. *Journal of the American Ceramic Society* 90.3194–3204.

7. Eskerrak eta oharrak

Eskertzen da Eusko Jaurlearitzako Hezkuntza, Hizkuntza Politika eta Kultura Sailaren laguntza ekonomikoa (IT912-16 eta IT779-13) eta IZO-SGI, SGIker-ek (UPV/EHU, MICINN, GV/EJ, ERDF and ESF)-ek emandako laguntza teknikoa. Eskerrak ere ELKARTEK proiektuari. X.A.-k UPV/EHU-ri (PIF17/118) eskertu nahi dio babes ekonomikoa.