

بسم الله الرحمن الرحيم



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای
رساله دکتری فیزیک حالت جامد

بررسی ساختار الکترونی، مغناطیسی و اپتیکی مواد چندفرویی با ساختار پروسکایت
دوگانه $A_2MnB'O_6$ به روش محاسبات اصول اولیه

نگارنده:

ندا رحمانی

اساتید راهنما:

دکتر محمد ابراهیم قاضی

دکتر مرتضی ایزدی فرد

بهمن ۱۳۹۹

در این صفحه صورت جلسه دفاع را قرار دهید. لازم است پس از صحافی این صفحه مجدداً توسط دانشکده مهر گردد و استاد راهنما با امضای خود اصلاحات پایان نامه را تایید کند.

تعهد نامه

اینجانب ندا رحمانی دانشجوی دوره دکتری رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی ساختار الکترونی، مغناطیسی و اپتیکی مواد چندفرویی با ساختار پروسکایت دوگانه $A_2MnB'O_6$ به روش محاسبات اصول اولیه تحت راهنمایی دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این پژوهش خواص ساختاری، الکترونی، مغناطیسی و نوری پروسکایت‌های دوگانه $A_2MnB'O_6$ با استفاده از رهیافت نظریه تابعی چگالی (DFT) و تقریب‌های GGA و GGA+U و کد محاسباتی SIESTA بررسی شدند.

در گام اول، ترکیب (SMVO) Sr_2MnVO_6 به‌عنوان یک پروسکایت دوگانه نیم‌فلزی با حضور هم‌زمان فرومغناطش و اعوجاج قطبی پیش‌بینی شد. خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی SMVO با استفاده از روش DFT و تقریب GGA(+U) محاسبه شدند. نظم‌های مختلف جایگاه‌های کاتیونی B و B' شامل چیدمان‌های سنگ‌نمکی، ستونی و لایه‌ای در ساختار پروسکایت دوگانه $A_2BB'O_6$ برای فازهای بلوری مکعبی، تک‌میلی و چهارگوشی مورد بررسی قرار گرفتند. محاسبات نشان دادند که پایدارترین ساختار مربوط به آرایش لایه‌ای کاتیون‌های Mn و V با ساختار بلوری چهارگوشی (گروه فضایی $I4/m$) می‌باشد. نظم لایه‌ای یون‌های Mn^{3+} و V^{5+} به جفت‌شدگی فرومغناطیس این یون‌ها با گشتاورهای مغناطیسی موضعی به ترتیب $4.17 \mu_B$ و $0.23 \mu_B$ منجر شد. محاسبات چگالی حالات نشان دادند که SMVO یک ترکیب نیم‌فلزی با گاف نواری 0.65 eV در کانال اسپین پایین می‌باشد. جابجایی غیرمرکزی اتم‌های V در هشت‌وجهی‌های مربوطه می‌تواند به خاصیت فروالکتریسته منجر شود. با اعمال $U_{Mn,V} = 4 \text{ eV}$ ، گاف نواری کانال اسپین پایین و گشتاورهای مغناطیسی موضعی یون‌های Mn و V افزایش یافتند. بنابراین، SMVO به‌عنوان یک ماده قطبی نیم‌فلزی و یک کاندیدای امیدوارکننده برای خاصیت چندفروبی با پتانسیل استفاده در اسپین‌ترونیک معرفی می‌شود.

در ادامه، با جانشینی Sr^{2+} با Sn^{4+}/Bi^{3+} در ترکیب SMVO که به‌صورت $x = 0.5, 1.0, 1.5$ و 2.0 و Bi و Sn $Sr_{2-x}A_xMnVO_6$ ($A = Sn$ و Bi) بیان می‌شود، به بررسی اثر آرایش الکترون در خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی SMVO پرداخته شد. یک گذار فاز ساختاری از چهارگوشی به تک‌میلی و سه‌میلی برای ترکیب‌های مختلف آرایش شده مشاهده شد. محاسبات نشان دادند که یک گذار نیم‌فلز نیم‌رسانا برای $Sr_{2-x}A_xMnVO_6$ بازای 2.0 $x < 0.5$ و $x > 0.5$ به ترتیب با جانشینی اتم‌های Sn و Bi اتفاق می‌افتد. جفت‌شدگی فرومغناطیس بین یون‌های Mn و V به‌عنوان نظم مغناطیسی پایه برای تمام مقادیر آرایش شده Sn و Bi گزارش شد. با جانشینی Sr با Sn (Bi)، گشتاور مغناطیسی کل SMVO تا مقدار $15/73$ ($12/0$) مگنتون‌بوهر برای $x = 2.0$ افزایش یافت. پارامتر اعوجاج و زوایای پیوند محاسبه شده، اعوجاج و کج‌شدگی هشت‌وجهی قابل توجهی را برای آخرین عضو هر سری، Sr_2MnVO_6 (SnMVO) و Bi_2MnVO_6 (BiMVO)، نشان دادند که می‌تواند به قطبش الکتریکی بالایی منجر شود و در نتیجه به‌عنوان موادی با خاصیت چندفروبی پیشنهاد شوند.

در گام بعدی، به منظور بررسی اثر حضور یون‌های مختلف در جایگاه B، در ترکیب SnMVO، یون Ta را جایگزین یون V کرده و به مطالعه خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی پروسکایت دوگانه $\text{Sn}_2\text{MnTaO}_6$ (SnMTO) پرداخته شد. با توجه به مقادیر محاسبه شده برای انرژی کل تقارن‌های بلوری مختلف در نظر گرفته شده، ساختار بلوری سه‌میلی (گروه فضایی $P1$) با کم‌ترین انرژی کل به عنوان حالت پایه ترکیب SnMTO معرفی شد. بررسی ساختار الکترونی با تقریب $GGA (+U)$ نشان داد که SnMTO یک نیم‌رسانای پادفرومغناطیس با گاف نواری $(1/10)$ $1/0.5$ و $(1/20)$ $1/15$ الکترون‌ولت به ترتیب در کانال‌های اسپینی بالا و پایین می‌باشد.

سرانجام، به منظور درک رفتار نوری پروسکایت‌های دوگانه بررسی شده SMVO، SnMVO، BiMVO و SnMTO خواص نوری آن‌ها شامل تابع دی‌الکتریک و ضریب جذب با استفاده از تقریب $GGA (+U)$ محاسبه شدند. نتایج به دست آمده نشان دادند که به دلیل رفتار فلزی کانال اسپین بالای دو ترکیب SMVO و SnMVO، جذب از مقادیر انرژی بسیار پایین شروع می‌شود. در مورد ترکیب‌های BiMVO و SnMTO لبه جذب از انرژی حدود 1 eV شروع شده و تمام ناحیه طیف مرئی را پوشش می‌دهد؛ همچنین، مقدار ضریب جذب (α) این ترکیبات در محدوده انرژی بررسی شده $(0 \text{ تا } 8 \text{ الکترون‌ولت})$ از مرتبه 10^5 cm^{-1} می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهند که دو ترکیب BiMVO و SnMTO گزینه‌های مناسبی برای کاربردهای فتوولتایی می‌باشند.

کلمات کلیدی: پروسکایت دوگانه، چندفرویی، نیم‌فلزی، خواص مغناطیسی، خواص الکترونی، SIESTA، نظریه تابعی چگالی.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

1- **Rahmani, N.**, Ghazi, M. E., Izadifard, M., Wang, D., Shabani, A., & Sanyal, B. (2019) "Density functional study of structural, electronic and magnetic properties of new half-metallic ferromagnetic double perovskite Sr_2MnVO_6 " *Journal of Physics: Condensed Matter*, 31(47), 475501.

2- **Rahmani, N.**, Ghazi, M. E., Izadifard, M., & Sanyal, B. (2020) "Realizing ferromagnetic insulators in electron doped double perovskites $\text{Sr}_{2-x}\text{A}_x\text{MnVO}_6$; A= Sn, Bi" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 167492.

۳- **رحمانی، ندا؛** قاضی محمد ابراهیم؛ ایزدی فرد، مرتضی (۱۳۹۷)، "مطالعه خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی پروسکایت دوگانه Sr_2MnVO_6 به روش مطالعات اصول اولیه"؛ بیست و ششمین همایش ملی بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی.

فهرست مطالب

فصل اول: پروسکایت‌ها: ساختار، خواص و کاربردها

۱-۱	مقدمه	۲
۲-۱	ساختار پروسکایت ساده	۲
۳-۱	ساختار پروسکایت دوگانه	۵
۴-۱	مواد مغناطیسی	۷
۵-۱	فروالکتریسیته	۱۱
۶-۱	خاصیت نیم‌فلزی	۱۱
۷-۱	مواد چندفرویی	۱۳
۱-۷-۱	چندفرویی‌های نوع ۱	۱۳
۱-۷-۱-۱	فروالکتریسیته به دلیل ساختار پروسکایت	۱۴
۲-۷-۱-۱	فروالکتریسیته به دلیل جفت‌های تنها	۱۴
۳-۷-۱-۱	فروالکتریسیته هندسی	۱۵
۴-۷-۱-۱	فروالکتریسیته به دلیل نظم‌یافتگی بار	۱۵
۲-۷-۱-۲	چندفرویی‌های نوع ۲	۱۶
۱-۲-۷-۱	چندفرویی‌های نوع ۲ مارپیچی	۱۶
۲-۲-۷-۱	چندفرویی‌های نوع ۲ با ساختار مغناطیسی به خط شده	۱۷
۸-۱	خواص نوری	۱۸
۱-۸-۱	ثابت‌های نوری	۱۸

فصل دوم: نظریه تابعی چگالی (DFT)

۱-۲	مقدمه	۲۲
۲-۲	سیستم‌های بس‌ذره‌ای	۲۲
۳-۲	تقریب بورن - اپنهاইمر	۲۳

۲۴.....	۴-۲ تقریب هارتری- فوک - اسلیتر.....
۲۵.....	۵-۲ نظریه تابعی چگالی.....
۲۵.....	۵-۲-۱ قضایای هوپنبرگ - کوهن.....
۲۶.....	۵-۲-۲ معادلات کوهن-شم.....
۲۸.....	۵-۲-۳ تقریب‌های تابعی تبادلی-همبستگی.....
۲۸.....	۵-۲-۳-۱ تقریب چگالی موضعی (LDA).....
۲۹.....	۵-۲-۳-۲ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA).....
۳۰.....	۵-۲-۴ روش‌های حل معادلات کوهن - شم.....
۳۱.....	۵-۲-۵ روش شبه پتانسیل.....
۳۲.....	۶-۲ معرفی کد محاسباتی سیستم.....
۳۲.....	۶-۲-۱ مجموعه پایه جایگزیده اوربیتال‌های اتمی.....
۳۳.....	۶-۲-۱-۱ اوربیتال‌های زتای یگانه (SZ).....
۳۳.....	۶-۲-۱-۲ اوربیتال‌های زتای دوگانه (DZ).....
۳۴.....	۶-۲-۱-۳ اوربیتال‌های قطبیده.....

فصل سوم: مروری بر مطالعات انجام شده روی پروسکایت‌های دوگانه ($A_2BB'O_6$)

۳۶.....	۳-۱ مقدمه.....
۳۶.....	۳-۲ مطالعات انجام شده روی پروسکایت‌های دوگانه با خاصیت نیم‌فلزی.....
۴۷.....	۳-۳ مطالعات انجام شده روی پروسکایت‌های دوگانه با خاصیت چندفرویی.....
۴۹.....	۳-۴ مطالعات انجام شده روی پروسکایت‌های دوگانه با چیدمان‌های مختلف کاتیون‌های B و B'.....
۵۳.....	۳-۵ بررسی اثر آرایش بر خواص الکترونی و مغناطیسی پروسکایت‌های دوگانه.....

فصل چهارم: بررسی ساختار الکترونی، مغناطیسی و نوری پروسکایت‌های دوگانه $A_2MnB'O_6$

۵۸.....	۴-۱ مقدمه.....
۵۸.....	۴-۲ بهینه‌سازی پارامترها.....

۴-۲-۱	انرژی قطع.....	۵۸
۴-۲-۲	بردار شبکه‌بندی و تعداد نقاط k در فضای وارون.....	۶۰
۴-۲-۳	مجموعه پایه‌ها.....	۶۱
۴-۳-۳	بررسی خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب Sr_2MnVO_6	۶۱
۴-۳-۱	بهینه‌سازی ساختاری.....	۶۱
۴-۳-۲	ساختار الکترونی و خواص مغناطیسی.....	۶۴
۴-۴-۴	بررسی اثر جانشینی یون‌های Sn و Bi در جایگاه A در ترکیب Sr_2MnVO_6	۷۱
۴-۴-۱	بهینه‌سازی ساختاری.....	۷۲
۴-۴-۲	ساختار الکترونی و خواص مغناطیسی.....	۷۸
۴-۵-۵	بررسی خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب $\text{Sn}_2\text{MnTaO}_6$	۸۸
۴-۵-۱	بهینه‌سازی ساختاری.....	۸۸
۴-۵-۲	ساختار الکترونی و خواص مغناطیسی.....	۹۱
۴-۶-۶	بررسی خواص نوری.....	۹۵
۴-۶-۱	تابع دی‌الکتریک.....	۹۶
۴-۶-۲	طیف جذب.....	۱۰۱

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۵-۱	نتیجه‌گیری.....	۱۰۶
۵-۱-۱	خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب Sr_2MnVO_6 (SMVO).....	۱۰۶
۵-۱-۲	آلایش الکترون در پروسکایت دوگانه Bi و Sn ؛ $\text{Sr}_{2-x}\text{A}_x\text{MnVO}_6$ ؛ $A = \text{Sn}$ و Bi	۱۰۶
۵-۱-۳	خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب $\text{Sn}_2\text{MnTaO}_6$ (SnMTO).....	۱۰۸
۵-۱-۴	خواص نوری.....	۱۱۰
۵-۲	پیشنهادها.....	۱۱۲
	مراجع.....	۱۱۳

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) سلول واحد ساختار پروسکایت مکعبی ایده‌آل (SrTiO_3). کاتیون جایگاه B توسط هشت‌وجهی تشکیل شده از اتم‌های اکسیژن احاطه شده است. ۳.....
- شکل (۲-۱) (الف) شکل فضایی زیر اوربیتال‌های d ردیف بالا اوربیتال‌های مربوط به e_g و ردیف پایین مربوط به t_{2g} می‌باشند؛ (ب) تبهگنی پنج‌گانه اوربیتال‌های d یون فلزی احاطه شده توسط یک سطح کروی با توضیح بار یکنواخت ۶-؛ (ج) قرار گرفتن بار ۱- در هر راس هشت‌وجهی منجر به جداسازی اوربیتال‌های d به دو گروه e_g و t_{2g} با انرژی‌های مختلف می‌شود. ۴.....
- شکل (۳-۱) نحوه پر شدن اوربیتال‌های e_g و t_{2g} در حالت‌های اسپین زیاد و کم برای آرایش الکترونی d^f . ۵.....
- شکل (۴-۱) چیدمان‌های مختلف در پروسکایت‌های دوگانه $A_2BB'O_6$: (الف) سنگ‌نمکی، (ب) ستونی و (ج) لایه‌ای. ۶.....
- شکل (۵-۱) (الف) انواع نظم مغناطیسی، (ب) حلقه پسماند فرومغناطیس، (ج) نظم پادفرومغناطیس متناسب و (د) نامتناسب. ۹.....
- شکل (۶-۱) (الف) اندرکنش تبدلی دوگانه فرومغناطیس، (ب) اندرکنش ابرتبدلی پادفرومغناطیس. ۱۰.....
- شکل (۷-۱) حلقه پسماند الکتریکی. ۱۱.....
- شکل (۸-۱) چگالی حالات مواد پارامغناطیس، فرومغناطیس و فرومغناطیس با خاصیت نیم‌فلزی. ۱۲.....
- شکل (۹-۱) (الف) ساختار پروسکایت مکعبی (پاراالکتریک) و (ب) چهارگوشی (فروالکتریک) BaTiO_3 . ۱۴.....
- شکل (۱۰-۱) طرحی ساده از چهار نوع سازوکار فروالکتریک شدگی (پیکان‌ها جهت قطبش را نشان می‌دهند). ۱۵.....
- شکل (۱۱-۱) انواع مختلف ساختارهای اسپینی برای چندفرویی نوع ۲ مارپیچی (الف) قطبش ندارد (ب) قطبش دارد (ج) قطبش ندارد. ۱۷.....
- شکل (۱-۲) شبه‌پتانسیل‌ها طوری ایجاد شده‌اند که شبه تابع موج‌ها در ناحیه مغزه ($r < r_c$) بدون گره باشند و برای ($r > r_c$) تابع موج همه الکترون‌ها یکسان باشند. ۳۲.....
- شکل (۱-۳) چگالی حالات کلی و $O-2p$ برای پروسکایت‌های دوگانه (الف) $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ (ب) $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ (ج) $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ و (د) $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. ۳۷.....
- شکل (۲-۳) پروسکایت دوگانه La_2VMnO_6 (۱۰ اتم / سلول واحد). ۳۹.....

شکل (۳-۳) چگالی حالات کلی و جزئی محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA برای پروسکایت دوگانه La_2VMnO_6 در ساختارهای (الف) چهارگوشی ($I4/mmm$) و (ب) مکعبی ($Fm\bar{3}m$)..... ۳۹

شکل (۴-۳) ساختار بلوری مکعبی $\text{La}_2\text{NbMnO}_6$ با نظم سنگ‌نمکی یون‌های Mn و Nb..... ۴۰

شکل (۵-۳) (الف) چگالی حالات کلی محاسبه شده با تقریب‌های LSDA و LSDA+U برای ترکیب $\text{La}_2\text{NbMnO}_6$ ، (ب) چگالی حالات جزئی محاسبه شده با تقریب LSDA و (ج) LSDA+U..... ۴۱

شکل (۶-۳) (الف) طیف جذب نوری، (ب) رسانندگی نوری، (ج) اتلاف انرژی و (د) نمودار بازتابندگی بر حسب انرژی فوتون برای پروسکایت دوگانه $\text{La}_2\text{NbMnO}_6$ ۴۲

شکل (۷-۳) ساختار پروسکایت دوگانه $\text{Sr}_2\text{BB}'\text{O}_6$ برای حالت فری‌مغناطیس، اسپین‌های (B, B, B', B') به صورت (+, -, -, +) و برای حالت پادفری‌مغناطیس به صورت (+, -, -, +) در نظر گرفته شده‌اند..... ۴۳

شکل (۸-۳) چگالی حالات کلی محاسبه شده برای پروسکایت‌های دوگانه مختلف با استفاده از تقریب‌های GGA و GGA+U..... ۴۴

شکل (۹-۳) ساختار بلوری پروسکایت دوگانه $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ ۴۵

شکل (۱۰-۳) ساختار نواری و چگالی حالات کلی $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ (خط‌چین نشان‌دهنده انرژی فرمی است)..... ۴۶

شکل (۱۱-۳) چگالی حالات کلی و جزئی $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ (خط عمودی واقع در انرژی صفر نشان‌دهنده انرژی فرمی است)..... ۴۷

شکل (۱۲-۳) چگالی حالات کلی و جزئی محاسبه شده برای پروسکایت دوگانه $\text{Bi}_2\text{FeMoO}_6$ ۴۸

شکل (۱۳-۳) ساختار بلوری و طرح پراش پرتوی x پروسکایت دوگانه Y_2MnCrO_6 ۵۰

شکل (۱۴-۳) طرحواره‌ای از ساختار بلوری و اندرکنش تبدیلی گودنا برای (الف) LaMnO_3 ، (ب) Y_2MnCrO_6 با نظم سنگ‌نمکی و (ج) Y_2MnCrO_6 با نظم لایه‌ای..... ۵۱

شکل (۱۵-۳) (الف) چگالی حالات کلی (DOS) برای سه چیدمان مختلف جایگاه B، (ب) چگالی حالات کلی و جزئی برای نظم لایه‌ای در پروسکایت دوگانه Y_2MnCrO_6 ۵۱

شکل (۱۶-۳) ساختار بلوری و چگالی حالات کلی و جزئی چیدمان‌های (الف) سنگ‌نمکی و (ب) لایه‌ای پروسکایت دوگانه Y_2CrMnO_6 ۵۲

شکل (۳-۱۷) چگالی حالات کلی و جزئی محاسبه شده با تقریب‌های GGA و GGA+U برای ترکیب $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeMoO}_6$ با $x = 0/0, 0/25, 0/5$. انرژی فرمی با نقطه چین مشخص شده است. ۵۴

شکل (۴-۱) نمودار انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای ساختار چهارگوشی ترکیب SMVO با آرایش سنگ‌نمکی یون‌های جایگاه B و B'. ۵۹

شکل (۴-۲) نمودار انرژی کل بر حسب مش‌بندی فضای وارون برای ساختارهای (الف) چهارگوشی و (ب) مکعبی با آرایش سنگ‌نمکی یون‌های جایگاه B و B'. ۶۰

شکل (۴-۳) ساختار بلوری SMVO در فاز چهارگوشی ($I4/m$) با آرایش‌های به ترتیب از راست به چپ سنگ‌نمکی، ستونی و لایه‌ای؛ (ب) نمایش هشت‌وجهی‌های VO_6 در حالت پایه و جهت کج‌شدگی آن‌ها؛ (ج) اعوجاج هشت‌وجهی‌های VO_6 ، جابجایی غیرمرکزی یون V در راستای b و انحراف زاویه O-V-O از 180° . ۶۴

شکل (۴-۴) جهت‌گیری اسپین‌ها در چهار حالت مختلف فری مغناطیس و پادفری مغناطیس در سلول واحد SMVO با فاز چهارگوشی و آرایش سنگ‌نمکی یون‌های Mn و V. اتم‌های اکسیژن جهت وضوح بیشتر سایر اتم‌ها نشان داده نشده‌اند. ۶۵

شکل (۴-۵) اختلاف انرژی کل نسبت به حالت پایه (ΔE_{tot}) برای فاز چهارگوشی با آرایش سنگ‌نمکی، ستونی و لایه‌ای. جهت‌گیری اسپین در پایدارترین حالت پادفری مغناطیس برای آرایش‌های سنگ‌نمکی، ستونی و لایه‌ای به ترتیب از بالا به پایین نمایش داده شده است. ۶۶

شکل (۴-۶) چگالی حالات کلی و جزئی محاسبه شده با تقریب‌های GGA و GGA+U ($U=4\text{eV}$) برای ترکیب SMVO. سطح فرمی در انرژی صفر تنظیم شده است. ۶۹

شکل (۴-۷) اختلاف چگالی بار الکترونی محاسبه شده برای ترکیب SMVO با استفاده از تقریب GGA در صفحه شامل یون‌های (الف) Mn، (ب) V و (ج) Sr. ۷۱

شکل (۴-۸) طرحواره‌ای از ساختار $\text{Sr}_{2-x}\text{A}_x\text{MnVO}_6$ برای (الف) $x=0/5$ ، (ب) $x=1/0$ برای سه آرایش متمایز، (ج) $x=1/5$ و (د) $x=2/0$. اتم‌های اکسیژن نشان داده نشده‌اند. ۷۴

شکل (۴-۹) ساختار بلوری حالت پایه برای همه مقادیر x ترکیب $\text{Sr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{MnVO}_6$ (شکل بالا) و $\text{Sr}_{2-x}\text{Bi}_x\text{MnVO}_6$ (شکل پایین) در امتداد محور c، (ب) نمایش کج‌شدگی و اعوجاج هشت‌وجهی‌ها در صفحه ab برای ترکیب‌های Bi_2MnVO_6 (سمت راست) و Sn_2MnVO_6 (سمت چپ)، (ج) جابجایی غیرمرکزی کاتیون‌های جایگاه B، انحراف طول و زاویه پیوند از حالت متقارن برای Bi_2MnVO_6 (سمت راست) و

Sn_2MnVO_6 (سمت چپ). یون‌های Mn و V به ترتیب در هشت وجهی‌های طوسی و سبز رنگ واقع شده‌اند و یون‌های Sr و Bi(Sn) به ترتیب با گلوله‌های به رنگ آبی و زرد (صورتی) نمایش داده شده‌اند. ۷۷.....

شکل (۴-۱۰) نمایش حالات مغناطیسی نهایی به دست آمده پس از بهینه‌سازی کامل. ۷۸.....

شکل (۴-۱۱) (الف) حالات ظرفیت یون‌های Mn و V، (ب) گشتاورهای کلی و موضعی، (ج) سطح زیر نمودار DOS نوار ظرفیت کانال اسپین اکثریت برای همه ترکیب‌ها و (د) میانگین طول پیوندهای Mn/V-O، خطوط توپر برای سری Sn و نقطه چین‌ها برای Bi به کار رفته‌اند. ۸۱.....

شکل (۴-۱۲) چگالی حالات محاسبه شده با تقریب GGA برای ترکیب SMVO و ترکیب‌های آرایش یافته با (الف) Sn و (ب) Bi. نتایج $\text{GGA}+\text{U}$ ($\text{U} = 4 \text{ eV}$) با نقطه چین نشان داده شده است. سطح فرمی در انرژی صفر قرار دارد. ۸۴.....

شکل (۴-۱۳) ساختار نواری محاسبه شده برای ترکیب‌های Bi_2MnVO_6 و Sn_2MnVO_6 با استفاده از تقریب GGA (خطوط توپر). نقطه چین‌ها ساختار نواری محاسبه شده با تقریب $\text{GGA}+\text{U}$ ($\text{U} = 4 \text{ eV}$) را نشان می‌دهند. سطح فرمی در انرژی صفر تنظیم شده است. ۸۶.....

شکل (۴-۱۴) اختلاف چگالی بار الکترونی محاسبه شده در صفحه ab شامل یون‌های Mn و V برای ترکیب (الف) SnMVO و (ب) BiMVO ؛ (ج) صفحه ab شامل یون‌های Bi در BiMVO . ۸۷.....

شکل (۴-۱۵) ساختار بلوری سه‌میلی $\text{Sn}_2\text{MnTaO}_6$ با نظم سنگ‌نمکی یون‌های Ta و Mn در (الف) راستای c و (ب) صفحه ab. یون‌های Mn و Ta به ترتیب داخل هشت وجهی‌های طوسی و آبی رنگ قرار گرفته‌اند. ۹۰.....

شکل (۴-۱۶) نمایش جهت‌گیری اسپین یون‌های Mn و Ta در حالت‌های مغناطیسی مختلف در نظر گرفته شده. ۹۲.....

شکل (۴-۱۷) ساختار نواری و چگالی حالات کلی و جزئی محاسبه شده برای پروسکایت دوگانه $\text{Sn}_2\text{MnTaO}_6$ با تقریب GGA. خطوط نقطه چین نتایج محاسبات با استفاده از تقریب $\text{GGA}+\text{U}$ ($\text{U}_{\text{Mn}} = 4 \text{ eV}$, $\text{U}_{\text{Ta}} = 1 \text{ eV}$) را نشان می‌دهند. ۹۳.....

شکل (۴-۱۸) اختلاف چگالی بار الکترونی محاسبه شده برای ترکیب $\text{Sn}_2\text{MnTaO}_6$ در صفحه ab شامل یون Sn (سمت راست) و شامل یون‌های Mn و Ta (سمت چپ). ۹۵.....

شکل (۴-۱۹) قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک (ϵ_1) بر حسب انرژی برای کانال‌های اسپین بالا و پایین در راستاهای $[100]$ و $[001]$ برای ترکیب SMVO و $[100]$ ، $[010]$ و $[001]$ برای ترکیب‌های SnMVO .

BiMVO و SnMTO. نتایج محاسبات با استفاده از تقریب GGA+U به صورت ضمیمه نشان داده شده‌اند..... ۹۸

شکل (۴-۲۰) قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک (ϵ_2) بر حسب انرژی برای کانال‌های اسپین بالا و پایین در راستاهای [۱۰۰] و [۰۰۱] برای ترکیب SMVO و [۱۰۰]، [۰۱۰] و [۰۰۱] برای ترکیب‌های SnMVO، BiMVO و SnMTO. نتایج محاسبات با استفاده از تقریب GGA+U به صورت ضمیمه نشان داده شده‌اند..... ۱۰۰

شکل (۴-۲۱) ضریب جذب بر حسب انرژی برای کانال‌های اسپین بالا و پایین در راستاهای [۱۰۰] و [۰۰۱] برای ترکیب SMVO و [۱۰۰]، [۰۱۰] و [۰۰۱] برای ترکیب‌های SnMVO، BiMVO و SnMTO. نتایج محاسبات با استفاده از تقریب GGA+U به صورت ضمیمه نشان داده شده‌اند..... ۱۰۳

شکل (۵-۱) (الف) حجم، (ب) انحراف زاویه پیوند B-O-B' از مقدار 180° ، (ج) عامل انحراف (t)، (د) گشتاور مغناطیسی کل، (ه) مجموع حالت‌های ظرفیت یون‌های جایگاه B و B' و (و) حالت ظرفیت یون جایگاه A..... ۱۱۰

شکل (۵-۲) مقادیر گاف نواری، لبه جذب و ثابت دی‌الکتریک استاتیک ($\epsilon_1(0)$) محاسبه شده برای ترکیب‌های SMVO، SnMTO، BiMVO و SnMVO با استفاده از تقریب GGA. نتایج تقریب GGA+U با ستون‌های هاشور خورده نشان داده شده‌اند..... ۱۱۱

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۳) گشتاور مغناطیسی کلی و موضعی محاسبه شده (بر حسب μ_B). در ردیف آخر مقادیر حجم‌های مربوطه گزارش شده‌اند..... ۳۷
- جدول (۲-۳) انرژی کل نسبی (نسبت به حالت فری مغناطیس (۰۰۱))، گاف نواری، مغناطش کل و گشتاور مغناطیسی تقریبی یون‌های Cr/Mn برای هر ساختار ترکیب Y_2MnCrO_6 ۵۰
- جدول (۱-۴) انرژی کل نسبی و پارامترهای شبکه بهینه‌سازی شده. طول پیوند $V-O_{(2)}$ و زاویه پیوند O-V- O (α) در شکل (۳-۴) نشان داده شده‌اند؛ $(V-O)_{Avg}$ میانگین طول پیوندهای V-O در هشتوجهی VO_6 است..... ۶۳
- جدول (۲-۴) انرژی کل نسبی (نسبت به حالت پایه) برای دو حالت فرومغناطیس (FM) و پادفرومغناطیس (AFM) در فازهای مختلف با چیدمان‌های سنگ نمکی، ستونی و لایه‌ای..... ۶۶
- جدول (۳-۴) گشتاورهای مغناطیسی کل و موضعی محاسبه شده برای یون‌های Mn و V در حالت‌های FM و AFM فاز چهارگوشی با آرایش لایه‌ای ترکیب SMVO..... ۶۸
- جدول (۴-۴) گشتاورهای مغناطیسی کلی و موضعی و گاف انرژی اسپین پایین محاسبه شده با تقریب‌های GGA و GGA+U برای حالت پایه SMVO با در نظر گرفتن مقادیر مختلف U..... ۷۰
- جدول (۴-۵) اختلاف انرژی کل بین آرایش‌های سنگ نمکی و لایه‌ای برای ترکیب‌های $Sr_{2-x}Sn_xMnVO_6$ و $Sr_{2-x}Bi_xMnVO_6$ ($x = 0/5, 1/0, 1/5$ و $2/0$)..... ۷۳
- جدول (۶-۴) پارامترهای شبکه، طول پیوند، زاویه پیوند و پارامتر اعوجاج محاسبه شده برای ساختارهای آلایش یافته..... ۷۶
- جدول (۷-۴) انرژی کل نسبی، گشتاورهای مغناطیسی کل و موضعی و گاف انرژی کانال‌های اسپین بالا و پایین برای ترکیب‌های $Sr_{2-x}Sn_xMnVO_6$ ۷۹
- جدول (۸-۴) انرژی کل نسبی، گشتاورهای مغناطیسی کل و موضعی و گاف انرژی کانال‌های اسپین بالا و پایین برای ترکیب‌های $Sr_{2-x}Bi_xMnVO_6$ ۸۰
- جدول (۹-۴) گشتاورهای مغناطیسی کلی و موضعی و گاف نواری محاسبه شده برای هر دو کانال اسپین بالا و پایین با استفاده از تقریب GGA+U برای هر دو ترکیب Sn_2MnVO_6 و Bi_2MnVO_6 ۸۵
- جدول (۱۰-۴) ثابت‌های شبکه و انرژی کل نسبی محاسبه شده برای ساختارهای بلوری مختلف واهلش یافته ترکیب Sn_2MnTaO_6 ۸۹

جدول (۴-۱۱) پارامترهای ساختاری شامل حجم سلول، طول پیوند میانگین، زاویه پیوند و پارامتر اعوجاج محاسبه شده برای ساختار حالت پایه $\text{Sn}_7\text{MnTaO}_6$ ۹۱

جدول (۴-۱۲) انرژی کل نسبی، گشتاورهای مغناطیسی کل و موضعی و گاف انرژی کانالهای اسپین بالا و پایین برای ترکیب $\text{Sn}_7\text{MnTaO}_6$ با استفاده از تقریب $\text{GGA}(+U; U_{\text{Mn}} = 4 \text{ eV}, U_{\text{Ta}} = 1 \text{ eV})$ ۹۲

جدول (۵-۱) برخی از پارامترهای ساختاری، الکترونی و مغناطیسی محاسبه شده برای ترکیبهای SMVO ، SnMTO ، BiMVO و SnMVO با استفاده از تقریب $\text{GGA}(+U)$ ۱۰۹

فصل اول:

پروسکایت‌ها: ساختار، خواص و کاربردها

۱-۱ مقدمه

کشف کلسیم تیتانات (CaTiO_3) در سال ۱۸۳۹ توسط زمین‌شناس روسی، پروسکی^۱، به‌عنوان منشا پروسکایت‌ها در نظر گرفته می‌شود و موادی با ساختار بلوری مانند CaTiO_3 به‌نام پروسکایت شناخته می‌شوند [۱]. پروسکایت‌ها در فیزیک و شیمی حالت جامد بسیار مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۲]. این مواد خواص شیمیایی و فیزیکی بنیادی مورد توجهی را به نمایش می‌گذارند؛ آن‌ها می‌توانند ساختارهای الکترونی در گستره عایق تا فلز و حتی نیم‌فلز و نظم‌های مغناطیسی گوناگون از پادفرومغناطیس تا فری-فرومغناطیس داشته باشند. این ساختارها می‌توانند جابجایی‌های اتمی فروبیگ، رسانندگی یونی و ابررسانایی داشته باشند. همچنین، پروسکایت‌ها ممکن است بسیاری از این خواص را به‌صورت هم‌زمان دارا باشند و خواص جدیدی چون چندفرویی را ایجاد کنند [۳]. در نتیجه مواد با ساختار پروسکایت به‌دلیل زمینه‌های کاربردی وسیع نظیر دی‌الکتریک‌ها و پیزوالکتریک‌ها در ابزارهای الکترونیکی، حسگرها، حافظه‌های مغناطیسی [۲]، الکترودها و مواد الکترولیتی برای سلول‌های سوختی و ساخت قطعات سلول‌های خورشیدی [۴] مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. این طیف وسیع از خواص مورد توجه از انعطاف‌پذیری استثنایی ساختارهای پروسکایتی ناشی می‌شود.

۱-۲ ساختار پروسکایت ساده

در ساختار پروسکایت با فرمول عمومی ABX_3 ، کاتیون‌های فلزات خاکی‌نادر، قلیایی و قلیایی خاکی می‌توانند در جایگاه A و کاتیون‌های فلزات واسطه در جایگاه B قرار بگیرند. جایگاه X نیز با آنیون‌های غیرفلزی مثل اکسیژن و هالوژن‌ها اشغال می‌شود. بنابراین، حداقل ۳۰ درصد و حدود نیمی از عناصر جدول تناوبی می‌توانند به‌ترتیب موقعیت کاتیون‌های A و B را اشغال کنند [۵] که نشان‌دهنده انعطاف‌پذیری شیمیایی بالای پروسکایت‌ها می‌باشد.

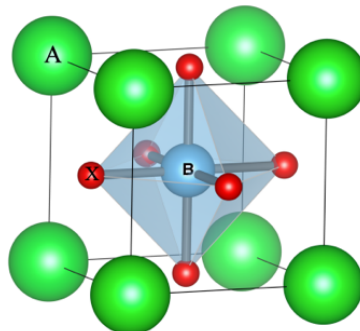
در حالت ایده‌آل یک پروسکایت اکسیدی ABO_3 با تقارن مکعبی در گروه فضایی $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ بلوری می‌شود که در آن کاتیون کوچک B توسط هشت‌وجهی BO_6 و کاتیون بزرگ A با حداکثر ۱۲ همسایه O^{2-} احاطه شده‌است (شکل ۱-۱) [۶]. در این حالت طول پیوند A-O، $\sqrt{2}$ برابر طول پیوند B-O می‌باشد. فاز مکعبی پروسکایت‌های اکسیدی نسبتاً نادر است و معمولاً در دماهای بالای ۱۰۰۰ K مشاهده می‌شود [۳]. بنابراین بسیاری از ساختارهای پروسکایت دارای نقص بوده و تقارن مکعبی ندارند. نقص‌های متداول عبارتند از کج شدن هشت‌وجهی، اعوجاج در طول پیوندهای هشت‌وجهی BO_6 و جابجایی کاتیون B داخل آن. این نقایص بر تقارن

^۱ Perovskit

و گروه فضایی شبکه بلوری موثر است و در نتیجه خواص فیزیکی ساختار را تغییر می‌دهد. میزان انحراف پروسکایت از حالت مکعبی با عامل انحراف^۱ بدون بعد t تخمین زده می‌شود که با رابطه زیر تعریف می‌شود [۷].

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{r} (r_B + r_O)} \quad (۱-۱)$$

که در آن r_A ، r_B و r_O به ترتیب شعاع‌های یونی اتم‌های A، B و O می‌باشند. مقدار t برای ساختار پروسکایت مکعبی ایده‌ال برابر ۱ است. با انحراف t از مقدار ۱، ساختار پروسکایت از تقارن مکعبی انحراف یافته و اعوجاج می‌یابد. این اعوجاج به منظور رسیدن به ساختاری با کم‌ترین انرژی رخ می‌دهد و به تشکیل فازی با تقارن کم‌تر منجر می‌شود. چنین ناپایداری‌های ساختاری که به شکستن تقارن مرکزی و اعوجاج ساختار پروسکایت منجر می‌شوند به عنوان اثر یان تیلر مرتبه دوم^۲ شناخته می‌شود. بنابراین در پروسکایت‌ها همبستگی قوی بین ترکیب و ساختار آن وجود دارد و معمولاً اعوجاج‌های ساختاری کوچک خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار متنوعی را موجب می‌شوند [۶].



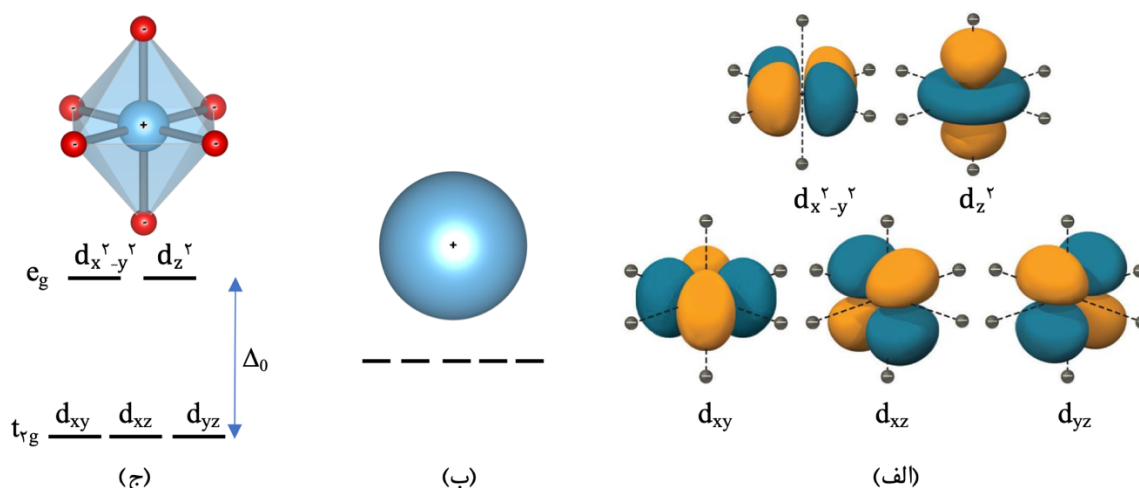
شکل (۱-۱) سلول واحد ساختار پروسکایت مکعبی ایده‌ال (SrTiO_3). کاتیون جایگاه B توسط هشت وجهی تشکیل شده از اتم‌های اکسیژن احاطه شده‌است.

در اکسیدهای فلزات واسطه و از جمله پروسکایت‌ها وقتی فلز واسطه در هشت وجهی ایجاد شده توسط آنیون‌ها قرار می‌گیرد به دلیل دافعه بین آنیون‌ها و الکترون‌های d فلز واسطه تبهگنی زیر اوربیتال‌های d کاهش یافته و به دو دسته e_g و t_{2g} تقسیم می‌شوند. شکل فضایی این اوربیتال‌ها در شکل (۱-۲) نمایش داده شده‌است. بسته به مقدار انرژی این الکترون‌ها، الکترون‌هایی که به آنیون نزدیک‌تر هستند نسبت به الکترون‌های دورتر دافعه بیش‌تری را تجربه می‌کنند. اوربیتال‌های e_g شامل اوربیتال‌های d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ که در امتداد شش اکسیژن واقع در گوشه‌های هشت وجهی قرار گرفته‌اند، نسبت به سه اوربیتال t_{2g} (d_{xz} ، d_{xy} ، d_{yz}) که بین یون‌های اکسیژن

^۱ Tolerance factor

^۲ The Second-Order Jahn Teller effect

قرار می گیرند با اختلاف انرژی Δ_0 در سطح انرژی بالاتری قرار می گیرند (شکل ۲-۱). این محیط الکتروستاتیک ایجاد شده توسط آنیون ها را میدان بلوری^۱ می نامند [۷].



شکل (۲-۱) (الف) شکل فضایی زیر اوربیتال های d؛ ردیف بالا اوربیتال های مربوط به e_g و ردیف پایین مربوط به t_{2g} می باشد [۸]؛ (ب) تبهگنی پنج گانه اوربیتال های d یون فلزی احاطه شده توسط یک سطح کروی با توضیح بار یکنواخت ۶-؛ (ج) قرار گرفتن بار ۱- در هر راس هشت وجهی منجر به جداسدگی اوربیتال های d به دو گروه e_g و t_{2g} با انرژی های مختلف می شود.

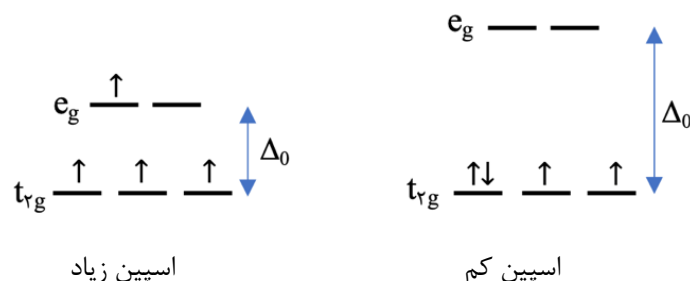
هرچه گاف بین این سطوح انرژی (Δ_0) بزرگ تر شود، الکترون های بیش تری تمایل پیدا می کنند که اوربیتال های با سطح انرژی پایین تر t_{2g} را اشغال کنند. زمانی که با آرایش الکترونی d^4 مواجه هستیم، دو انتخاب مختلف برای الکترون چهارم وجود دارد: یا یکی از اوربیتال های e_g را اشغال کند و یا در یکی از اوربیتال های t_{2g} که قبلا با یک الکترون پر شده قرار بگیرد. این با قانون هوند^۲ که ترجیح می دهد ابتدا الکترون های با اسپین یکسان اوربیتال های مختلف را اشغال کنند در رقابت است. قرار گرفتن یک الکترون در اوربیتالی که قبلا با یک الکترون پر شده است منجر به دافعه الکتروستاتیک شده و انرژی سیستم را افزایش می دهد. این افزایش انرژی، انرژی جفت شدگی اسپین (P) نامیده می شود. اگر Δ_0 کم تر از P باشد، برای رسیدن به پایین ترین انرژی، الکترون چهارم در یکی از اوربیتال های خالی e_g قرار می گیرد. این آرایش که شامل چهار الکترون جفت نشده می باشد آرایش اسپین زیاد^۳ نامیده می شود. برعکس، اگر Δ_0 بزرگ تر از P باشد، الکترون چهارم در یکی از اوربیتال های t_{2g} قرار می گیرد و سیستمی با پایین ترین انرژی را ایجاد می کند. از آنجایی که در چنین آرایشی تنها دو الکترون

^۱ Crystal field

^۲ Hund's rule

^۳ High spin

جفت نشده وجود دارد، آرایش اسپین کم^۱ نامیده می‌شود (شکل ۳-۱). به‌طور مشابه فلزات با آرایش‌های الکترونی d^5 ، d^6 و d^7 می‌توانند بسته به مقدار Δ_0 در حالت اسپین زیاد یا کم باشند [۷].



شکل (۳-۱) نحوه پر شدن اوربیتال‌های e_g و t_{2g} در حالت‌های اسپین زیاد و کم برای آرایش الکترونی d^4 .

۳-۱ ساختار پروسکایت دوگانه

جانشینی جزئی کاتیون یک روش رایج برای اصلاح خواص ترکیبات با ساختار پروسکایت است. این جانشینی می‌تواند در جایگاه A یا B اتفاق بیفتد. جانشینی یون B با B' در ساختار ABO_3 منجر به ساختار پروسکایت پیچیده $AB_{1-x}B'_xO_3$ می‌شود و اگر $x = 0.5$ باشد پروسکایت دوگانه^۲ ایجاد می‌شود. در سال‌های اخیر علاقه خاصی به مورد جانشینی نیمی از کاتیون‌های جایگاه B با کاتیون‌های دیگر بوجود آمده است [۶].

پروسکایت‌های دوگانه دارای فرمول کلی $A_2BB'O_6$ هستند که در آن کاتیون جایگاه A یک فلز قلیایی خاکی یا خاکی نادر است و کاتیون‌های جایگاه B با ترکیبی از فلزات واسطه اشغال می‌شوند. برای این ساختارها در رابطه عامل انحراف t (رابطه ۱-۱) میانگین شعاع‌های یونی کاتیون‌های جایگاه B قرار می‌گیرد. اساساً ساختار بلوری و گروه فضایی پروسکایت‌های دوگانه به چیدمان و به‌طور مشخص نظم و کج‌شدگی هشت‌وجهی‌های BO_6 و $B'O_6$ وابسته است. در یک پروسکایت دوگانه با ساختار بلوری سه بعدی سه نوع چیدمان مختلف سنگ‌نمکی^۳، ستونی^۴ و لایه‌ای^۵ برای کاتیون‌های جایگاه B وجود دارد که در شکل (۴-۱) نمایش داده شده‌اند [۳]. رایج‌ترین مورد که در آن کاتیون‌های جایگاه B در هر سه بعد به‌صورت یک‌درمیان قرار می‌گیرند چیدمان سنگ‌نمکی نامیده می‌شود. دو مورد ستونی و لایه‌ای نسبتاً کمیاب هستند و در آن‌ها کاتیون‌های مختلف به‌ترتیب در دو و یک بعد چیده می‌شوند. این چیدمان‌های مختلف نقش بسیار مهمی در تعیین خواص فیزیکی پروسکایت‌های دوگانه بازی می‌کنند. تاکنون اکثر مطالعات روی ساختارهای با آرایش سنگ‌نمکی انجام

^۱ Low spin

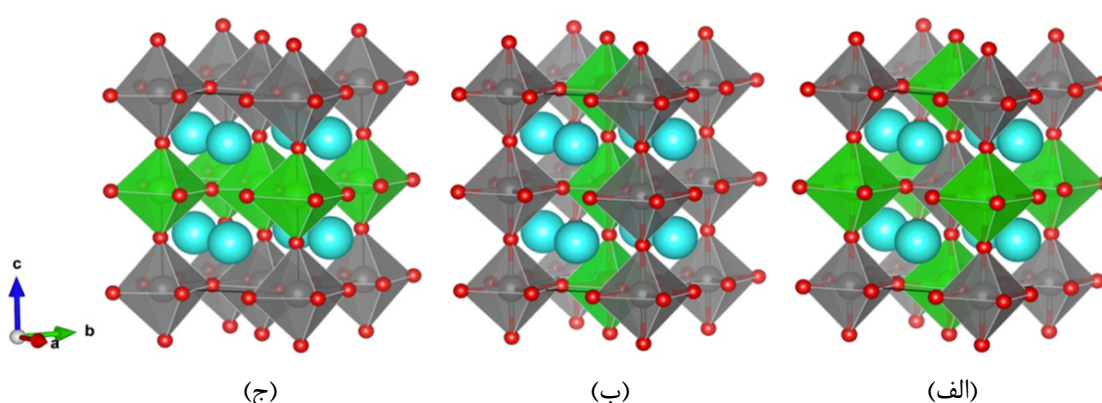
^۲ Double perovskite

^۳ Rock-salt

^۴ Columnar

^۵ Layered

گرفته است [۹-۱۱] و تعداد اندکی از مواد با آرایش‌های ستونی و لایه‌ای گزارش شده‌اند. پروسکایت‌های دوگانه با آرایش لایه‌ای بسیار کمیاب هستند و بیش‌تر در پروسکایت‌های دوگانه بر پایه Cu گزارش شده‌اند [۱۲]. برای مثال اولین پروسکایت دوگانه سنتز شده با چیدمان لایه‌ای $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ است [۱۳]. اخیراً تلاش‌های بیش‌تری در جهت ساخت و مطالعه‌ی پروسکایت‌های دوگانه با آرایش لایه‌ای صورت گرفته‌است؛ از جمله مطالعات تجربی و نظری روی پروسکایت‌های دوگانه Y_2CrMnO_6 و $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_6$ [۱۴-۱۶]. در فصل سوم این پژوهش به بررسی مطالعات انجام شده روی این ترکیبات خواهیم پرداخت.



شکل (۱-۴) چیدمان‌های مختلف در پروسکایت‌های دوگانه $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$: (الف) سنگ‌نمکی، (ب) ستونی و (ج) لایه‌ای.

از آنجایی که در ساختارهای پروسکایت دوگانه کاتیون‌های پارامغناطیس می‌توانند در هر سه جایگاه A، B و B' قرار بگیرند، این ساختارها رفتارهای مغناطیسی متنوعی را به نمایش می‌گذارند. به‌طور کلی معمولاً اندرکنش‌های ابرتبادلی^۱ که در پروسکایت‌های دوگانه، به‌جای B-O-B در پروسکایت‌های ساده، به‌صورت B-O-B' می‌باشند منجر به جهت‌گیری‌های پادموازی اسپین (پادفرومغناطیس^۲ یا فری‌مغناطیس^۳) می‌شوند. بنابراین اکسیدهای فرومغناطیس بسیار اندکی وجود دارند. قانون گودنا-کاناموری^۴ بیان می‌کند که اندرکنش ابرتبادلی فرومغناطیس تنها بین اوربیتال‌های نیمه‌پر و خالی یا نیمه‌پر و پر کاتیون‌های اندرکنش‌کننده اتفاق می‌افتد [۱۷ و ۱۸]. بنابراین خاصیت فرومغناطیس برای پروسکایت‌های ABO_3 رایج نیست و اغلب در این پروسکایت‌ها نظم‌های پادفرومغناطیس یا پارامغناطیس^۵ مشاهده شده‌است [۱۹]؛ زیرا با تنها یک جایگاه کاتیون B چنین ترکیبی برای پر شدن اوربیتال‌ها امکان‌پذیر نیست و نظم فرومغناطیس در ترکیب‌هایی مانند SrRuO_3 توسط حامل‌های بار ایجاد می‌شود. اما، پروسکایت‌های دوگانه با دو کاتیون مختلف جایگاه B امکان اندرکنش

^۱ Super-exchange interaction

^۲ Antiferromagnetic

^۳ Ferrimagnetic

^۴ Goodenough-Kanamori

^۵ Paramagnetic

ابرتبادلی فرومغناطیس را بین کاتیون‌های همسایه فراهم می‌کنند. بنابراین عجیب نیست که بسیاری از اکسیدهای فرومغناطیس دارای ساختار پروسکایت دوگانه می‌باشند [۳].

همان‌طور که بیان شد خواص الکترونی پروسکایت‌ها غالباً با کاتیون‌های جایگاه B کنترل می‌شود. انعطاف‌پذیری بالای پروسکایت‌های دوگانه در امکان ترکیب عناصر مختلف گروه اصلی، فلزات واسطه ۳d، ۴d و ۵d، لانتانیدها و اکتینیدها با حالت‌های ظرفیت مختلف در جایگاه‌های B دیده می‌شود. بنابراین طیف وسیعی از خواص نیم‌رسانایی، فلزی، نیم‌فلزی، دی‌الکتریک، فروالکتریک و حتی ابررسانایی در ترکیبات پروسکایت دوگانه مختلف یافت شده‌است. خاصیت نیم‌فلزی^۱ در پروسکایت‌های دوگانه پس از کشف مقاومت مغناطیسی^۲ در دمای اتاق برای ترکیبات $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [۲۰] و $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ [۲۱] مورد توجه زیادی قرار گرفت.

۴-۱ مواد مغناطیسی

مغناطیس یک مفهوم کهن است؛ اگرچه مبدا میکروسکوپی این پدیده تا کشف الکترون و کاربردهای نظریه کوانتومی هنوز کامل شناخته نشده بود. به‌طور کلی، حرکت هر ذره باردار باعث ایجاد میدان مغناطیسی در اطراف خود می‌شود. بنابراین، خواص مغناطیسی مواد ناشی از حرکت الکترون‌ها به دور خود و به دور هسته اتم‌ها می‌باشند که به ترتیب گشتاور مغناطیسی اسپینی^۳ (μ_S) و گشتاور مغناطیسی مداری^۴ (μ_L) را ایجاد می‌کنند. گشتاور مغناطیسی اسپینی الکترون به‌صورت زیر تعریف می‌شود [۲۲]:

$$\vec{\mu}_S = -\frac{e}{m} \vec{S} \quad (2-1)$$

در این رابطه m جرم الکترون و $\vec{S}$ بردار اندازه حرکت زاویه‌ای اسپینی است.

گشتاور مغناطیسی مداری را می‌توان به‌صورت رابطه زیر نوشت:

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{m} \vec{L} \quad (3-1)$$

که در آن $\vec{L}$ بردار اندازه حرکت زاویه‌ای مداری می‌باشد.

بنابراین، گشتاور مغناطیسی کل یک الکترون که دارای اندازه حرکت‌های اسپینی و مداری است به‌صورت زیر می‌باشد:

^۱ Half-metallic

^۲ Magnetoresistance

^۳ Spin magnetic moment

^۴ Orbital magnetic moment

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (4-1)$$

در این رابطه μ_B مگنتون بور است که با رابطه (۵-۱) تعریف شده و مقدار آن برابر $9/27 \times 10^{-24} \text{ (Am}^2\text{)}$ می‌باشد [۲۲].

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \quad (5-1)$$

رفتار یک ماده در میدان مغناطیسی به خصوصیات یون‌ها و اتم‌هایی بستگی دارد که در میدان مغناطیسی قرار می‌گیرند. مواد مغناطیسی با توجه به پاسخی که به میدان مغناطیسی اعمالی خارجی می‌دهند، به دسته‌های دیامغناطیس^۱، فرومغناطیس، پادفرومغناطیس و فری‌مغناطیس^۲ طبقه‌بندی می‌شوند.

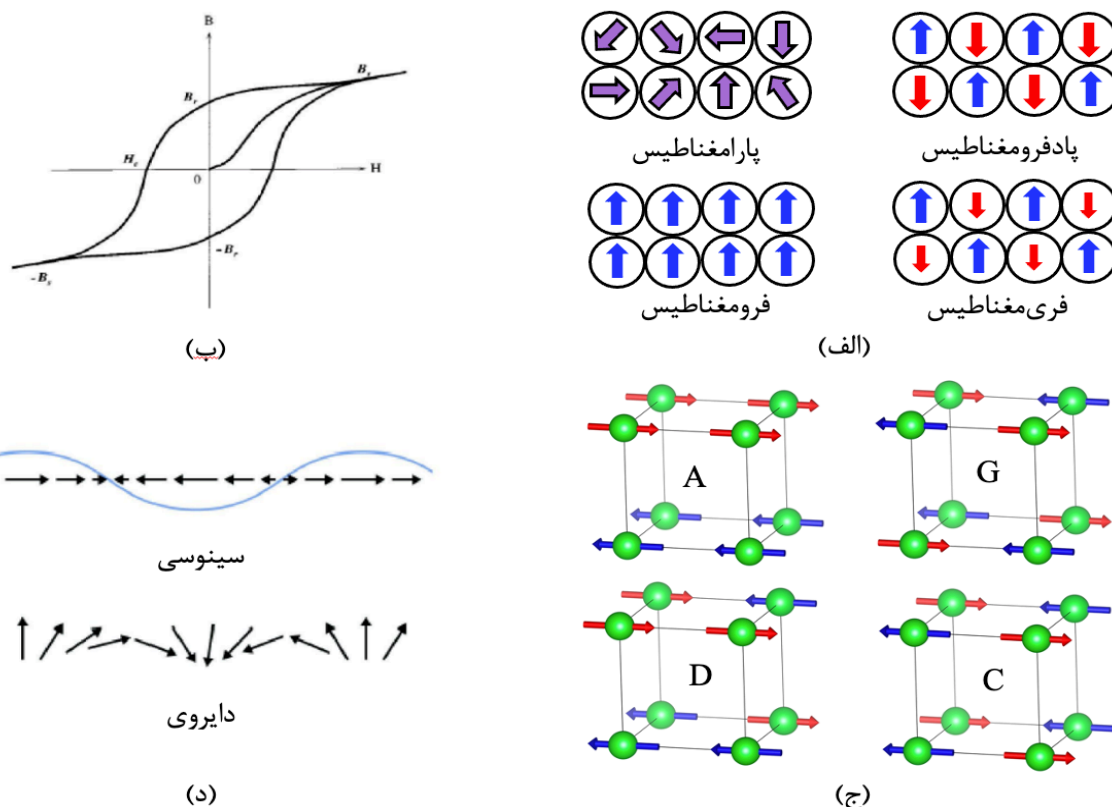
ضعیف‌ترین مشخصه مغناطیسی به مواد دیامغناطیس تعلق دارد. خواص مغناطیسی این مواد غیردائمی و فقط در حضور میدان مغناطیسی خارجی اعمالی وجود خواهد داشت. گشتاور مغناطیسی القایی بسیار کوچک، در خلاف جهت میدان اعمالی، متناسب با شدت میدان خارجی و مستقل از دما می‌باشد. گشتاور مغناطیسی کل مواد دیامغناطیس در مقیاس ماکروسکوپی صفر است. بر حسب آرایش الکترونی، رفتار دیامغناطیس در موادی با لایه‌های الکترونی پر دیده می‌شود که گشتاورهای مغناطیسی جفت می‌شوند و جمع گشتاورهای مغناطیسی یکدیگر را خنثی می‌کنند.

پدیده فرومغناطیس بیش از ۲۰۰۰ سال است که کشف شده است. یک ماده فرومغناطیس از یک فاز دمای بالا (پارامغناطیس) که گشتاورهای مغناطیسی به صورت کاتوره‌ای جهت‌گیری کرده‌اند، به یک فاز دمای پایین که گشتاورها هم‌جهت می‌شوند، گذار می‌کند (شکل ۵-۱ الف). فرومغناطیس‌ها قبل از اعمال میدان مغناطیسی خارجی اغلب مغناطش ماکروسکوپی ندارند و این به دلیل حضور حوزه‌های مغناطیسی^۳ است که در جهت‌های گوناگون قرار گرفته‌اند. جهت‌گیری حوزه‌ها به وسیله میدان خارجی H باعث بوجود آمدن رفتار پسماندی در مغناطش و چگالی شار مغناطیسی B می‌شود (شکل ۵-۱ ب). مواد فرومغناطیس مناسب برای کاربردهای ویژه از روی ویژگی‌هایی که منحنی پسماند آن‌ها نشان می‌دهد تعیین می‌شوند. برای مثال منحنی پسماند مستطیلی برای ذخیره مغناطیسی اطلاعات مناسب است درحالی‌که منحنی پسماند کوچک مناسب هسته ترانسفورمرها است [۲۳].

^۱ Diamagnetic

^۲ Ferrimagnetic

^۳ Magnetic domains



شکل (۵-۱) (الف) انواع نظم مغناطیسی، (ب) حلقه پسماند فرومغناطیس، (ج) نظم پادفرومغناطیس متناسب و (د) نامتناسب [۲۳].

در مواد پادفرومغناطیس اتم‌ها یا یون‌های تشکیل دهنده، گشتاورهای دوقطبی مغناطیسی دارند که به صورت پادموازی با یکدیگر قرار می‌گیرند (شکل ۵-۱ الف). نظم پادفرومغناطیس می‌تواند به صورت متناسب (یعنی تناوب اسپین‌ها با ساختار بلور مرتبط باشد)، یا نامتناسب باشد. مثال‌هایی از پادفرومغناطیس متناسب عبارتند از نظم نوع A، C، E و G (شکل ۵-۱ ج) و مثال‌هایی از نظم پادفرومغناطیس نامتناسب، امواج چگالی اسپینی تعدیل یافته سینوسی^۱ و نظم دایره‌ای می‌باشند که جهت‌گیری اسپین‌ها در امتداد مسیر انتشار درون یک دایره یا بیضی تغییر می‌کند (شکل ۵-۱ د). به دلیل اینکه مواد پادفرومغناطیس مغناطش کل صفر دارند، در فناوری‌های مغناطیسی کاربرد زیادی ندارند [۲۳].

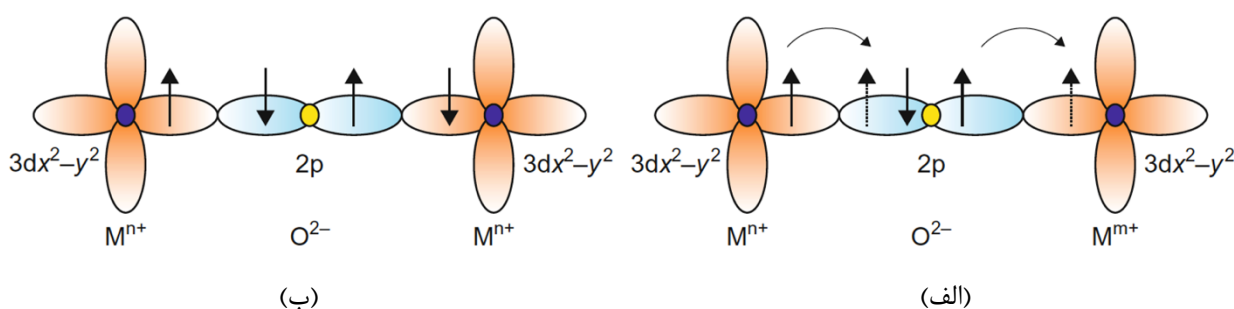
مواد فری مغناطیس تا اندازه‌ای شبیه پادفرومغناطیس‌ها هستند به طوری که گشتاورهای مغناطیسی به صورت پادموازی قرار می‌گیرند، اما بعضی از گشتاورهای دوقطبی بزرگ‌تر از بعضی دیگرند که باعث می‌شود ماده یک گشتاور مغناطیسی خالص داشته باشد (شکل ۵-۱ الف).

^۱ Sinusoidally modulated spin density waves

عبارت فرومغناطیس ضعیف برای توصیف پادفرومغناطیس‌هایی با تعداد کمی اسپین‌های غیرپادموازی استفاده می‌شود، که معمولاً در دماهای پایین باعث یک مغناطش خالص می‌شود.

منشا نظم فرومغناطیس از اندرکنش‌های تبدالی بین اتم‌ها ناشی می‌شود. مطالعات روی ساختار الکترونی و خواص مغناطیسی مواد شامل یون‌های فلزات واسطه، ارتباط نزدیکی بین خواص مغناطیسی و هم‌پوشانی مستقیم یا غیرمستقیم اوربیتال‌های این یون‌ها را نشان دادند. نظم مغناطیسی مشاهده شده در مواد با ساختار پروسکایت، فرومغناطیس یا پادفرومغناطیس است که نتیجه جفت‌شدگی غیرمستقیم اوربیتال‌های یون‌های فلزات واسطه از طریق آنیون‌های غیرمغناطیسی می‌باشد که اندرکنش‌های تبدالی دوگانه^۱ یا ابرتبدالی نامیده می‌شوند [۲۴]. اندرکنش تبدالی دوگانه به جفت‌شدگی فرومغناطیس یون‌های مغناطیسی منجر می‌شود. در چنین اندرکنش‌هایی یک الکترون از یون مغناطیسی به آنیون انتقال می‌یابد که در ازای آن الکترونی با اسپین یکسان به یون مغناطیسی بعدی منتقل می‌شود (شکل ۶-۱ الف).

در اندرکنش ابرتبدالی، اسپین یون فلز واسطه بدون هیچ انتقال الکترونی با نزدیک‌ترین همسایه بعدی اندرکنش می‌کند. الکترون‌های d جفت نشده یون‌های فلزی از طریق هم‌پوشانی با اوربیتال‌های d و p به ترتیب یون فلزی و آنیون‌ها جفت می‌شوند (شکل ۶-۱ ب). با توجه به آرایش الکترونی یون‌های مغناطیسی، زاویه برهم‌کنش و طبیعت پیوند بین یون‌های مغناطیسی و غیرمغناطیسی، چنین اندرکنش‌هایی به نظم‌های فرومغناطیس یا پادفرومغناطیس منجر می‌شوند. اگر زاویه فلز-آنیون-فلز ۹۰ درجه باشد، معمولاً نظم فرومغناطیس است، درحالی‌که زوایای ۱۸۰ درجه معمولاً به نظم پادفرومغناطیس منجر می‌شوند. همچنین، اندرکنش ابرتبدالی بین یک جفت یون مغناطیسی با اوربیتال‌های نیمه‌پر، پادفرومغناطیس است؛ درحالی‌که اگر یکی از یون‌ها دارای اوربیتال کاملاً پر یا خالی و یون دیگر دارای اوربیتال نیمه‌پر باشد اندرکنش ابر تبدالی به نظم فرومغناطیس منجر می‌شود.



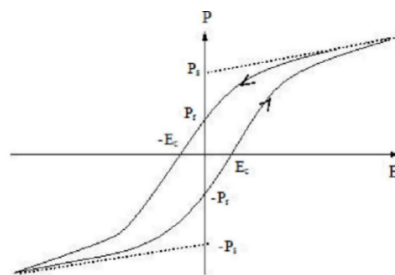
شکل (۶-۱) الف) اندرکنش تبدالی دوگانه فرومغناطیس، ب) اندرکنش ابرتبدالی پادفرومغناطیس [۲۴].

^۱ Double exchange

۵-۱ فروالکتریسیته

فروالکتریسیته^۱ در سال ۱۹۲۱ توسط والاسک^۲ کشف شد. تعریف رسمی ماده فروالکتریک این است که، از یک فاز دمای بالا که مانند یک دیالکتریک معمولی عمل می‌کند (چنانچه میدان الکتریکی اعمالی قطبش الکتریکی القا می‌کند و وقتی میدان حذف می‌شود قطبش به سمت صفر میل می‌کند - فاز پارالکتریک)، به یک فاز دمای پایین که دارای حوزه‌هایی با قطبش خودبخودی است و می‌توان با اعمال میدان الکتریکی خارجی قطبش خالص در جهت دلخواه ایجاد کرد (فاز فروالکتریک)، گذار می‌کند [۲۵].

بسیاری از ویژگی‌های مواد فروالکتریک شبیه فرومغناطیس‌هاست، با این تفاوت که به جای مغناطش M ، قطبش P ، به جای میدان مغناطیسی H ، میدان الکتریکی E و به جای چگالی شار مغناطیسی B ، جابجایی الکتریکی D ، جایگزین می‌شود. مواد فروالکتریک مانند فرومغناطیس‌ها دارای حوزه می‌باشند و قطبش و جابجایی الکتریکی نسبت به میدان الکتریکی اعمالی رفتار پسماندی نشان می‌دهد (شکل ۷-۱). در نتیجه مواد فروالکتریک هم کاربردهایی در ذخیره‌سازی اطلاعات دارند [۲۶].



شکل (۷-۱) حلقه پسماند الکتریکی [۲۶].

۶-۱ خاصیت نیم‌فلزی

به‌طور کلی، برای یک ماده غیرمغناطیسی مانند Si اشغال حالت‌های اسپین بالا و پایین برابر است که منجر به قطبش اسپینی خالص صفر می‌شود. از طرف دیگر در یک فلز فرومغناطیس مانند Fe، یک کانال اسپینی (کانال اکثریت) توسط بارهای بیش‌تری نسبت به کانال دیگر (کانال اقلیت) اشغال می‌شود که به قطبش اسپینی غیر صفر و خاصیت فرومغناطیس منجر می‌شود.

قطبش اسپینی P با رابطه زیر تعریف می‌شود:

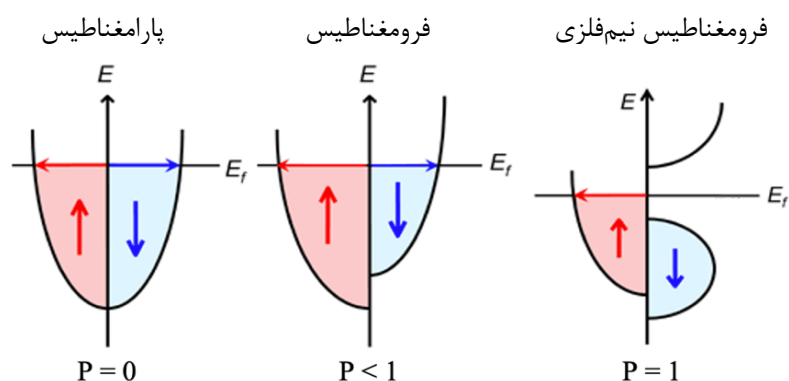
^۱ Ferroelectricity

^۲ Valasek

$$P = \frac{d_{\uparrow} - d_{\downarrow}}{d_{\uparrow} + d_{\downarrow}} \quad (۶-۱)$$

که در این رابطه $d_{\uparrow}$ و $d_{\downarrow}$ چگالی حالت‌های اسپین بالا و پایین در سطح فرمی هستند [۲۷]. از آنجایی که در یک ماده پارامغناطیس چگالی حالت‌های اسپین بالا و پایین برابرند، P برای مواد پارامغناطیس برابر صفر است. از طرف دیگر، یک ماده فرومغناطیس چگالی حالت‌های اسپین بالا و پایین مختلفی دارد و در نتیجه قطبش اسپینی مواد فرومغناطیس کم‌تر از یک ($p < 1$) است. مقدار P برای آهن و کبالت حدود ۰/۵ است. اگر در ماده‌ای نوار اقلیت با اسپین پایین دارای گاف نواری باشد (نیم‌رسانا) و نوار اکثریت با اسپین بالا رفتار فلزی نشان دهد چگالی حالات نوار اقلیت در سطح فرمی صفر خواهد بود. در این حالت از آنجایی که تنها الکترون‌های با اسپین بالا در سطح فرمی حضور دارند قطبش اسپینی یک خواهد بود ($P = 1$). این نوع از مواد نیم‌فلز نامیده می‌شوند زیرا هر دو رفتار نیم‌رسانایی و فلزی را نمایش می‌دهند (شکل ۸-۱).

ترکیب‌های PtMnSb و NiMnSb اولین مواد فرومغناطیس با خاصیت نیم‌فلزی بودند که در سال ۱۹۸۳ توسط گروت^۱ و همکارانش با استفاده از محاسبات الکترونی گاف نواری پیش‌بینی شدند [۲۸]. متعاقباً، مواد فرومغناطیس نیم‌فلزی متنوعی از جمله اکسیدهای CrO_2 [۲۹] و Fe_3O_4 [۳۰] و ترکیبات نیم‌فلزی با ساختار پروسکایت دوگانه مورد مطالعه قرار گرفتند.



شکل (۸-۱) چگالی حالات مواد پارامغناطیس، فرومغناطیس و فرومغناطیس با خاصیت نیم‌فلزی [۲۷].

بنابراین نیم‌فلز ماده‌ای است که در یک جهت اسپینی رفتار فلزی و در جهت دیگر رفتار نیم‌رسانا یا عایق را نشان می‌دهد و دارای قطبش اسپینی بیشینه و ایده‌آل ۱۰۰ درصد در سطح فرمی است. از مشخصه‌های دیگر این مواد گشتاور مغناطیسی کوانتیده و پذیرفتاری مغناطیسی صفر می‌باشد. این رفتار باعث شده که نیم‌فلزات

^۱ Groot

به نامزدهای بسیار امیدوارکننده‌ای برای کاربرد در اسپین ترونیک و توسعه قطعات جدید با مقاومت مغناطیسی بسیار بالا تبدیل شوند. بنابراین تحقیق برای یافتن مواد با خاصیت نیم‌فلزی مورد توجه زیادی قرار گرفته‌است. در میان نیم‌فلزات، اکسیدهای با ساختار پروسکایت دوگانه به دلیل تنوع در انتخاب و جایگزینی عناصر جایگاه A و B مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲۷].

۱-۷ مواد چندفرویی

یکی از روش‌های دستیابی به مواد جدید با کارایی بیش‌تر، ترکیب ویژگی‌های گوناگون فیزیکی در آن ماده است. یک دسته از این مواد دارای ویژگی‌های گوناگون مواد چندفرویی^۱ هستند. این مواد در سال‌های اخیر به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که این مطالعات به دلیل قابلیت‌های کاربردی بسیار زیاد آن‌ها در حسگرها، ذخیره‌سازی اطلاعات و اسپین ترونیک بوده‌است.

مواد چندفرویی در یک فاز دارای دو یا چند ویژگی فرویی (مانند فروالکتریسیته، فرومغناطیس، فروالاستیک^۲) می‌باشند. با این حال امروزه تعریف چندفرویی‌ها به نظم‌یافتگی‌های بلندبرد دیگر مانند پادفرومغناطیس نیز گسترش یافته‌است. بنابراین هر ماده‌ای که بیش از یکی از این ویژگی‌ها را با هم داشته باشد چندفرویی نامیده می‌شود. امروزه چندفرویی بودن بیش‌تر به ترکیب فروالکتریسیته و مغناطیس (فرومغناطیس، پادفرومغناطیس) در یک ماده اشاره دارد.

۱-۷-۱ چندفرویی‌های نوع ۱

به‌طور عمده، دو گروه از چندفرویی‌ها وجود دارد. گروه اول که چندفرویی‌های نوع ۱ نامیده می‌شوند، شامل موادی است که فروالکتریسیته و مغناطیس در آن‌ها منشأ متفاوت و مستقلاً دارند. در این نمونه‌ها فروالکتریسیته نسبت به مغناطیس در دماهای بالاتری ظاهر می‌شود و قطبش خودبخودی الکتریکی اغلب نسبتاً بزرگ است (از مرتبه ۱۰ تا ۱۰۰). گروه دوم که چندفرویی‌های نوع ۲ می‌باشند، موادی هستند که نسبتاً تازه کشف شده‌اند (در سال‌های ۲۰۰۳-۲۰۰۴) و در آن‌ها نظم مغناطیسی باعث فروالکتریسیته می‌شود که نشانه‌ی جفت‌شدگی قوی بین مغناطیس و فروالکتریسیته است؛ قطبش در این مواد معمولاً خیلی کوچک است (از مرتبه ۱۰^{-۲}) [۳۱].

دمای گذار الکتریکی و مغناطیسی چندفرویی‌های نوع ۱ می‌تواند به‌خوبی بالای دمای اتاق باشد. متأسفانه جفت‌شدگی بین مغناطیس و فروالکتریسیته در این مواد نسبتاً ضعیف است. چالشی که برای این دسته از

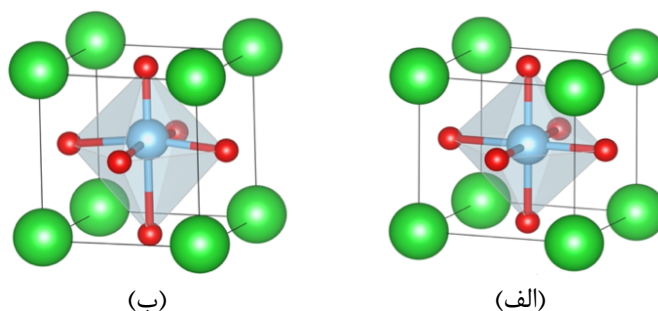
^۱ Multiferroic

^۲ Ferroelasticity

چندفرویی‌ها وجود دارد این است که سعی می‌شود تمام ویژگی‌های مثبت آن‌ها ثابت نگه داشته‌شود و هم‌زمان جفت‌شدگی ارتقا داده‌شود. همان‌طور که خواهیم دید این چالش برای چندفرویی‌های نوع ۲ برعکس است. می‌توان انواع مختلفی از زیرگونه‌های چندفرویی‌های نوع ۱ بسته به سازوکار فروالکتریسیته در آن‌ها در نظر گرفت. در ادامه چهار دسته مهم آن‌ها به اختصار توضیح داده شده‌است [۳۱].

۱-۷-۱-۱ فروالکتریسیته به دلیل ساختار پروسکایت

شناخته شده‌ترین فروالکتریک‌ها ترکیبات BaTiO_3 یا $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ با ساختار بلوری پروسکایت هستند. مواد مغناطیسی و فروالکتریک بسیاری در بین پروسکایت‌ها وجود دارد [۳۲]. اما به‌نظر می‌رسد یک طرد دو طرفه بین (پاد)فرومغناطیس و فروالکتریسیته در پروسکایت‌ها وجود دارد. درحالی‌که برای ایجاد نظم مغناطیسی به اوربیتال‌های نیمه‌پر لایه‌های d یک فلز واسطه نیاز است (d^n)، عملاً تمام پروسکایت‌های فروالکتریک شامل یون‌های عنصر واسطه با لایه d خالی هستند (d^0). فروالکتریسیته در این سیستم‌ها به دلیل جابجایی یون فلز واسطه به سمت خارج از مرکز ساختار پروسکایت است، که به دلیل تشکیل پیوندهای کوالانسی قوی بین اوربیتال‌های خالی d یون فلز واسطه و اوربیتال‌های p یک (یا سه) اکسیژن بوجود می‌آید. حضور الکترون‌های تراز d در پیکربندی d^n فلزهای واسطه مغناطیسی این فرایند را سرکوب می‌کند و باعث جلوگیری از پدیده فروالکتریسیته در پروسکایت‌های مغناطیسی می‌شود. این مورد که به آن مسئله d^0 در مقابل d^n می‌گویند یکی از اولین مطالعات نظری در شروع احیا دوباره چندفرویی‌ها بود که هنوز به‌طور کامل حل نشده‌است. یک راه‌حل ممکن در مورد این مسئله می‌تواند ساختن مخلوطی از پروسکایت‌های با یون‌های d^0 و d^n باشد (شکل ۹-۱). متأسفانه جفت‌شدگی مغناطیس و فروالکتریسیته زیر سیستم‌ها در پروسکایت‌های مخلوط نسبتاً ضعیف است.



شکل (۹-۱) (الف) ساختار پروسکایت مکعبی (پاراالکتریک) و (ب) چهارگوشی^۱ (فروالکتریک) BaTiO_3 .

۱-۷-۱-۲ فروالکتریسیته به دلیل جفت‌های تنها

^۱ Tetragonal

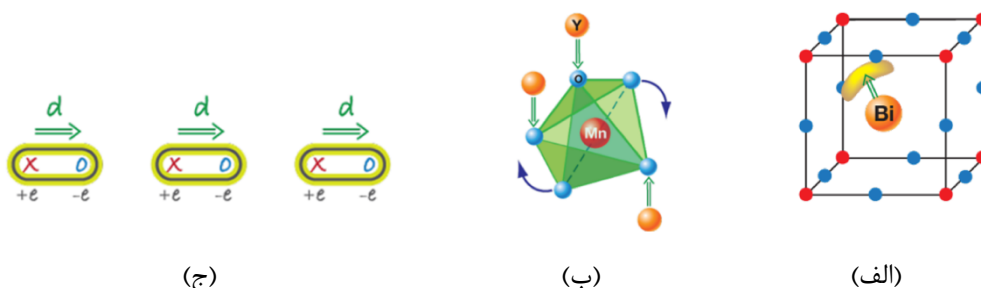
در ترکیبات BiFeO_3 و احتمالاً BiMnO_3 و PbVO_3 ، یون‌های Bi^{3+} و Pb^{2+} ، نقش اساسی در ایجاد فروالکتریسیته بازی می‌کنند [۳۱]. در این یون‌ها دو الکترون خارجی در اوربیتال $6s$ وجود دارند که در پیوندهای شیمیایی شرکت نمی‌کنند و به آن‌ها جفت‌های تنها^۱ گفته می‌شود. آن‌ها قابلیت قطبش‌پذیری زیادی دارند (وضعیت لازم برای فروالکتریسیته در توصیف کلاسیکی). منشا فروالکتریسیته در این ترکیبات را می‌توان با نظم‌یافتگی این جفت‌های تنها در یک جهت و هم‌پوشانی با تراز p اکسیژن، که باعث جابجایی یون‌ها از جایگاه خود و بوجود آمدن قطبش خودبخودی می‌شود، توضیح داد. ظاهراً این پدیده‌ای است که در بسیاری از فروالکتریک‌های شامل Pb و Bi و چندفروبی‌هایی مانند BiFeO_3 اتفاق می‌افتد (شکل ۱۰-۱ الف) [۳۱].

۳-۱-۷-۱ فروالکتریسیته هندسی

اعوجاج یا تغییر شکل در ساختار هندسی بلور می‌تواند باعث رفتار فروالکتریکی شود. به عنوان مثال فروالکتریسیته در YMnO_3 به یون Mn^{3+} مربوط نمی‌شود، بلکه به دلیل کج‌شدگی بلوک‌های سخت MnO_5 است که این کج‌شدگی به دلیل تنگ‌پکیده‌تر شدن ساختار رخ می‌دهد [۳۳]. در نتیجه یون‌های اکسیژن به یون‌های نسبتاً کوچک‌تر Y نزدیک‌تر شده و باعث ایجاد قطبش در ماده می‌شوند (شکل ۱۰-۱ ب).

۴-۱-۷-۱ فروالکتریسیته به دلیل نظم‌یافتگی بار

سازوکار دیگری که منجر به پدیده فروالکتریسیته و چندفروبی نوع ۱ می‌شود، می‌تواند نظم‌یافتگی بار^۲ باشد که اغلب در ترکیبات فلزهای واسطه، بخصوص آن‌هایی که شامل یون‌های فلزات واسطه با ظرفیت‌های گوناگون هستند، دیده می‌شود (شکل ۱۰-۱ ج) [۳۱].



شکل (۱۰-۱) طرحی ساده از چهار نوع سازوکار فروالکتریک‌شدگی (پیکان‌ها جهت قطبش را نشان می‌دهند) [۳۱].

^۱ Lone pairs

^۲ Charge ordering

۱-۷-۲ چندفرویی‌های نوع ۲

روش دیگری برای غلبه بر مسئله d^0-d^n ، ایجاد پروسکایت‌های مغناطیسی می‌باشد که در آن‌ها فروالکتریسته قویا به نظم مغناطیسی مربوط می‌شود [۶]. دسته تازه‌تری از چندفرویی‌ها وجود دارند که به چندفرویی‌های نوع ۲ مشهورند و در آن‌ها قطبش الکتریکی تنها در یک حالت نظم‌یافته مغناطیسی و به سبب نوع ویژه‌ای از نظم مغناطیسی وجود دارد. برای مثال در ترکیب $TbMnO_3$ نظم‌یافتگی مغناطیسی در دمای $T_{N1} = 41\text{ K}$ ظاهر می‌شود و در یک دمای پایین‌تر $T_{N2} = 28\text{ K}$ ساختار مغناطیسی عوض می‌شود و تنها در فاز دمای پایین است که قطبش الکتریکی غیر صفر ظاهر می‌شود [۳۴]. رفتار مشابهی در ترکیب $TbMn_2O_5$ نیز دیده می‌شود [۳۱]. اولین مطالعه روی $TbMnO_3$ نشان داد که میدان مغناطیسی می‌تواند به طور قوی قطبش الکتریکی را تحت تاثیر قرار دهد یعنی وقتی میدان مغناطیسی در یک راستای خاص اعمال می‌شود قطبش به اندازه 90° درجه می‌چرخد. در ترکیب $TbMn_2O_5$ میدان خارجی تاثیر بیش‌تری دارد؛ علامت قطبش با میدان تغییر می‌کند و تغییر میدان بین $-1/5$ و $+1/5$ تسلا منجر به نوسان مشابه در قطبش می‌شود [۳۱].

از دیدگاه سازوکار رفتار چندفرویی، می‌توان چندفرویی‌های نوع ۲ را به دو گروه تقسیم کرد: گروهی که در آن‌ها قطبش به سبب نوع ویژه‌ای از مارپیچ مغناطیسی^۱ بوجود می‌آید و گروهی که قطبش حتی برای ساختار مغناطیسی به خط‌شده^۲ هم ظاهر می‌شود [۳۱].

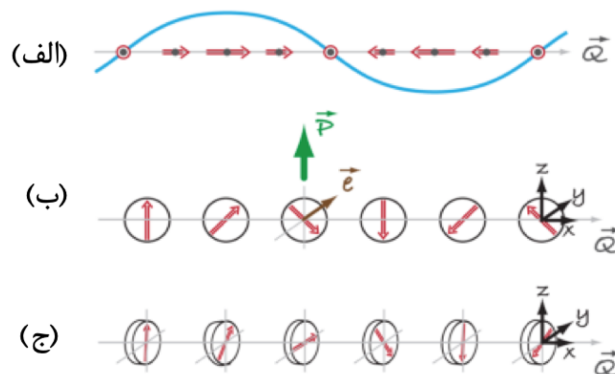
۱-۷-۲-۱ چندفرویی‌های نوع ۲ مارپیچی

بیش‌تر چندفرویی‌های نوع ۲ که تاکنون شناخته شده‌اند به این زیرگروه تعلق دارند. در این زیر گروه قطبش به همراه فاز مارپیچی مغناطیسی که معمولاً از نوع دایره‌ای شکل است ظاهر می‌شود. ترکیبات $TbMnO_3$ ، $Ni_3V_2O_6$ و $MnWO_4$ از این نوع هستند [۳۱]. ساختار مغناطیسی $TbMnO_3$ زیر دمای نیل $T_N = 41\text{ K}$ به شکل موج چگالی اسپینی^۳ است که تمام اسپین‌ها در یک راستا هستند اما اندازه و گشتاور موضعی به صورت تناوبی در فضا تغییر می‌کند (شکل ۱-۱۱ الف). این حالت باعث ایجاد قطبش الکتریکی نمی‌شود. اسپین‌های Mn زیر دمای $T_N = 28\text{ K}$ طوری منظم می‌شوند که نوک اسپین‌ها یک دایره را جاروب می‌کنند.

^۱ Magnetic spiral

^۲ Collinear

^۳ Spin density



شکل (۱-۱) انواع مختلف ساختارهای اسپینی برای چندفرویی نوع ۲ مارپیچی (الف) قطبش ندارد (ب) قطبش دارد (ج) قطبش ندارد [۳۱].

۱-۷-۲-۲ چندفرویی‌های نوع ۲ با ساختار مغناطیسی به خط شده

گروه دوم از فروالکتریک‌های با منشا مغناطیسی، گروهی هستند که در آن‌ها قطبش در ساختارهای مغناطیسی به خط شده نمایان می‌شود (حالتی که تمام گشتاورهای مغناطیسی در راستای یک محور ویژه به خط شده‌اند). در این مواد، قطبش می‌تواند به عنوان پیامدی از نیروی تبدالی نمایان شود، چون جفت‌شدگی مغناطیسی با تغییر جایگاه‌های اتمی، تغییر می‌کند [۳۱]. ساده‌ترین مثال در ترکیب $\text{Ca}_2\text{CoMnO}_6$ پیدا شده است [۳۵]. این ماده شامل زنجیره‌های یک بعدی از یون‌های متغیر Co^{2+} و Mn^{2+} می‌باشد. در دمای بالا فاصله‌ی بین یون‌ها در راستای زنجیره یکسان است و زنجیره تقارن وارونی دارد و قطبش وجود ندارد. نظم‌یافتگی مغناطیسی تقارن وارونی را می‌شکند و اسپین‌ها ساختار مغناطیسی از نوع $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ تشکیل می‌دهند. به دلیل نیروی تبدالی تغییر شکل پیوندهای فرو و پادفرو ($\uparrow\uparrow$ و $\downarrow\uparrow$) متفاوت است و به علت شکستن تقارن، ماده فروالکتریک می‌شود.

در ترکیب $\text{Ca}_2\text{CoMnO}_6$ ، نیروی تبدالی از یون‌های فلز واسط با ظرفیت‌های متفاوت بوجود می‌آید (Co^{2+} و Mn^{2+}). برای یون‌های مغناطیسی همسان اثر مشابهی می‌تواند رخ دهد، چون برهمکنش تبدالی در اکسید فلزات واسطه معمولاً از طریق اکسیژن میانی اتفاق می‌افتد و به فاصله بین یون‌های فلزی و زاویه پیوند فلز - اکسیژن - فلز بستگی دارد. در پروسکایت‌های RMnO_3 که R یک عنصر خاکی نادر کوچک است نظم مغناطیسی Mn در صفحه‌ی قاعده از نوع $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ است [۳۶]. نیروی تبدالی در این مورد می‌تواند باعث انتقال یون‌های اکسیژن به صورت عمودی به طرف پیوندهای Mn-Mn شود، که این به قطبش در راستای انتقال منجر می‌شود.

۸-۱ خواص نوری

۱-۸-۱ ثابت‌های نوری

خواص نوری جامدات موضوع مهمی در تحقیقات پایه‌ای و کاربردهای صنعتی از جمله الکترونیک نوری و سلول خورشیدی می‌باشد. این خواص در ارتباط با ساختار نواری یک ماده از طریق گذارهای درون-بین نواری^۲ توصیف می‌شوند. [۳۷]. خواص نوری جامدات ابزار مهمی را برای مطالعه ساختار نواری، ترازهای ناخالصی، اکسیژن‌ها^۳، نقص‌های موضعی^۴، ارتعاشات شبکه و برانگیختگی‌های مغناطیسی فراهم می‌کنند. در این تجربیات برخی کمیات قابل مشاهده نظیر بازتابندگی^۵، جذب^۶، عبور^۷ یا پراکندگی^۸ نور اندازه‌گیری می‌شوند. با استفاده از این اندازه‌گیری‌ها، تابع دی‌الکتریک^۹ $\epsilon(\omega)$ ، رسانندگی نوری^{۱۰} $\sigma(\omega)$ یا فرکانس‌های برانگیختگی بنیادی را به دست می‌آوریم. تابع دی‌الکتریک و رسانندگی مستقیماً به ساختار نواری جامدات مرتبط هستند [۳۸].

تابع دی‌الکتریک مختلط $\epsilon(\omega)$ برهمکنش نور فرودی با اتم‌ها را توصیف می‌کند و پاسخ خطی ماده به یک میدان الکترومغناطیس خارجی می‌باشد که گذار نوری بین اوربیتال‌های اشغال‌شده و اشغال‌نشده را به تصویر می‌کشد. تابع دی‌الکتریک گاز الکترونی به فرکانس وابسته است و نقش مهمی در تعیین خواص فیزیکی جامدات دارد. این تابع به عنوان مهم‌ترین کمیت قابل اندازه‌گیری نوری در نظر گرفته می‌شود زیرا سایر ثابت‌های نوری از آن به دست می‌آیند [۳۹].

بررسی تابع دی‌الکتریک با طیف‌سنجی نوری، ابزار قدرتمندی در تعیین رفتار نوارهای یک بلور می‌باشد. این تابع دارای دو بخش حقیقی و موهومی است [۴۰]:

$$\epsilon = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (۷-۱)$$

بخش موهومی تابع دی‌الکتریک $\epsilon_2(\omega)$ در ترکیبات با تقارن مکعبی از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{8}{2\pi\omega^2} \sum_{nn'} \int_{BZ} |P_{nn'}(k)|^2 \frac{dS_k}{\nabla\omega_{nn'}(k)} \quad (۸-۱)$$

^۱ Optical properties

^۲ Intra-inter band transition

^۳ Exciton

^۴ Localized defect

^۵ Reflectivity

^۶ Absorption

^۷ Transmission

^۸ Scattering

^۹ Dielectric function

^{۱۰} Optical conductivity

در این رابطه، $\omega_{nn'}$ اختلاف انرژی بین دو حالت، dS_k سطح انرژی با مقدار ثابت و $P_{nn'}$ المان ماتریس دوقطبی بین حالت‌های اولیه و نهایی است.

بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک از روابط کرامرز-کرونیک^۱ با رابطه (۹-۱) به دست می‌آید:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (9-1)$$

تابع دی‌الکتریک یک کمیت تانسوری است که دارای مولفه‌های x ، y و z می‌باشد. بخش‌های حقیقی و موهومی این تابع، پایه‌ای برای محاسبه سایر ثابت‌های نوری می‌باشند. ضریب شکست مختلط^۲ با رابطه (۱۰-۱) داده می‌شود [۴۰]:

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = \varepsilon^{1/2} = (\varepsilon_1 + i\varepsilon_2)^{1/2} \quad (10-1)$$

در این رابطه $n(\omega)$ و $k(\omega)$ به ترتیب بخش‌های حقیقی و موهومی ضریب شکست می‌باشند. بخش حقیقی ضریب شکست، میزان انتشار موج و بخش موهومی آن که ضریب خاموشی^۳ نامیده می‌شود، پاشندگی امواج را نشان می‌دهد و معیاری از جذب امواج الکترومغناطیسی می‌باشد. بخش‌های حقیقی و موهومی ضریب شکست با روابط زیر داده می‌شوند:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (11-1)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (12-1)$$

ضریب خاموشی معیاری از میزان جذب پرتو الکترومغناطیسی توسط ماده است. ضریب خاموشی کوچک به معنای عبور آسان امواج الکترومغناطیسی از درون محیط و ضریب خاموشی بزرگ به معنای نفوذ سخت امواج به درون محیط است. نمودار ضریب شکست بر حسب انرژی فوتون همان نمودار پاشندگی می‌باشد.

با استفاده از کمیت‌های ضریب شکست و خاموشی، بازتابندگی وابسته به فرکانس $R(\omega)$ از رابطه (۱۳-۱) محاسبه می‌شود [۴۰]:

$$R(\omega) = \left| \frac{\tilde{n}-1}{\tilde{n}+1} \right|^2 = \frac{(n(\omega)-1)^2 + k(\omega)^2}{(n(\omega)+1)^2 + k(\omega)^2} \quad (13-1)$$

^۱ Kramers-Kronig

^۲ Complex refractive index

^۳ Extinction coefficient

ضریب جذب^۱ یک ماده $\alpha(\omega)$ تعداد فوتون‌های جذب شده بر واحد طول است. در اثر جذب فوتون، الکترون‌های نوار ظرفیت برانگیخته می‌شوند و به نوار رسانش می‌روند. ضریب جذب با رابطه (۱۴-۱) به قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک مربوط می‌شود.

$$\alpha(\omega) = 2\omega k(\omega) = \sqrt{2\omega} [(\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2)^{1/2} - \epsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (14-1)$$

یک فوتون می‌تواند الکترون را از حالت اشغال شده در نوار ظرفیت به حالت اشغال نشده در نوار رسانش برانگیخته کند، به این گذار بین‌نواری، رسانندگی نوری گفته می‌شود. کمیت رسانندگی نوری^۲ نیز به‌طور مستقیم با تابع دی‌الکتریک رابطه دارد و بخش حقیقی آن با معادله (۱۵-۱) داده می‌شود [۳۹]:

$$\text{Re}[\sigma(\omega)] = \frac{\omega}{4\pi} \epsilon_2(\omega) \quad (15-1)$$

تابع اتلاف انرژی^۳ $L(\omega)$ ، کمیتی مهم برای بررسی خواص ماکروسکوپی و میکروسکوپی جامدات است. این تابع دربرگیرنده تحرک دسته جمعی الکترون‌های ظرفیت به داخل حالت‌های اشغال نشده در نوار رسانش است و با رابطه‌ی زیر داده می‌شود [۴۱]:

$$L(\omega) = \text{Im} \left[-\frac{1}{\epsilon(\omega)} \right] = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (16-1)$$

این رابطه بیان می‌کند که در بازه‌هایی از انرژی که تابع اتلاف دارای قله است، بخش‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک مقادیر بسیار کوچکی دارند [۳۷].

^۱ Absorption coefficient

^۲ Conductivity

^۳ Energy loss function

فصل دوم:

نظریه تابعی چگالی (DFT)

۲-۱ مقدمه

توصیف ویژگی‌های سیستم بس‌ذره‌ای^۱ برهم‌کنشی یکی از اهداف مهم فیزیک بوده‌است. در فیزیک محاسباتی برای مطالعه ساختار و خصوصیات اتم‌ها، مولکول‌ها و جامدات و نحوه برهم‌کنش آن‌ها با یکدیگر تلاش‌های زیادی صورت گرفته‌است. دانستن و پیش‌بینی ویژگی‌های سیستم‌های بس‌ذره و محاسبه کمیت‌های قابل اندازه‌گیری از قبیل انرژی پیوند، قطبش‌پذیری و رسانش از دانستن خود تابع موج اهمیت بیش‌تری دارد. اگر بخواهیم درباره ویژگی‌های سیستم برهم‌کنش‌گر صحبت کنیم باید توابع موج بس‌الکترون $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ را در نظر بگیریم که $\vec{r}_i$ مؤلفه‌های ذره نام و اسپین آن را مشخص می‌کند [۴۲]. بنابراین نیازمند حل معادله شرودینگر $(H\Psi = E\Psi)$ با $3N$ مولفه در فضا و N مولفه اسپین (N تعداد ذرات در سیستم است) می‌باشیم. واضح است که حل دقیق این مسئله به‌علت پیچیدگی شکل هامیلتونی عملاً امکان‌پذیر نیست و باید از یک سری تقریب‌ها برای حل آن کمک گرفت.

روش‌های زیادی برای ساده‌تر کردن معادله شرودینگر بوجود آمده‌است که یکی از این روش‌ها روش نظریه تابعی چگالی^۲ (DFT) است. امروزه DFT می‌تواند به‌عنوان ابزار قدرتمندی برای محاسبات حالت کوانتومی اتم‌ها، ملکول‌ها و جامدات به‌کار رود. در سال ۱۹۲۷، بلافاصله بعد از پیدایش کوانتوم مکانیک نسخه اولیه و تقریبی تابعی چگالی توسط توماس و فرمی^۳ ارائه شد [۴۳]. بعد از آن با استفاده از مبانی مکانیک کوانتومی هوهنبرگ، کوهن و شم^۴ نظریه تابعی چگالی حالت پایه کوانتومی را گسترش دادند که درهای گسترده‌ای را به روی کاربردهای سیستم‌های فیزیکی واقعی گشود [۴۴ و ۴۵]. از آن زمان تاکنون، نظریه تابعی چگالی پیشرفت زیادی کرده و به یکی از مهم‌ترین ابزارها در فیزیک نظری تبدیل شده‌است.

در این فصل به مرور مختصری بر نظریه تابعی چگالی و کد محاسباتی سیستم^۵ که در این تحقیق از آن استفاده شده‌است، پرداخته‌ایم. کد سیستم کاربردی از نظریه تابعی چگالی است که می‌تواند برای انجام محاسبات جهت بررسی مشخصه‌های سیستم‌های شامل تعداد زیادی از اتم‌ها به‌کار گرفته‌شود.

۲-۲ سیستم‌های بس‌ذره‌ای

فیزیک حالت جامد، جامدات را به‌صورت ترکیبی از بارهای مثبت (هسته‌ها) و بارهای منفی (الکترون‌ها) توصیف می‌کند. هامیلتونی این سیستم به شکل زیر است [۴۶]:

^۱ Many Particle System

^۲ Density Functional Theory

^۳ Thomas-Fermi

^۴ Hohenberg-Kohn-Sham

^۵ SIESTA

$$H = \sum_n \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) \nabla_{r_n}^2 + \sum_n \left(-\frac{\hbar^2}{2m_n} \right) \nabla_{R_n}^2 + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{e^2}{|r_n - r_m|} + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|R_n - R_m|} - \sum_{nm} \frac{Z_m e^2}{|r_n - R_m|} \quad (2-1)$$

در این رابطه m_n ، Z_n و R_n به ترتیب جرم، عدد اتمی و موقعیت اتم n ام را در جامد نمایش می‌دهند. موقعیت الکترون n ام با r_n و r_m و جرم یک الکترون تنها با m_e نشان داده شده است. این هامیلتونی شامل پنج جمله است که این جملات به ترتیب انرژی جنبشی الکترون‌ها و هسته‌ها، برهم‌کنش الکترون-الکترون، برهم‌کنش هسته-هسته و برهم‌کنش الکترون-هسته را توصیف می‌کنند.

حل این معادله به دو علت تقریباً غیرممکن است، اول این که تعداد ذرات سیستم زیاد است و دوم این که تابع موج به خاطر همبستگی کولنی به آسانی نمی‌تواند به مجموعه‌ای از معادلات غیروابسته تجزیه شود. بنابراین ضروری است که تقریب‌هایی برای ساده‌تر شدن حل معادله مورد استفاده قرار بگیرند [۴۷].

۲-۳ تقریب بورن - اپنهاইمر

از آنجایی که جرم الکترون در مقایسه با جرم پروتون در حدود ۱ به ۱۸۳۶ است، حرکت هسته‌ها به‌طور معمول خیلی آرام‌تر و کندتر از حرکت الکترون‌ها می‌باشد. بنابراین می‌توان از حرکت یون‌ها چشم‌پوشی کرد. این تقریب به تقریب بورن - اپنهاইمر^۱ معروف است. همچنین با توجه به اثر استتار^۲ الکترونی که باعث می‌شود هسته‌ها بار یکدیگر را بسیار کم احساس کنند، می‌توان تمامی جملات شامل برهم‌کنش هسته‌ها را یک عدد ثابت در نظر گرفت. این تقریب به ساده‌سازی سیستم کمک زیادی می‌کند و می‌توان سیستم را فقط به صورت N الکترون برهم‌کنش‌کننده که در پتانسیل هسته (پتانسیل خارجی) در حرکت هستند در نظر گرفت. به عبارتی دیگر سیستم بس‌ذره‌ای را به صورت سیستم بس‌الکترونی در نظر می‌گیریم. در این صورت ویژگی‌های سیستم با حل معادله شرودینگر به دست می‌آید [۴۸]:

$$H = T_e + U_{e-e} + V_{e-nuc} \quad (2-2)$$

اولین جمله معادله ۲-۲ انرژی جنبشی همه الکترون‌ها را نمایش می‌دهد که با رابطه زیر توصیف می‌شود:

$$T_e = \sum_n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_n^2 \quad (2-3)$$

برهم‌کنش الکترون-الکترون با جمله دوم معادله بیان می‌شود:

^۱ Born Openheimer Approximation

^۲ Screening

$$U_{e-e} = \sum_{n,m,n \neq m} \frac{1}{2} \frac{e^2}{|r_n - r_m|} \quad (4-2)$$

در این رابطه U_{e-e} مجموع تمام پتانسیل‌های موثر روی الکترون واقع در موقعیت r_n است که از طرف سایر الکترون‌های واقع در موقعیت r_m وارد می‌شود.

جمله سوم رابطه ۲-۲ برهم‌کنش بین الکترون‌ها و هسته‌ها را توصیف می‌کند:

$$V_{e-nuc} = \sum_N \sum_n v_{nuc} (r_n - R_N) \quad (5-2)$$

در این رابطه، V_{e-nuc} برهم‌کنش بین الکترون‌ها و هسته‌ها می‌باشد که به موقعیت الکترون‌ها (r_n) و هسته‌ها (R_N) وابسته است [۴۹].

۲-۴ تقریب هارتری-فوک - اسلیتر^۱

در سیستم‌های بس‌الکترونی، الکترون‌ها با یکدیگر برهم‌کنش دارند و در نتیجه برای حل معادله شرودینگر مربوط به الکترون‌ها باید سیستمی شامل 10^{23} معادله مختلف به صورت هم‌زمان حل شود که مسلماً چنین محاسباتی پیچیده است. هارتری مسئله را به این صورت ساده‌سازی کرد که تابع موج بس‌الکترونی را با تقریب به صورت حاصل ضرب توابع موج تک الکترونی نوشت [۵۰]:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_n(r_n) \quad (6-2)$$

با استفاده از روش هارتری، معادلات هامیلتونی برای سیستم بس‌الکترونی به دست می‌آیند. هارتری دو نکته اساسی را در تقریب خود در نظر نگرفته بود:

اولاً: طبق اصل طرد پاولی بیش از دو الکترون نمی‌توانند در حالت اوربیتالی یکسان قرار بگیرند و به عبارت دیگر هر الکترون در اطراف خود یک حصار ایجاد می‌کند که نمی‌گذارد الکترون‌های دیگر با اسپین موافق به آن ناحیه نفوذ کنند. بنابراین قسمتی از انرژی که انرژی تبادل نام دارد در محاسبات در نظر گرفته نمی‌شود.

ثانیاً: الکترون‌ها از نظر فیزیکی تمیزناپذیرند و در نتیجه تابع موج $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ نسبت به تغییر هر دو مجموعه (r_i, r_j) باید پادمتقارن باشد در حالی که تابع موج مطرح شده توسط هارتری متقارن بود. این ایرادها بعداً توسط فوک و اسلیتر اصلاح شد [۵۰]. در این تقریب اصل طرد پاولی و اسپین الکترون‌ها در نظر گرفته می‌شود و در نتیجه تابع موج سیستم تابعی از مکان الکترون‌ها r_i و اسپین آن‌ها s_j می‌باشد.

^۱ Hartree-Fock-Slater Approximation

$$\Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_n, s_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1, s_1) & \Psi_1(r_1, s_2) & \dots & \Psi_1(r_1, s_n) \\ \Psi_2(r_2, s_1) & \Psi_2(r_2, s_2) & \dots & \Psi_2(r_2, s_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(r_n, s_1) & \Psi_n(r_n, s_2) & \dots & \Psi_n(r_n, s_n) \end{vmatrix} \quad (7-2)$$

هنگامی که تابع موج الکترونی در معادله شرودینگر جایگزین شود، معادلات هارتری فوک به دست می آیند:

$$H\psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (8-2)$$

معادله هارتری فوک کاملاً شبیه معادله هارتری است با این تفاوت که در آن آثار تبدالی در نظر گرفته شده است. معادلات هارتری فوک الکترون‌های غیربرهم‌کنشی را تحت تأثیر یک پتانسیل میانگین که شامل پتانسیل کولنی و پتانسیل تبدالی غیر موضعی است توصیف می‌کنند.

تقریب‌ها و روش‌های بهتری برای حل این معادله و یافتن Ψ و ϵ_i نیز وجود دارد که یکی از این روش‌های موفق نظریه تابعی چگالی (DFT) است.

۲-۵ نظریه تابعی چگالی

جوابی که از معادله هارتری فوک به دست می‌آید دو مشکل اساسی دارد. اول این که نسبت به انرژی واقعی، مقدار واقعی را دارا نیست زیرا آثار همبستگی الکترون‌ها را در نظر نمی‌گیرد و دوم این که تابع موج دستگاه شامل $4N$ متغیر است. بنابراین ابعاد ماتریس بسیار زیاد است و حجم و زمان محاسبات زیاد می‌شود. همچنین حل دقیق آن نیازمند توصیف دقیق تغییرات توابع موج است.

در سال ۱۹۶۴ هوهنبرگ و کوهن دو نظریه ارائه دادند که بر اساس آن‌ها برای محاسبه انرژی کل نیازی به دانستن توابع موج سه بعدی نیست و داشتن چگالی احتمال ذرات کافی است. بنابراین به جای کار کردن با تابع موج $4N$ متغیره می‌توان با چگالی دستگاه $n(r)$ که فقط شامل سه متغیر است کار کرد. این جایگزینی منجر به یک روش قابل اطمینان در محاسبات کوانتومی حالت پایه شد که به روش نظریه تابعی چگالی موسوم است [۵۰].

۲-۵-۱ قضایای هوهنبرگ – کوهن

بر اساس این قضایا خواص و انرژی حالت پایه یک دستگاه متشکل از ذرات برهم‌کنشی را می‌توان به صورت یک تابعی منحصر به فرد از چگالی الکترونی حالت پایه نوشت.

هامیلتونی دستگاه N الکترونی که تحت تأثیر پتانسیل کولنی هسته‌های اتمی قرار دارد را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (۹-۲)$$

که در آن $\hat{T}$ ، $\hat{V}_{ee}$ و $\hat{V}_{ext}$ به ترتیب عملگرهای انرژی جنبشی، برهم‌کنش الکترون-الکترون و برهم‌کنش الکترون با پتانسیل خارجی (الکترون-هسته) می‌باشند:

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \\ \hat{V}_{ee} &= \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ \hat{V}_{ext} &= \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \end{aligned} \quad (۱۰-۲)$$

قضیه اول هوهنبرگ-کوهن بیان می‌کند انرژی حالت پایه سیستم بس‌الکترونی در حضور پتانسیل خارجی تابعی منحصر به فرد از چگالی الکترونی $n(r)$ است. به عبارت دیگر چگالی الکترونی، پتانسیل الکترونی را مشخص می‌کند و بنابراین چگالی الکترونی می‌تواند به طور یکتایی عملگر هامیلتونی را مشخص کند. تابعی انرژی را می‌توان به صورت زیر نوشت [۵۱]:

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int dr V_{ext}(r) n(r) = F_{HK}[n] + \int dr V_{ext}(r) n(r) \quad (۱۱-۲)$$

که در آن F_{HK} مجموع انرژی جنبشی و انرژی دافعه الکترون-الکترون در حالت پایه است که مستقل از پتانسیل خارجی می‌باشد. قضیه دوم هوهنبرگ-کوهن که در اصل یک قضیه وردشی است، بیان می‌کند که اگر پتانسیل خارجی معلوم باشد در این صورت با قید ثابت بودن تعداد الکترون‌ها می‌توان یک چگالی حالت پایه یافت که تابعی انرژی کل $F_{HK}[n]$ را کمینه کند [۵۱].

۲-۵-۲ معادلات کوهن-شم

در نظریه‌های مطرح شده توسط هوهنبرگ-کوهن، روش محاسبه انرژی حالت پایه با استفاده از چگالی الکترونی مشخص نمی‌شود. آن‌ها روش یافتن چگالی الکترونی را بدون تعیین تابع موج سیستم، معین نکرده‌اند. در سال ۱۹۶۵، کوهن و شم جایگزینی برای مسئله بس‌ذره‌ای اصلی با یک مسئله ذره-مستقل کمکی که در آن همه

برهم کنش های بین الکترون ها در یک عبارت همبستگی-تبادلی دسته بندی شدند، ارائه دادند. به بیان ساده تر سیستم برهم کنش گر با یک سیستم غیربرهم کنش گر تحت تاثیر پتانسیلی موثر جایگزین شد. هامیلتونی کمی سیستم ذره مستقل به صورت زیر است [۵۱]:

$$H_s = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s \quad (۱۲-۲)$$

که در آن V_s پتانسیل موثر بر الکترون می باشد و چگالی الکترونی به صورت زیر است:

$$n(r) = \sum_1^N |\psi_i(r)|^2 \quad (۱۳-۲)$$

در این رابطه، $\psi_i(r)$ تابع موج الکترون i ام می باشد. بنابراین عبارت هوهنبرگ-کوهن برای تابعی انرژی حالت پایه در روش کوهن-شم به صورت زیر بازنویسی می شود [۵۱]:

$$E_{KS}[n(r)] = T_s[n(r)] + E_{Hartree}[n] + \int dr V_{ext}(r) n(r) + E_{xc}[n(r)] \quad (۱۴-۲)$$

همه اثرات بس ذره ای تبادلی و همبستگی در انرژی تبادلی-همبستگی^۱ $E_{xc}[n(r)]$ جای گرفته است. در ادامه می توان مسئله ذره-مستقل کوهن-شم را به وسیله کمینه کردن معادله (۱۴-۲) نسبت به چگالی $n(r)$ حل کرد:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \psi_i^*(r)} = 0 \quad (۱۵-۲)$$

با در نظر گرفتن شرط تعامد و با استفاده از ضرایب نامعین لاگرانژ می توان معادلات شرودینگر گونه کوهن-شم را به دست آورد:

$$(H_{KS} - \epsilon_i) \psi_i^*(r) = 0 \quad (۱۶-۲)$$

که در آن ϵ_i ویژه مقادیر انرژی های کوهن-شم و H_{KS} هامیلتونی موثر می باشد:

$$H_{KS}(r) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (۱۷-۲)$$

جمله آخر در معادله (۱۷-۲) پتانسیل کوهن-شم است و به صورت زیر تعریف می شود:

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \quad (۲-۱۸)$$

$$V_{KS}(r) = V_{ext}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{xc}(r)$$

^۱ Exchange-Correlation Energy

روابط (۱۶-۲) و (۱۸-۲) معادلات کوهن-شم هستند که به روش خودسازگار قابل حل می‌باشند [۵۱].

۲-۵-۳ تقریب‌های تابعی تبادلی-همبستگی

رویکرد کوهن-شم نشان داد که چطور مسئله بس‌ذره‌ای را به یک مسئله تک الکترونی موثر تبدیل کنیم. البته نیاز است که تابعی تبادلی-همبستگی $E_{xc}[n(r)]$ مشخص شود. متأسفانه، شکل دقیق تابعی تبادلی-همبستگی به سادگی شناخته شده نیست؛ بنابراین باید از تقریب استفاده کرد.

۲-۵-۳-۱ تقریب چگالی موضعی (LDA)

ساده‌ترین تقریب، تقریب چگالی موضعی^۱ (LDA) است. این تقریب، یک تقریب ساده و موفق جهت یافتن انرژی تبادلی-همبستگی است و توسط کوهن-شم در سال ۱۹۶۵ بیان شد. در این تقریب برای محاسبه انرژی تبادلی-همبستگی از رابطه گازهای همگن به صورت موضعی استفاده می‌شود. تابعی تبادلی-همبستگی در این تقریب با رابطه (۱۹-۲) داده می‌شود [۵۲]:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}(n(r)) dr \quad (19-2)$$

در این رابطه، $\varepsilon_{xc}(n(r))$ انرژی تبادلی-همبستگی هر ذره از گاز الکترونی همگن با چگالی الکترونی $n(r)$ می‌باشد. هرگاه چگالی الکترونی تفاوت زیادی با چگالی دستگاه همگن نداشته باشد و تغییرات چگالی کند باشد می‌توان از این تقریب استفاده نمود. به طور خلاصه در این تقریب انرژی تبادلی-همبستگی یک الکترون در نقطه r را به طور موضعی با انرژی تبادلی-همبستگی یک الکترون در یک گاز فرمی یکنواخت که دارای همان چگالی است مساوی قرار می‌دهند. از آنجا که پتانسیل تبادلی-همبستگی مشتق انرژی تبادلی-همبستگی است و این انرژی تابع چگالی الکترونی می‌باشد، می‌توان نتیجه گرفت که پتانسیل تبادلی-همبستگی نیز به چگالی الکترونی وابسته است [۵۱].

اگر در تقریب تابعی تبادلی-همبستگی، اسپین الکترون‌ها در نظر گرفته شود، تقریب چگالی الکترونی موضعی (LDA) به تقریب چگالی اسپینی موضعی^۲ (LSDA) تبدیل می‌شود. در این تقریب، تابعی تبادلی-همبستگی با تعریف چگالی اسپینی به صورت $n(r) = n_{\uparrow}(r) + n_{\downarrow}(r)$ به دست می‌آید و تابعی تبادلی-همبستگی جدید برای مواد مغناطیسی به صورت زیر تعریف می‌شود [۵۳]:

^۱ Local Density Approximation

^۲ Local Spin Density Approximation

$$E_{xc}^{LSDA}[n] = \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc}(n_{\uparrow}(r), n_{\downarrow}(r)) \quad (2-20)$$

تقریب LDA و تعمیم یافته آن LSDA، در صورت تغییر سریع چگالی الکترونی تقریب‌های مناسبی نیستند و بهتر است از تقریب دیگری استفاده شود.

۲-۳-۵-۲ تقریب شیب تعمیم یافته (GGA)

یکی دیگر از تقریب‌ها برای محاسبه تابع انرژی تبادلی-همبستگی تقریب شیب تعمیم یافته^۱ (GGA) است. این تقریب از تقریب LDA دقیق‌تر می‌باشد. انرژی تبادلی-همبستگی در بسیاری از حالت‌ها ممکن است علاوه بر چگالی موضعی در ناحیه مربوطه به چگالی در ناحیه مجاور نیز بستگی داشته باشد. به همین دلیل در تقریب GGA وابستگی تابع تبادلی-همبستگی به شیب چگالی نیز منظور می‌شود. به دلایل زیر می‌توان تقریب GGA را دقیق‌تر از تقریب LDA دانست [۵۴]:

الف) در تقریب LDA انرژی تبادلی-همبستگی به صورت یکتایی تعریف می‌شود و تغییرات چگالی در نظر گرفته نمی‌شود ولی در تقریب GGA به دلیل این که شیب چگالی نیز در محاسبات وارد می‌شود از آزادی بیش‌تری برای محاسبه انرژی تبادلی-همبستگی می‌توان بهره برد.

ب) در تقریب GGA از پارامترهای تجربی زیادی برای اتم‌ها و ملکول‌ها استفاده می‌شود که این به دقیق‌تر شدن شکل تابع انرژی تبادلی-همبستگی منجر می‌شود.

تابعی تبادلی-همبستگی در تقریب GGA با رابطه (۲-۲۱) تعریف می‌شود [۵۲]:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc}(n(r), \nabla n(r)) \quad (2-21)$$

تلاش‌های زیادی برای پیدا کردن تابعی‌های مناسب از این تقریب توسط پردو^۲ و همکارانش انجام گرفته است. یکی از پر کاربردترین آن‌ها تابعی پردو-بورگ-ارنزهوف^۳ (PBE) می‌باشد که به عنوان انتگرالی روی چگالی تبادلی تعریف می‌شود [۵۳]:

$$E_x^{PBE} = \int d^3r n(r) \varepsilon_x^{PBE}(n(r), s(r)) \quad (2-22)$$

در این رابطه $s = |\nabla|/(2k_{Fn})$ ، شیب کاهش یافته است که در آن $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ می‌باشد. در محاسبات پژوهش پیش‌رو از تقریب GGA-PBE استفاده شده است.

^۱ Generalized Gradient Approximation

^۲ Perdew

^۳ Perdew-Burke-Ernzerhof

با وجود آن که در تقریب GGA، اثر شیب چگالی الکترونی نیز در نظر گرفته می‌شود ولی باز هم این تقریب مانند تقریب LDA، به خواص چگالی الکترونی در نقطه $\vec{r}$ بستگی دارد. به همین دلیل، این دو تقریب به طور معمول در مواردی که الکترون‌ها جایگزیده هستند و خواص برهم‌کنشی زیادی از خود نشان می‌دهند، از دقت کافی برخوردار نیستند. در چنین شرایطی، الکترون‌ها به دو دسته جایگزیده و غیرجایگزیده تقسیم می‌شوند. الکترون‌های جایگزیده در اوربیتال‌های درونی تر d و f قرار دارند و الکترون‌های غیرجایگزیده در اوربیتال‌های s و p هستند. برای الکترون‌های غیرجایگزیده، همان تقریب‌های قبل به کار می‌روند، در حالی که برای الکترون‌های جایگزیده از روش DFT+U استفاده می‌شود [۵۵].

روش DFT+U که برگرفته از مدل هابارد می‌باشد، برای بهبود توصیف سیستم‌های با همبستگی قوی به کار می‌رود. تصحیح U با یک جمله اضافی هابارد به تابعی‌های LDA و GGA اضافه می‌شود و نقش اساسی آن تصحیح رفتار برهم‌کنش الکترون‌های جایگزیده است. بنابراین، انرژی کل سیستم (E_{DFT+U})، به صورت مجموع تابعی LDA برای همه ترازها و تابعی هابارد برای ترازهای قویا همبسته می‌باشد [۵۶]:

$$E_{LDA+U}(n(r)) = E_{LDA}(n(r)) + E_{Hub}(n_{mm}^{I\sigma}) - E_{dc}(n^{I\sigma}) \quad (2-23)$$

در این رابطه، E_{Hub} جمله‌ای است که برهم‌کنش الکترون-الکترون مدل هابارد را در بر می‌گیرد. به دلیل جمله اضافه شده هابارد، یک خطای شمارش مضاعف^۱ برای ترازهای همبسته وجود دارد. بنابراین، جمله E_{dc} باید از تابعی کل کم شود.

۲-۵-۴ روش‌های حل معادلات کوهن - شم

برای حل خود سازگار معادله کوهن - شم از روش‌های تقریبی استفاده می‌شود. راه‌های بسیاری برای حل مسئله تک ذره‌ای وجود دارد که بسته به انتخاب توابع پایه‌ای که برای بسط تابع موج به کار گرفته می‌شوند متفاوت است. مشهورترین این روش‌ها عبارتند از:

- روش پایه‌های غیرجایگزیده امواج تخت (pw)؛ کدهای محاسباتی نظیر وسپ^۲ و کوانتوم اسپرسو^۳ بر این مبنا می‌باشند.
- روش پایه‌های جایگزیده مانند روش ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی (LCAO)^۴؛ نظیر کد سیستا.

^۱ Double counting

^۲ VASP

^۳ Quantum ESPRESSO

^۴ Linear Combination of Atomic Orbital

• روش اوربیتال‌های مافین‌تین خطی^۱ (LMTO) که در آن با در نظر گرفتن کره‌های اتمی فرضی (کره‌های مافین-تین) و شعاع مافین-تین و انتخاب اوربیتال‌های اتمی به‌عنوان پایه درون کره‌ها و امواج تخت خارج کره‌ها به حل مسئله می‌پردازد. این روش تلفیقی از دو روش اول است که از دو نوع پایه استفاده می‌کند. کد محاسباتی Wien۲k بر این روش استوار است.

۲-۵-۵ روش شبه‌پتانسیل

به‌دلیل نقش بارز شبه‌پتانسیل‌ها در بررسی خواص بلورها، ارائه روش‌های جدید تولید و بهینه‌سازی آن‌ها همواره مورد توجه بوده‌اند. در این بخش مفاهیم اساسی شبه‌پتانسیل و خصوصیات آن‌ها را به‌صورت مختصر توضیح می‌دهیم.

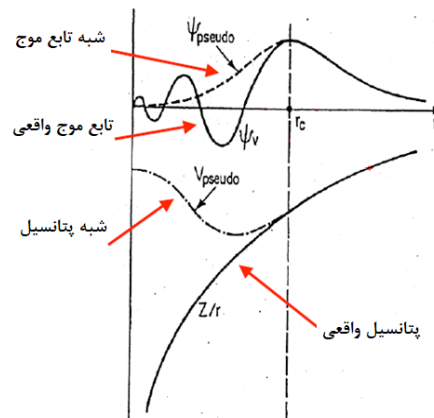
روش شبه‌پتانسیل امواج تخت یکی از روش‌هایی است که به‌طور گسترده‌ای برای محاسبه ویژگی‌های حالت پایه سیستم‌های گسترده در چارچوب نظریه تابعی چگالی به‌کار می‌رود. ایده اصلی در شبه‌پتانسیل، جایگزینی یک مسئله با مسئله‌ای دیگر است. کاربرد اولیه در ساختار الکترونی، جایگزینی پتانسیل قوی کولنی هسته و تأثیرات بستگی قوی الکترون‌های مغزی با یک پتانسیل موثر یونی است که روی الکترون‌های ظرفیت عمل می‌کند. حالت‌های مغزی دارای انرژی قیدی بیش‌تری می‌باشند و سهم الکترون‌های مغزی در پیوند شیمیایی قابل چشم‌پوشی است و می‌توان سیستم را که شامل الکترون‌های ظرفیت و الکترون‌های مغزی و هسته است با سیستم الکترون‌های ظرفیت و یک یون جایگزین کرد، که آن یون شامل الکترون‌های مغزی و هسته می‌باشد. این بدان معنا است که پتانسیل در محل الکترون‌های ظرفیت نسبت به حالت قبل کاهش یافته که آن را شبه پتانسیل می‌گویند. در واقع پتانسیل قوی ناشی از بار مثبت هسته را با یک شبه‌پتانسیل که ضعیف‌تر است جایگزین کرده و معادله شرودینگر را با توجه به این شبه پتانسیل حل می‌کنند. توابع موج به‌دست آمده از این معادله را شبه‌تابع موج می‌گویند (شکل ۲-۱) [۵۷].

در محاسبات اتمی شبه‌پتانسیل تولید می‌شود و سپس می‌توان از آن برای محاسبه ویژگی‌های الکترون‌های ظرفیت در مولکول‌ها یا جامدات استفاده کرد زیرا حالت مغزی معمولاً بدون تغییر می‌ماند. سادگی امواج تخت منجر به روش‌های عددی کارآمدی برای حل معادلات کوهن – شم می‌شود و بسیاری از ایده‌ها بر مبنای موج تخت راست هنجار^۲ (OPW) است که مسئله ویژه مقداری را به شکل عبارتی مربوط به یک بخش هموار توابع ظرفیت و توابع مغزی حل می‌کند. این روش از روش پیشرفته محاسبه انرژی کل با استفاده از امواج تخت

^۱ Linear Muffin – Tin Orbital

^۲ Orthogonalized Plane Wave

افزوده شده^۱ (PAW) به دست آمده است. در روش PAW از شبه پتانسیل ها استفاده می شود اما تمام ویژه توابع مغزی کل حفظ می شوند [۵۷].



شکل ۱-۲ شبه پتانسیل ها طوری ایجاد شده اند که شبه تابع موج ها در ناحیه مغزه ($r < r_c$) بدون گره باشند و برای ($r > r_c$) تابع موج همه الکترون ها یکسان باشند [۵۸].

۲-۶ معرفی کد محاسباتی سیستا

سیستا (SIESTA) یک روش محاسباتی و یک کد کامپیوتری است که مسائل مربوط به نظریه تابعی چگالی را با استفاده از بسط تابع موج کوهن-شم بر مبنای ترکیب خطی اوربیتال های جایگزیده اتمی (LCAO) به عنوان پایه و تقریب شبه پتانسیل برای توصیف الکترون های مغزی و هسته حل می کند. یکی از مشخصه های مهم سیستا این است که از روش چگالی تابعی خودسازگار کوهن-شم در تقریب های چگالی جایگزیده و یا شیب گرادیان استفاده می کند. این کد محاسباتی روشی کارآمد برای انجام محاسبات ساختار الکترونی و شبیه سازی های دینامیک ملکولی ملکول ها و جامدات می باشد. کارایی سیستا به دلیل استفاده از مجموعه توابع پایه بسیار جایگزیده و الگوریتم های خطی سازی بهینه می باشد که می توانند به سیستم های مناسب اعمال شوند [۵۹].

۲-۶-۱ مجموعه پایه جایگزیده اوربیتال های اتمی

برای حل دقیق معادله شرودینگر سیستم های غیربرهم کنشی (کوهن-شم) اساسی ترین گام انتخاب پایه های مناسب جهت بسط تابع موج می باشد. هرچه توابع پایه با رفتار واقعی الکترون ها سازگاری بیشتری داشته

^۱ Projector Augmented Wave

باشند نتایج محاسبات دقیق تر خواهند بود. در کد سیستا برای حل معادله تک ذره‌ای کوهن-شم از روش ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی جایگزیده به‌عنوان مجموعه پایه به‌منظور بسط تابع موج استفاده می‌شود. این اوربیتال‌های اتمی به‌صورت ترکیبی از یک تابع شعاعی و یک هماهنگ کروی نوشته می‌شوند:

$$\phi_{lmn}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (19-2)$$

در این رابطه $Y_{l,m}$ یک هماهنگ کروی حقیقی برای تکرانه زاویه‌ای اوربیتالی l و عدد کوانتومی مغناطیسی m ؛ و $R_{n,l}$ یک تابع شعاعی برای اوربیتال n می‌باشد. تابع شعاعی فراتر از یک شعاع خاص r_c صفر می‌شود یعنی (r_c) $R_{n,l} = 0$ ؛ به‌همین دلیل شرط محدود بودن بسط توابع لحاظ می‌شود. تعداد پایه‌ها را می‌توان بر مبنای زتای (ξ) چندگانه بسط داد که می‌توان برای هر m و l تعداد اختیاری از توابع شعاعی بدون گره استفاده کرد که اوربیتال‌های زتای ξ مرتبه بالاتر گفته می‌شوند [۵۹].

۲-۱-۶-۱ اوربیتال‌های زتای یگانه (SZ)

اوربیتال‌های زتای یگانه^۱ (SZ)، آرایش الکترون‌های لایه ظرفیت را پوشش می‌دهند که شامل پوسته‌های باز و در بعضی مواقع پوسته‌های بسته با انرژی بالا مانند لایه d در عناصر واسطه می‌باشد. این توابع پایه توسط حل معادله شعاعی شرودینگر برای اتم، با پتانسیل محدودکننده^۲ به‌دست می‌آید. پتانسیل محدودکننده توسط پارامترهایی نظیر V_0 ، r_{inn} و r_c تعریف می‌شود که V_0 میزان نرمی^۳ پتانسیل محدودکننده و r_{inn} شعاع داخلی است که پتانسیل محدودکننده نرم آغاز می‌شود. پارامتر r_c به‌عنوان موقعیت اولین گره تابع موج با انرژی $E_{nl} + \Delta E_{nl}$ در نظر گرفته شده است که E_{nl} انرژی مربوط به شبه ویژه‌حالت اتمی^۴ و ΔE_{nl} انرژی برانگیختگی اوربیتال شبه‌اتمی به‌دلیل محدودیت آن در یک بازه محدود می‌باشد [۶۰].

۲-۱-۶-۲ اوربیتال‌های زتای دوگانه (DZ)

^۱ Single Zeta

^۲ Confinement potential

^۳ Softness

^۴ Pseudo-atomic Eigen state

اوربیتال‌های زتای دوگانه^۱ (DZ) به دلیل شکافت مجموعه پایه گوسین^۲ ساخته می‌شوند. اوربیتال شکافت توسط ساختن یک پایه اوربیتالی تحلیلی^۳ که به آرامی در شعاع شکافت r_{split} اوربیتال زتای اولیه را منطبق می‌کند به دست می‌آید. شکل تابع استفاده شده برای اوربیتال شکافت به صورت زیر می‌باشد:

$$R_l^{2\xi}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & r < r_l^{split} \\ R_l^{1\xi} & r \geq r_l^{split} \end{cases} \quad (2-20)$$

ثابت‌های a_l و b_l با استفاده از پیوستگی توابع موج و مشتقات آن‌ها در r_l^{split} تعیین می‌شوند.

تابع شعاعی دومین زتا یعنی $R_l^{2\xi}(r)$ در $r \geq r_l^{split}$ دنباله‌ای مشابه اولین زتا دارد. شعاع شکافت r_l^{split} توسط پارامتر نرم شکافت^۴ تعیین می‌شود. مقدار معتبر این پارامتر در بازه بین ۰ تا ۱ قرار دارد (به غیر از شامل شدن خود ۰ و ۱). r_c شعاع محدود کننده اوربیتال زتای اولی و r_m شعاع محدود کننده اوربیتال زتای دومی می‌باشد. مقدار r_c توسط انرژی برانگیختگی و مقدار r_m توسط پارامتر Split-Norm کنترل و تعیین می‌شود [۶۰].

۲-۶-۱-۳ اوربیتال‌های قطبیده

اوربیتال‌های قطبیده دارای تکانه زاویه‌ای بیش‌تری نسبت به اوربیتال‌های ظرفیت می‌باشند. این دسته از اوربیتال‌ها با اختلال اوربیتال‌های زتای یگانه توسط میدان الکتریکی تولید می‌شوند و $l+1$ مولفه اوربیتال اختلالی از آن حاصل می‌شود. اوربیتال‌های قطبیده به این صورت هستند که اوربیتال‌های p می‌توانند برای قطبیده کردن اوربیتال‌های s و اوربیتال‌های d برای قطبیده کردن اوربیتال‌های p مورد استفاده قرار گیرند. برای محاسبه تابع پایه، قطبش یک اوربیتال واقعی به دلیل میدان الکتریکی اتم‌های همسایه در نظر گرفته می‌شود. این نوع تابع پایه زتای دوگانه قطبیده^۵ (DZP) نامیده می‌شود که تمام محاسبات این پژوهش با استفاده از این پایه انجام شده است [۶۰].

^۱ Double Zeta

^۲ Gaussian

^۳ Analytical orbital

^۴ Split norm parameter

^۵ Double Zeta Polarized

فصل سوم:

مروری بر مطالعات انجام شده روی پروسکایت‌های دوگانه

$(A_2BB'O_6)$

۳-۱ مقدمه

همان‌طور که در فصل اول اشاره شد، پروسکایت‌های دوگانه به دلیل تنوع در ساختار، ترکیب شیمیایی و مشخصه‌های فیزیکی در تحقیقات تجربی و نظری بسیاری مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. از خواص مهمی که اخیراً در ساختارهای پروسکایت دوگانه بسیار مورد توجه و بررسی قرار گرفته‌اند خاصیت نیم‌فلزی و همچنین خاصیت چندفرویی می‌باشند. در این فصل به مروری بر مطالعات انجام شده روی ترکیبات پروسکایت دوگانه با ویژگی‌های نیم‌فلزی و چندفرویی می‌پردازیم.

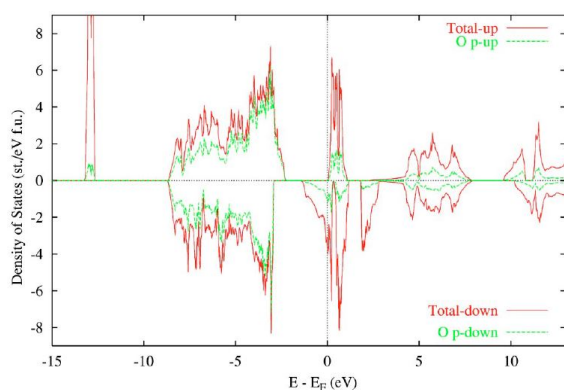
۳-۲ مطالعات انجام شده روی پروسکایت‌های دوگانه با خاصیت نیم‌فلزی

علاقه به پروسکایت‌های دوگانه با کشف مقاومت مغناطیسی دمای اتاق در ترکیب $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ آغاز شد که یک ماده نیم‌فلزی است [۲۰]. همان‌طور که در فصل اول اشاره شد، مشخصه مواد نیم‌فلزی وجود هم‌زمان رفتار فلزی در یک کانال اسپینی و رفتار عایق در کانال اسپینی دیگر است. این مواد دارای پتانسیل کاربردی زیادی می‌باشند. بنابراین تحقیق و مطالعه روی ترکیبات نیم‌فلزی به موضوع بسیار جذابی تبدیل شده‌است که در اینجا به مرور برخی از این تحقیقات می‌پردازیم.

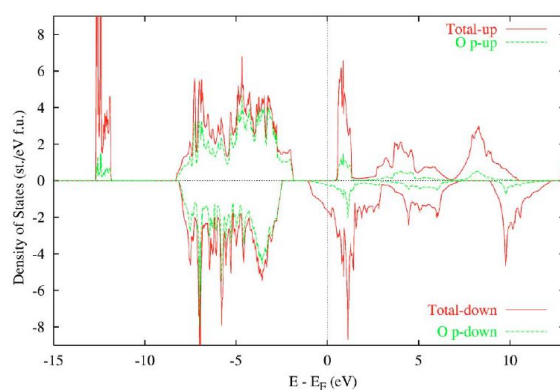
در پژوهشی که در سال ۲۰۰۳ روی پروسکایت‌های دوگانه $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ ، $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ ، $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ و $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ صورت گرفت، به‌طور مشخص روی خواص الکترونی و مغناطیسی آن‌ها تمرکز شد [۶۱]. نتایج این پژوهش نشان دادند که ساختار الکترونی حالت پایه برای همه این ترکیب‌ها بسیار شبیه به هم بوده و مستقل از عنصر قلیایی خاکی است که در جایگاه A ساختار پروسکایت دوگانه قرار گرفته‌است. برای تمامی این ترکیبات یک گاف نواری در کانال اسپینی اکثریت و نوارهای هیبرید شده قوی در سطح فرمی برای مولفه‌های اسپینی اقلیت مشاهده شد. بنابراین برای همه موارد، حالت پایه نیم‌فلزی به‌دست آمد. در این ترکیب‌ها گشتاورهای مغناطیسی Fe و Mo (یا Re) جهت‌گیری پادموازی دارند و خاصیت نیم‌فلزی از مقادیر صحیح گزارش شده در جدول (۳-۱) برای گشتاور مغناطیسی کل بازتاب می‌شود (مقدار $3 \mu_B$ برای $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ و $4 \mu_B$ برای سایر ترکیب‌ها). شکل (۳-۱) چگالی حالات کلی و همچنین چگالی حالات O-2p این ترکیب‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، حالت‌های O-2p بیش‌ترین سهم را در نوار ظرفیت دارا هستند و این نوار شامل تلفیق اندکی از حالت‌های d یون‌های Mo، Re و Fe می‌باشد. در ترکیب $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ نوارهای d اشغال نشده Re در کانال اسپینی اکثریت در مقایسه با حالت‌های اکثریت Mo-d به انرژی فرمی نزدیک‌ترند.

جدول (۱-۳) گشتاور مغناطیسی کلی و موضعی محاسبه شده (بر حسب μ_B). در ردیف آخر مقادیر حجم‌های مربوطه گزارش شده‌اند [۶۱].

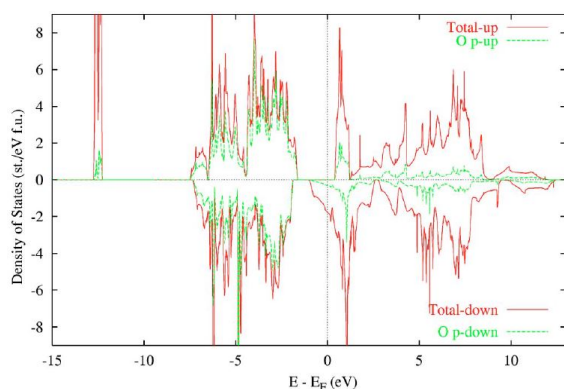
Moment	$\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$	$\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$	$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	$\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$
M_{total}	3.00	4.00	4.00 (4.00)	4.00
M_{Fe}	3.87	3.76	3.71 (3.65)	3.81
M_{Mo}		-0.40	-0.43 (-0.35)	-0.41
M_{Re}	-1.12			
M_{AE}	-0.02	0.01	0.02 (0.02)	0.02
M_{O1}	0.02	0.10	0.11 (0.11)	0.09
M_{O2}	0.01	0.11	0.11 (0.11)	
M_{O3}	0.11	0.11		
Volume	773.8	777.5	830.2	884.0



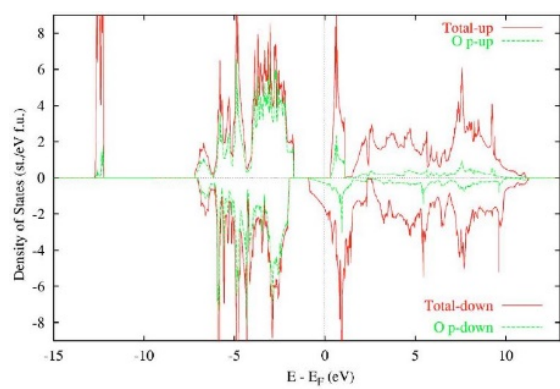
(ب)



(الف)



(د)



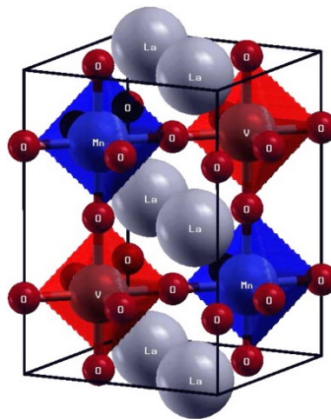
(ج)

شکل (۱-۳) چگالی حالات کلی و برای پروسکایت‌های دوگانه (الف) $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ (ب) $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ (ج) $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ و (د) $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [۶۱].

در یک ماده نیم‌فلز، گشتاور مغناطیسی بر سلول واحد به صورت حاصل ضرب مقداری صحیح در مگنتون بوهر (μ_B) می‌باشد. نیم‌فلزاتی که در آن‌ها گشتاور مغناطیسی کل صفر است، نیم‌فلزات پادفرمغناطیس نامیده می‌شوند (HM-AFM) که می‌توانند در فقدان میدان مغناطیسی ماکروسکوپی، بار صددرد صد قطبیده اسپینی را بدون مغناطش خالص حمل کنند. این مواد کاربردهای زیادی دارند؛ از جمله نقش مهمی در ابزارهای اسپین‌ترونیک ایفا می‌کنند. در راستای مطالعه روی پروسکایت‌های دوگانه با خاصیت HM-AFM، در سال ۱۹۹۸، ترکیب La_2VMnO_6 با ساختار مکعبی به عنوان یک نیم‌فلز پادفرمغناطیس با حالت اسپین کم یون‌های Mn^{3+} پیشنهاد شد [۶۲]. پس از آن، پروسکایت‌های دوگانه دیگری از جمله LaAVRuO_6 [۶۳]، LaAVMoO_6 [۶۴] ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$) و La_2VTcO_6 و La_2VCuO_6 [۶۵] با ویژگی HM-AFM مورد بررسی قرار گرفتند. در ترکیب La_2VMnO_6 گشتاورهای مغناطیسی یون‌های منگنز و وانادیوم به صورت پادموازی قرار می‌گیرند به طوری که اثر یکدیگر را کاملاً از بین می‌برند. این نتیجه بر این فرض استوار است که هر دو یون V و Mn دارای ظرفیت ۳+ بوده و یون‌های منگنز در حالت اسپین کم قرار دارند. در ادامه بررسی‌ها روی ترکیب‌های HM-AFM، در سال ۲۰۰۲ نمونه‌های پروسکایت دوگانه La_2VMnO_6 با ساختار مکعبی سنتز شدند [۶۶]. این نمونه‌ها برخلاف گزارش قبلی حالت فری مغناطیس را نشان دادند که بیان می‌کند یون‌های V و Mn دارای ظرفیت ۳+ هستند و Mn^{3+} در حالت اسپین زیاد می‌باشد. در سال ۲۰۱۱، چن^۱ و همکارانش به بررسی نظری این ترکیب پرداختند. محاسبات آن‌ها بر اساس نظریه تابعی چگالی با تقریب GGA و با استفاده از کدهای Wien2k و VASP انجام شد [۶۷]. از آنجایی که ترکیب La_2VMnO_6 یک اکسید شامل فلزات واسطه است اثر همبستگی قوی (پتانسیل هابارد) نیز با تقریب GGA+U در نظر گرفته شد که مقدار U برای وانادیوم ۲eV و برای منگنز ۳eV انتخاب شد. آن‌ها در پژوهش خود علاوه بر این که ساختار مکعبی با نظم سنگ‌نمکی کاتیون‌های جایگاه B را در نظر گرفتند (شکل ۳-۲)، بهینه‌سازی ساختاری را نیز انجام دادند و دریافتند که پس از بهینه‌سازی حجم، پروسکایت دوگانه La_2VMnO_6 یک ترکیب فری مغناطیس با ساختار مکعبی است که در تطابق با نتایج تجربی قبل بود. با این وجود، پس از بهینه‌سازی کامل که شامل واهلش موقعیت اتم‌ها نیز می‌شود، La_2VMnO_6 به ساختار چهارگوشی^۲ تغییر می‌کند و خاصیت HM-AFM را نشان می‌دهد؛ به طوری که Mn^{3+} در حالت اسپین کم است. بنابراین، پروسکایت دوگانه La_2VMnO_6 در حالت پایه دارای ساختار چهارگوشی می‌باشد.

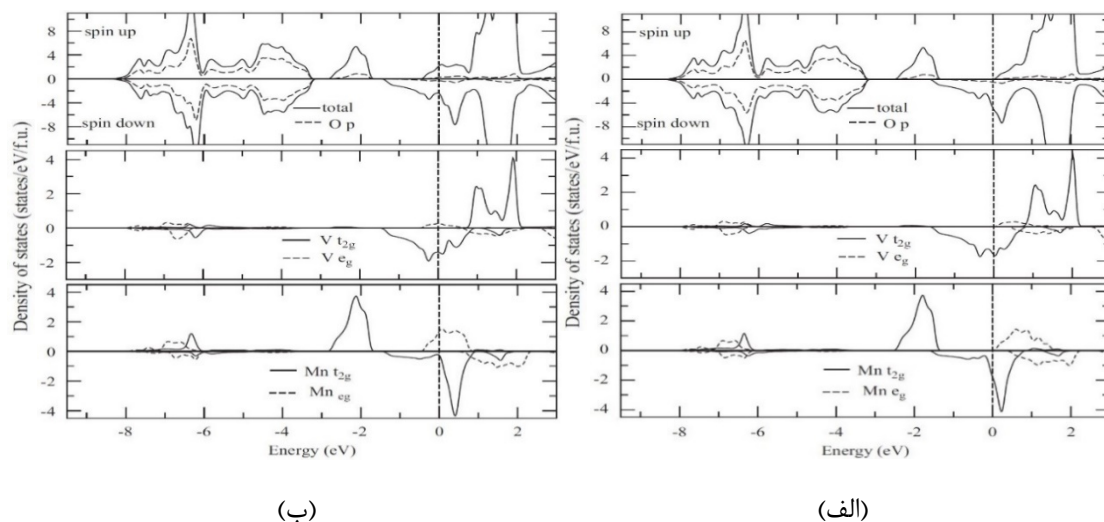
^۱ Chen

^۲ Tetragonal



شکل (۳-۲) پروسکایت دوگانه La_2VMnO_6 (۱۰ اتم/سلول واحد) [۶۷].

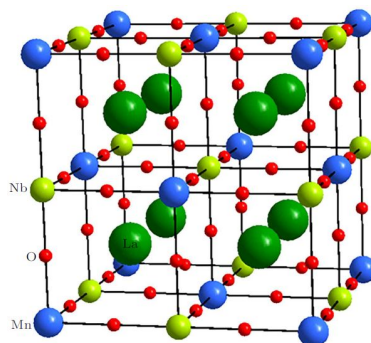
شکل (۳-۳) چگالی حالات کلی و جزئی را برای ساختارهای مکعبی و چهارگوشی نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است، ساختار مکعبی دارای خاصیت فلزی است و هر دو کانال اسپینی به سطح فرمی برخورد می‌کنند. در حالی که ساختار چهارگوشی در نزدیکی سطح فرمی گافی حدود $1/36 \text{ eV}$ در کانال اسپین بالا دارد و در کانال اسپین پایین گافی مشاهده نمی‌شود که خاصیت نیم‌فلزی La_2VMnO_6 را نشان می‌دهد.



شکل (۳-۳) چگالی حالات کلی و جزئی محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA برای پروسکایت دوگانه La_2VMnO_6 در ساختارهای (الف) چهارگوشی ($I4/mmm$) و (ب) مکعبی ($Fm3m$) [۶۷].

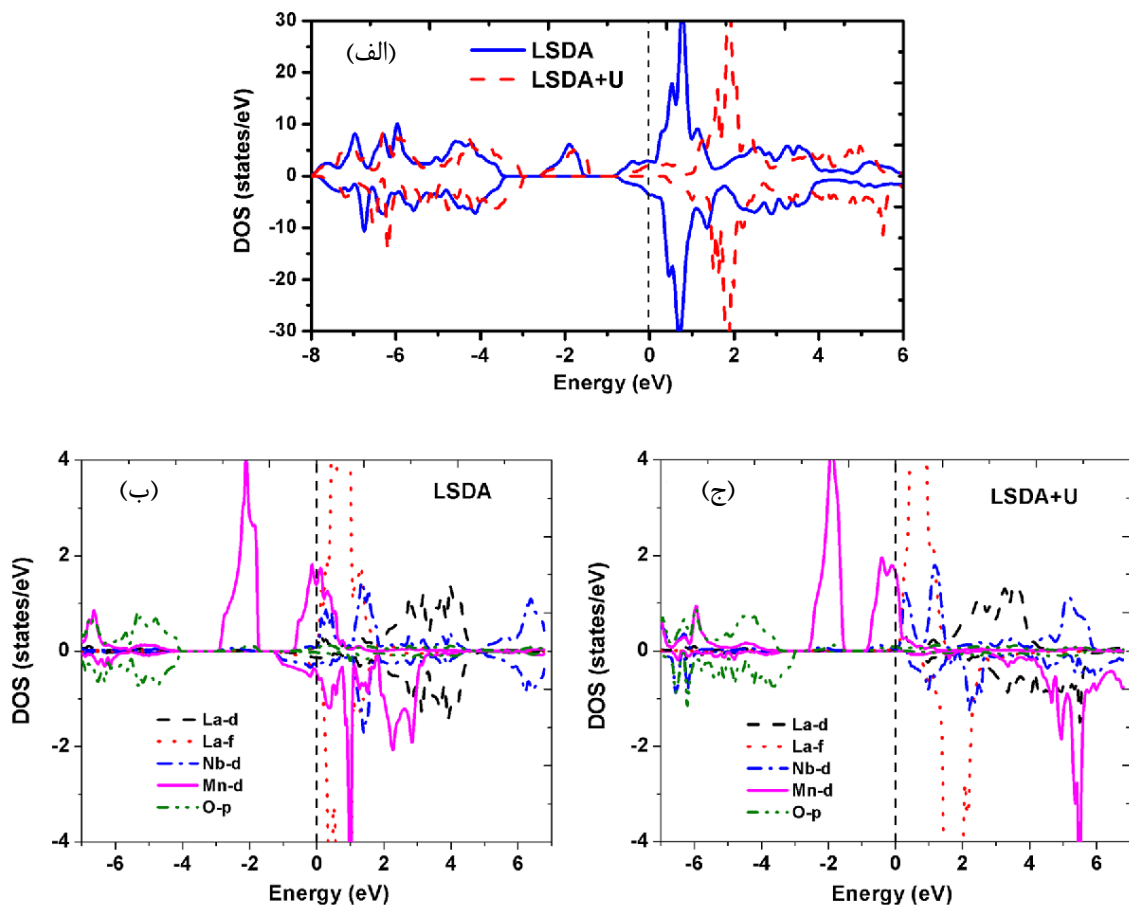
بعد از این مطالعات روی ترکیب La_2VMnO_6 ، در پژوهش دیگری با جابجایی یون V با Nb و با استفاده از نظریه تابعی چگالی به بررسی ترکیب $\text{La}_2\text{NbMnO}_6$ پرداخته شد [۶۸]. ساختار بلوری این ترکیب نیز مکعبی

در نظر گرفته شد (شکل ۳-۴). نتایج این محاسبات نشان دادند که $\text{La}_2\text{NbMnO}_6$ نیز یک ترکیب فری مغناطیس بوده و رفتار نیم فلزی نشان می دهد. در این ترکیب ظرفیت های Nb و Mn به ترتیب مقادیر $+4$ و $+2$ گزارش شدند که با مقادیر V^{3+}/Mn^{3+} در ترکیب La_2VMnO_6 متفاوت می باشند.



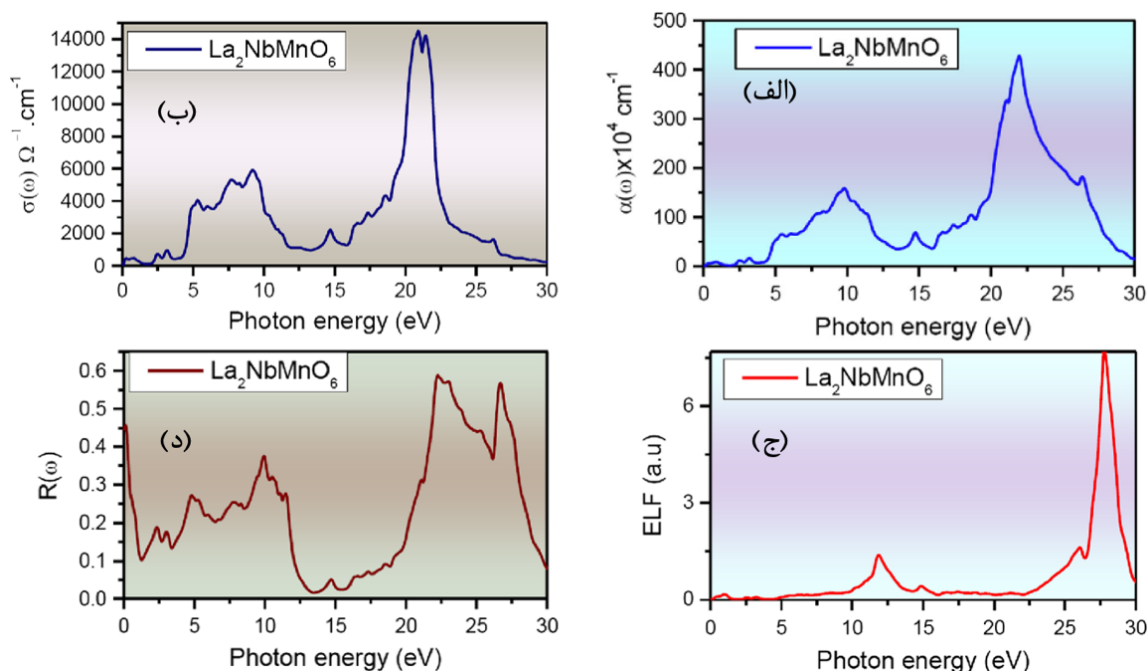
شکل (۳-۴) ساختار بلوری مکعبی $\text{La}_2\text{NbMnO}_6$ با نظم سنگ نمکی یون های Nb و Mn [۶۸].

گروه دیگری در سال ۲۰۱۸، به بررسی پروسکایت دوگانه $\text{La}_2\text{NbMnO}_6$ با استفاده از محاسبات اصول اولیه پرداختند [۶۹]. خواص ساختاری، الکترونی و نوری این ترکیب با استفاده از کد Wien2k و تقریب $\text{LSDA} (+U)$ محاسبه شدند. بررسی ساختار نواری نشان داد که این ترکیب، نیم فلزی با گاف نواری $3/75 \text{ eV}$ در کانال اسپین پایین می باشد. به منظور بررسی خواص الکترونی، چگالی حالات کلی و جزئی ترکیب $\text{La}_2\text{NbMnO}_6$ با استفاده از تقریب های LSDA و $\text{LSDA} + U$ محاسبه شدند که در شکل (۳-۵) نشان داده شده اند. نتایج تقریب LSDA رفتار فلزی را برای این ترکیب نشان می دهند، در حالی که با در نظر گرفتن پتانسیل هابارد ($\text{LSDA} + U$) چگالی حالات اتم های Nb و Mn از سطح فرمی دور می شوند و در نتیجه $\text{La}_2\text{NbMnO}_6$ در تقریب $\text{LSDA} + U$ به عنوان ماده نیم فلزی با گاف نواری $3/75 \text{ eV}$ در کانال اسپین پایین پیش بینی می شود. مقدار پتانسیل هابارد برای اتم های Nb و Mn به ترتیب $5/2 \text{ eV}$ و $3/5 \text{ eV}$ در نظر گرفته شد [۶۹]. به منظور درک پاسخ نوری ترکیب $\text{La}_2\text{NbMnO}_6$ ، ثابت های نوری شامل جذب نوری $\alpha(\omega)$ ، رسانندگی نوری $\sigma(\omega)$ ، بازتابندگی $R(\omega)$ و اتلاف انرژی (ELF) مورد بررسی قرار گرفتند.



شکل (۳-۵) (الف) چگالی حالات کلی محاسبه شده با تقریب‌های LSDA و LSDA+U برای ترکیب $\text{La}_2\text{NbMnO}_6$. (ب) چگالی حالات جزئی محاسبه شده با تقریب LSDA و (ج) LSDA+U [۶۹].

با توجه به شکل (۳-۶ الف) که جذب نوری را نشان می‌دهد، جذب زیادی در محدوده $3/0 \text{ eV}$ تا $30/0 \text{ eV}$ با دو قله قابل توجه در انرژی‌های 10 eV و $22/5 \text{ eV}$ اتفاق می‌افتد. در نتیجه، این ترکیب می‌تواند تمامی فرکانس‌های فرابنفش و فروسرخ طیف را جذب کند و پتانسیل‌های کاربردی در ابزارهای الکترونیک نوری داشته باشد. نمودار رسانندگی نوری $\text{La}_2\text{NbMnO}_6$ در شکل (۳-۶ ب) نشان داده شده‌است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پدیده رسانندگی نوری از مبدا شروع می‌شود، قله بزرگی در ناحیه $3/5 \text{ eV}$ تا 10 eV دارد و در حدود انرژی 22 eV به مقدار بیشینه می‌رسد. این قله‌ها مربوط به حالت‌های $4f$ اتم‌های La هستند که نقش مهمی در پاسخ نوری این ترکیب بازی می‌کنند [۶۹].



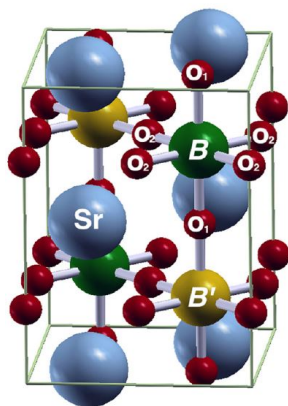
شکل (۳-۶) (الف) طیف جذب نوری، (ب) رسانندگی نوری، (ج) اتلاف انرژی و (د) نمودار بازتابندگی بر حسب انرژی فوتون برای پروسکایت دوگانه $\text{La}_2\text{NbMnO}_6$ [۶۹].

اتلاف انرژی (ELF) در شکل (۳-۶ ج) نمایش داده شده است. اتلاف انرژی، اطلاعات نوری مهمی درباره پراکندگی کشسان و عدم پراکندگی الکترون‌ها (اتلاف صفر) می‌دهد. در این شکل، بلندترین قله در محدوده انرژی ۲۰ eV تا ۳۰ eV مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده پراکندگی الکترون‌ها در این محدوده است و با رسانندگی نوری در این محدوده متناظر می‌باشد [۶۹].

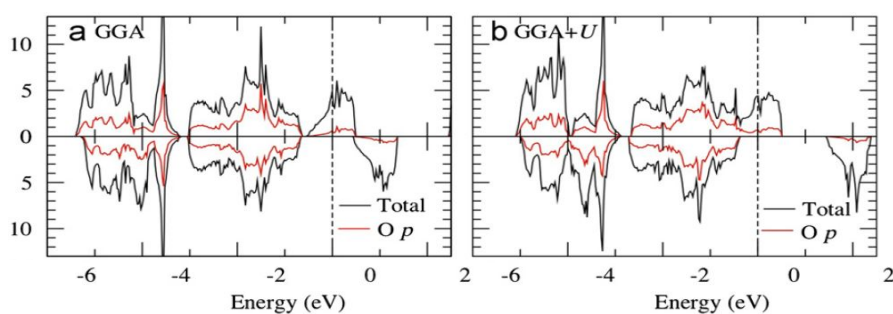
طیف بازتابندگی $R(\omega)$ در شکل (۳-۶ د) نشان داده شده است. این طیف از مبدا شروع شده، بعد از قله‌ای در حدود انرژی ۱۰ eV، تا انرژی ۱۵ eV کاهش یافته و سپس در حدود انرژی ۲۲ eV به قله دیگری می‌رسد. بنابراین، می‌توان $\text{La}_2\text{NbMnO}_6$ را به عنوان ماده‌ای شفاف در محدوده فروسرخ (IR) طیف الکترومغناطیس معرفی کرد [۶۹].

همان‌طور که پیش‌تر بیان شد بعد از کشف ترکیب $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ، پروسکایت‌های دوگانه برای یافتن خاصیت نیم‌فلزی مورد توجه زیادی قرار گرفتند. مطالعات انجام شده روی پروسکایت‌های دوگانه بر پایه Sr از جمله Sr_2CrWO_6 [۷۰ و ۷۱]، $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_6$ [۷۲]، $\text{Sr}_2\text{CuOsO}_6$ [۷۳]، $\text{Sr}_2\text{NiRuO}_6$ [۷۴] و Sr_2VOsO_6 [۷۵] که همگی دارای خاصیت نیم‌فلزی هستند، نشان داد که این ترکیبات کاندیدهای مناسبی برای خاصیت

نیم‌فلزی می‌باشند. در سال ۲۰۱۲، لیو^۱ و همکارانش خواص الکترونی و مغناطیسی ترکیب $\text{Sr}_2\text{BB}'\text{O}_6$ را که در آن B و B' فلزات واسطه هستند به‌منظور معرفی موادی با خاصیت نیم‌فلزی، به روش نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار دادند [۷۶]. این محاسبات بر پایه تقریب $\text{GGA}(\text{+U})$ و با استفاده از کد محاسباتی VASP انجام شدند. بعد از بهینه‌سازی کامل ساختاری، حالات مغناطیسی مختلف فرومغناطیس، فری‌مغناطیس، پادفرومغناطیس و پارامغناطیس در نظر گرفته شدند (شکل ۳-۷). با مقایسه انرژی کل حالات مغناطیسی مختلف و نتایج چگالی حالات که در شکل (۳-۸) نشان داده شده‌اند، سه ترکیب $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ ، $\text{Sr}_2\text{ScCrO}_6$ و $\text{Sr}_2\text{ZnNiO}_6$ فرومغناطیس نیم‌فلز و ترکیب‌های $\text{Sr}_2\text{ScCoO}_6$ ، $\text{Sr}_2\text{TiCoO}_6$ ، $\text{Sr}_2\text{MnCrO}_6$ ، $\text{Sr}_2\text{ZnMnO}_6$ و $\text{Sr}_2\text{ZnFeO}_6$ فری‌مغناطیس نیم‌فلزی گزارش شدند.

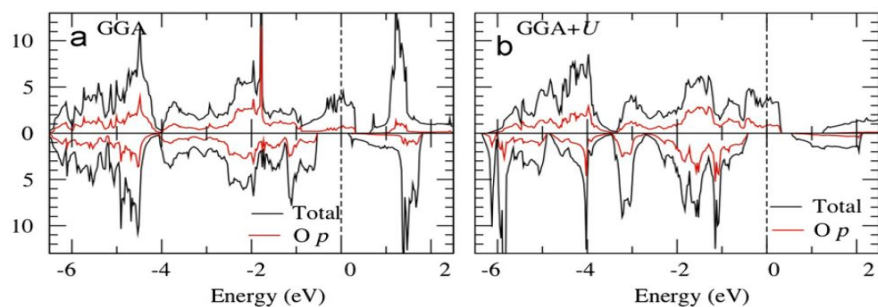


شکل (۳-۷) ساختار پروسکایت دوگانه $\text{Sr}_2\text{BB}'\text{O}_6$. برای حالت فری‌مغناطیس، اسپین‌های (B, B, B', B') به صورت $(+, +, -, -)$ و برای حالت پادفرومغناطیس به صورت $(+, -, +, -)$ در نظر گرفته شده‌اند [۷۶].

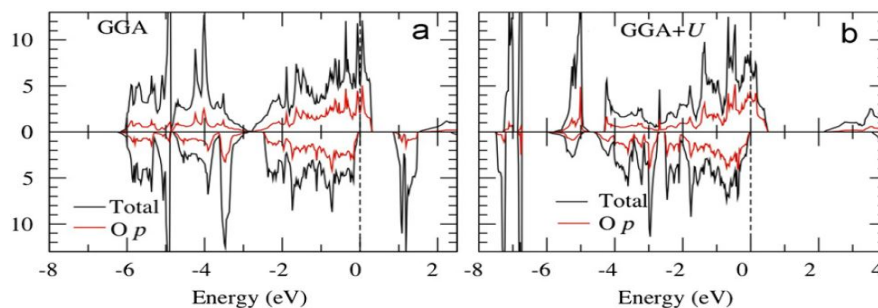


(الف) $\text{Sr}_2\text{ScCrO}_6$

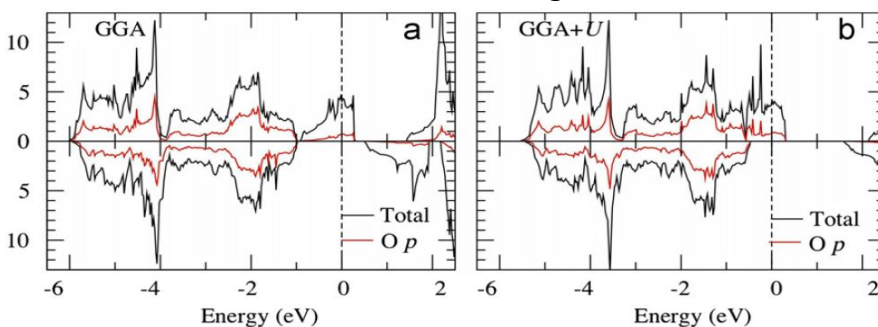
^۱ Liu



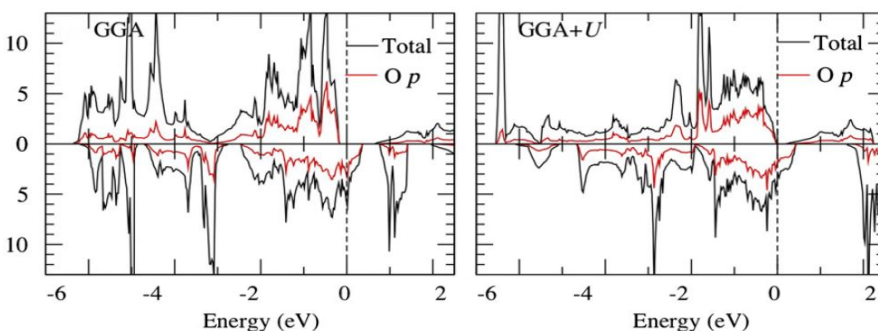
$\text{Sr}_2\text{MnCrO}_6$ (ب)



$\text{Sr}_2\text{MnZnO}_6$ (ج)



$\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ (د)



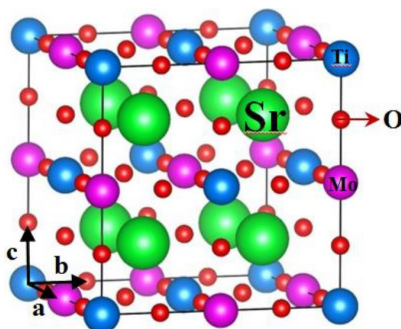
$\text{Sr}_2\text{ZnFeO}_6$ (ه)

شکل (۸-۳) چگالی حالات کلی محاسبه شده برای پروسکایت‌های دوگانه مختلف با استفاده از تقریب‌های GGA و GGA+U [۷۶].

پس از اعمال پتانسیل هابارد با استفاده از تقریب GGA+U، از بین مواد بررسی شده $\text{Sr}_2\text{TiCrO}_6$ ، $\text{Sr}_2\text{ScCrO}_6$ ، $\text{Sr}_2\text{MnCrO}_6$ ، $\text{Sr}_2\text{ZnMnO}_6$ و $\text{Sr}_2\text{ZnFeO}_6$ به‌عنوان کاندیدهای ممکن خاصیت نیم‌فلزی معرفی شدند.

در ادامه مطالعات روی خاصیت نیم‌فلزی پروسکایت‌های دوگانه بر پایه Sr، لی^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۶، به بررسی خواص الکترونی، مغناطیسی و ترمودینامیکی ترکیب‌های Sr_2XMoO_6 ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Si}$) پرداختند که تا آن‌زمان هیچ گزارشی از ویژگی نیم‌فلزی این دو ترکیب ارائه نشده بود [۷۷]. طبق نتایج این محاسبات که به کمک نظریه تابعی چگالی و با استفاده از تقریب LSDA انجام شده بودند، $\text{Sr}_2\text{GeMoO}_6$ به‌عنوان یک فرومغناطیس نیم‌فلز و $\text{Sr}_2\text{SiMoO}_6$ یک ترکیب فرومغناطیس فلزی معرفی شدند. با در نظر گرفتن تقریب LSDA+U، نتایج نشان دادند که هر دو ترکیب دارای خاصیت فرومغناطیس نیم‌فلزی با گشتاور مغناطیسی کل $2 \mu_B$ بر سلول واحد می‌باشند. بنابراین، در این پژوهش نشان داده‌شد که دو ترکیب $\text{Sr}_2\text{GeMoO}_6$ و $\text{Sr}_2\text{SiMoO}_6$ مواد امیدوارکننده‌ای برای کاربردهای اسپین‌ترونیکی هستند.

یکی دیگر از پروسکایت‌های دوگانه بر پایه Sr، ترکیب $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ است. این ترکیب در سال ۲۰۱۷، به‌صورت تجربی مورد بررسی قرار گرفت [۷۸ و ۷۹] و در سال ۲۰۱۸ ساختار الکترونی آن به‌صورت نظری مطالعه شد [۸۰]. در این مطالعه ساختار بلوری مکعبی با ثابت شبکه بهینه شده $7/938 \text{ \AA}$ برای ترکیب $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ در نظر گرفته‌شد (شکل ۳-۹).

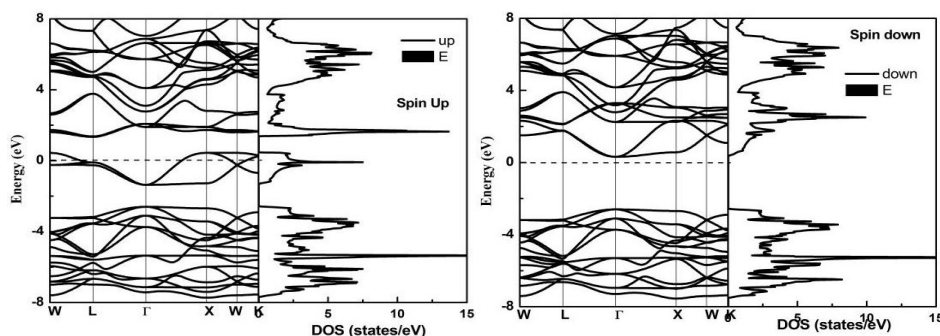


شکل (۳-۹) ساختار بلوری پروسکایت دوگانه $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ [۸۰].

محاسبات ساختار الکترونی با استفاده از نظریه تابعی چگالی و تقریب GGA-PBE در کد محاسباتی VASP انجام شدند. برای غلبه بر مشکل تخمین گاف نواری کم‌تر الکترون‌های d، تقریب GGA+U با مقادیر $8/2 \text{ eV}$ و $U = 1/0 \text{ eV}$ برای Ti و $U = 8/9 \text{ eV}$ و $J = 3/0 \text{ eV}$ برای Mo به‌کار گرفته شد. ساختار نواری و چگالی حالات کلی محاسبه شده برای ترکیب $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ با استفاده از تقریب GGA+U در شکل (۳-۱۰) نمایش داده شده‌است. همان‌طور که مشاهده می‌شود کانال اسپین بالا رفتار فلزی و کانال اسپین پایین رفتار نیم‌رسانایی با گاف نواری $2/92 \text{ eV}$ دارد. بنابراین، پروسکایت دوگانه $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ مانند بسیاری از

^۱ Li

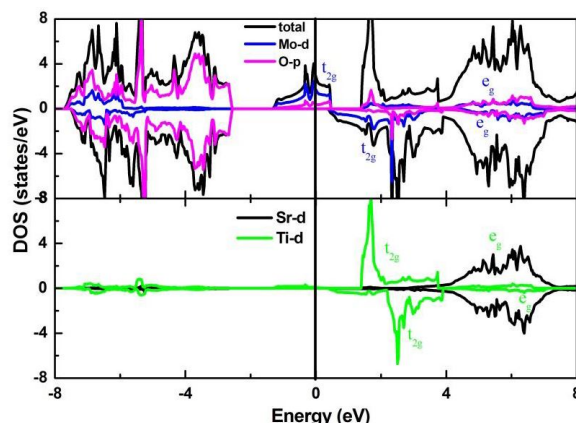
پروسکایت‌های دوگانه بر پایه Sr که شامل عناصر واسطه هستند، رفتار نیم‌فلزی دارد. بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش هر دو در نقطه گاما قرار دارند که بیان‌گر گاف نواری مستقیم این ترکیب می‌باشد.



شکل (۳-۱۰) ساختار نواری و چگالی حالات کلی $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ (خط چین نشان‌دهنده انرژی فرمی است) [۸۰].

این گروه چگالی حالات کلی و جزئی ترکیب $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ را برای کانال‌های اسپینی بالا و پایین محاسبه کردند که نتایج در شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای نوار ظرفیت حالت‌های $\text{O}-2p$ بیش‌ترین مشارکت را در هر دو کانال اسپین بالا و پایین در محدوده بالای $5/3 \text{ eV}$ دارند. ساختارهای هشت‌وجهی MoO_6 و TiO_6 در پروسکایت دوگانه $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ منجر به شکافتگی نوارهای $\text{Mo}-d$ و $\text{Ti}-d$ به حالت‌های e_g و t_{2g} شده است. رفتار فلزی کانال اسپین بالا از هیبریدشدگی ترازهای $\text{O}-2p$ و $\text{Mo}-t_{2g}$ ناشی می‌شود.

با توجه به گزارش‌های ارائه شده مبنی بر امکان یافتن خاصیت نیم‌فلزی در پروسکایت‌های دوگانه بر پایه Sr، به‌منظور بررسی پروسکایت‌های دوگانه A_2MnBO_6 که موضوع پژوهش در این رساله می‌باشد، برای جایگاه A عنصر قلیایی‌خاکی Sr را انتخاب کردیم. از طرف دیگر فقدان مطالعه تجربی و نظری روی پروسکایت دوگانه Sr_2MnVO_6 ما را بر آن داشت تا این ترکیب را به‌عنوان اولین ترکیب مورد بررسی در فصل بعدی این تحقیق معرفی نماییم.



شکل (۱۱-۳) چگالی حالات کلی و جزئی $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$ (خط عمودی واقع در انرژی صفر نشان‌دهنده انرژی فرمی است) [۸۰].

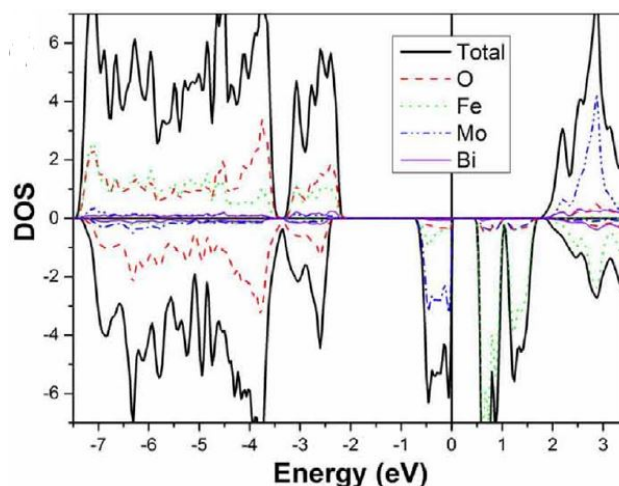
۳-۳ مطالعات انجام شده روی پروسکایت‌های دوگانه با خاصیت چندفرویی

یکی دیگر از خواص یافت شده در پروسکایت‌های دوگانه که در سال‌های اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته‌است، خاصیت چندفرویی می‌باشد. از دیدگاه ساختاری، اکثر ترکیبات چندفرویی شناخته شده دارای ساختار پروسکایت هستند که تنظیم‌پذیرترین ساختار برای القای خواص مختلف فیزیکی نظیر ابررسانایی، فروالکتریسیته و مغناطیس می‌باشد. با این حال، به‌طور کلی امکان ترکیب خواص فروالکتریک و فرومغناطیس در یک ساختار پروسکایت ساده کم است. بنابراین، از راه‌کارهای ماهرانه‌ای برای ترکیب این خواص ساختارهای پروسکایت‌گونه بهره برده‌اند که یکی از آن‌ها به‌کارگیری ساختار پروسکایت دوگانه است. این ساختارها توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند و در تحقیقات اخیر روی مواد چندفرویی با ساختار پروسکایت دوگانه تمرکز شده‌است. در ادامه به بررسی مقالات ارائه شده در این زمینه و نتایج به‌دست آمده می‌پردازیم.

همان‌طور که می‌دانیم BiFeO_3 مشهورترین چندفرویی شناخته شده می‌باشد و به‌دلیل قطبش بالایی که از جفت‌های تنه‌ای Bi^{3+} ناشی می‌شود تاکنون به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌است. با مروری بر مطالعات انجام شده روی ترکیبات با خاصیت چندفرویی می‌توان دریافت که اکثر این ترکیبات پروسکایت‌های دوگانه بر پایه Bi هستند.

در ترکیبات $\text{Bi}_2\text{MM}'\text{O}_6$ مانند $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (BFCO) که دو زیر شبکه توسط یون‌های فلزات واسطه متمایز ($M \neq M'$) اشغال می‌شوند، می‌توان انتظار نظم فری مغناطیس داشت. در سال ۲۰۰۵، گروهی به بررسی نظری خواص مغناطیسی و الکتریکی BFCO به‌وسیله کد VASP پرداختند و با محاسبات با تقریب LDA+U حالت پایه را عایق پیش‌بینی کردند [۸۱]. آن‌ها گزارش کردند که BFCO در دمای صفر کلین به‌طور هم‌زمان دارای خاصیت فری مغناطیسی با گشتاور مغناطیسی $2 \mu_B$ و خاصیت فروالکتریک با قطبش الکتریکی $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

می‌باشد. در این ترکیب جفت‌های تنهای $6s^2$ یون‌های Bi^{3+} منشا ایجاد فروالکتریسیته هستند که منجر به اعوجاج غیرمرکزی می‌شوند؛ رفتار فری‌مغناطیس عایق از فلزات واسطه $\text{Cr}^{3+} (d^3)$ و $\text{Fe}^{3+} (d^5)$ ناشی می‌شود. پس از آن در سال ۲۰۰۶، BFCO برای اولین بار با موفقیت به شکل لایه نازک سنتز شده و رفتار چندفرویی آن به‌صورت تجربی اثبات گردید [۸۲]. در ادامه مطالعات روی این ترکیب در سال ۲۰۱۲ گروه دیگری به کمک محاسبات اصول اولیه خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی پروسکایت دوگانه چندفرویی BFCO را پیش‌بینی کردند [۸۳]. آن‌ها با استفاده از تقریب‌های LSDA و LSDA+U نشان دادند که این ترکیب در دو فاز فری‌مغناطیس و فرومغناطیس ممکن است وجود داشته‌باشد و حالت پایه آن در شرایط محیط، عایق فری‌مغناطیس است. این گروه اثر فشار را بر گذار اسپینی BFCO مورد بررسی قرار دادند و در تقریب‌های مختلف نشان دادند که چنین گذاری وجود دارد. در ادامه این پژوهش‌ها، BFCO توسط چندین گروه دیگر با موفقیت ساخته شد و از اندازه‌گیری‌های تجربی قطبش الکتریکی $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ و دمای کوری مغناطیسی بالای دمای اتاق گزارش شد [۸۴ و ۸۵]. بهترین دمای کوری تجربی بسیار بالاتر از مقادیر نظری گزارش شده بود درحالی‌که قطبش الکتریکی بین مقادیر نظری و تجربی قرار داشت. مطالعات روی این ترکیب همچنان ادامه دارد و اخیراً گزارش‌های تجربی و نظری بسیاری ارائه شده‌است که خاصیت چندفرویی آن را تایید می‌کنند [۸۶-۸۸].



شکل (۳-۱۲) چگالی حالات کلی و جزئی محاسبه شده برای پروسکایت دوگانه $\text{Bi}_2\text{FeMoO}_6$ [۱۰].

در ادامه مطالعات روی ترکیبات بر پایه Bi، در پژوهشی در سال ۲۰۱۷ به بررسی خواص الکترونی پروسکایت دوگانه $\text{Bi}_2\text{FeMoO}_6$ (BFMO) با استفاده از محاسبات DFT در کد VASP پرداخته شد [۱۰]. در این پژوهش پس از بهینه‌سازی با تقریب GGA نشان داده‌شد که ترکیب BFMO یک نیم‌رسانای فری‌مغناطیس است و گشتاور مغناطیسی خالص آن $2 \mu_B$ می‌باشد. محاسبات قطبش بر اساس DFT مستقیماً نشان دادند که BFMO

دارای قطبش فروالکتریک قوی $85 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ در راستای (۱۱۱) می‌باشد. شکل (۳-۱۲) چگالی حالات کلی محاسبه شده را نمایش می‌دهد.

همان‌طور که بیان شد، قطبش بالای ترکیب BiFeO_3 از جفت‌های تنه‌ای Bi^{3+} ناشی می‌شود و این ترکیب یک فروالکتریک با دمای کوری حدود 1103 K است و دارای نظم پادفرومغناطیس با دمای نیل حدود 643 K می‌باشد [۸۹]. از طرف دیگر فروالکتریسته در BaTiO_3 از پیوند کوالانسی بین یون‌های غیرمغناطیسی Ti^{4+} و O^{2-} ناشی می‌شود. بنابراین یک ترکیب پروسکایت دوگانه چندفرویی با قطبش الکتریکی بالا می‌تواند با قرار گرفتن Bi^{3+} در جایگاه A و ترکیبی از یون‌های مغناطیسی و غیرمغناطیسی (در این مورد Ti^{4+}) در جایگاه B طراحی شود. در این راستا در سال ۲۰۱۸، پاترا^۱ و همکارش نتایج بررسی خواص ساختاری، الکترونی، مغناطیسی و فروالکتریک پروسکایت دوگانه $\text{Bi}_2\text{FeTiO}_6$ (BFTO) را با استفاده از DFT و تقریب GGA گزارش کردند [۹۰]. محاسبات آن‌ها که با استفاده از کد VASP انجام گرفته بود، نشان داد که BFTO یک عایق پادفرومغناطیس نوع C با گاف انرژی 0.3 eV می‌باشد. گشتاور مغناطیسی محاسبه شده $3.52 \mu_B$ برای آهن نشان داد که الکترون‌های $3d$ یون‌های آهن در حالت اسپین زیاد قرار دارند. در این پژوهش برای به‌دست آوردن ساختار حالت پایه BFTO، پیکربندی‌های مختلف مکعبی، چهارگوشی، لوزی‌رخ^۲ و تک‌میلی^۳ انتخاب و بررسی شدند و پس از بهینه‌سازی‌های ساختاری شامل کمینه کردن تنش^۴ و نیرو، ساختار غیرمرکزتقارنی لوزی‌رخ در بین این پیکربندی‌ها به‌عنوان ساختار با کم‌ترین مقدار انرژی معرفی شد. آن‌ها طبق محاسبات قطبش الکتریکی انجام شده، مقدار قطبش خودبخودی BFTO را $48 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ گزارش کردند. بنابراین مطالعه این گروه روی ترکیب BFTO نشان داد که پروسکایت‌های دوگانه با فرمول $\text{Bi}_2\text{MM}'\text{O}_6$ (M و M' ترکیبی از یون‌های مغناطیسی و غیرمغناطیسی) می‌توانند کاندیدهای مناسبی برای کاربردهای چندفرویی باشند.

۳-۴ مطالعات انجام شده روی پروسکایت‌های دوگانه با چیدمان‌های مختلف

کاتیون‌های B و B'

همان‌طور که در فصل اول توضیح داده شد، پروسکایت‌های دوگانه اکسیدی ($\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$)، گروه بزرگی از مواد بلوری هستند و دارای ساختارهای بسیار انعطاف‌پذیری می‌باشند که در آن‌ها بسته به اختلاف شعاع و حالت ظرفیت، کاتیون‌های B و B' می‌توانند با چیدمان‌های مختلف سنگ‌نمکی، ستونی و لایه‌ای در ساختار قرار بگیرند. این چیدمان‌های مختلف نقش بسیار مهمی در تعیین خواص فیزیکی پروسکایت‌های دوگانه بازی

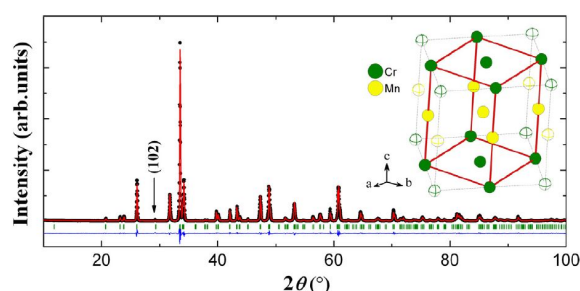
^۱ Patra

^۲ Rhombohedral

^۳ Monoclinic

^۴ Stress

می‌کنند. تاکنون اکثر مطالعات انجام شده روی پروسکایت‌های دوگانه با چیدمان سنگ‌نمکی بوده است، از جمله تمامی مقالات مرور شده در بخش‌های قبلی این فصل، و تعداد اندکی مثال برای چیدمان ستونی وجود دارد [۹ و ۱۱ و ۹۱]. پروسکایت‌های دوگانه با آرایش لایه‌ای کاتیون‌های جایگاه B، بسیار کمیاب هستند و بیش‌تر در پروسکایت‌های دوگانه بر پایه Cu گزارش شده‌اند [۱۲ و ۹۲ و ۹۳]. ترکیب $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ اولین پروسکایت دوگانه لایه‌ای است که توسط اندرسون^۱ و همکارانش در سال ۱۹۹۱ سنتز شده‌است [۱۳]. اخیراً تلاش‌های بیش‌تری در جهت سنتز و مطالعه چیدمان لایه‌ای پروسکایت‌های دوگانه صورت گرفته‌است. برای مثال، لین ها^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۴ به روش تجربی و همچنین محاسبات بر پایه DFT به بررسی خواص فیزیکی پروسکایت دوگانه Y_2MnCrO_6 (YMCO) با چیدمان لایه‌ای کاتیون‌های جایگاه B پرداختند [۹۴]. مطالعه پراش پرتو X نمونه‌ها نشان داد که این ترکیب دارای ساختار تک‌میلی با لایه‌های یکی در میان $\text{Mn}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ در امتداد راستای (۰۰۱) است. شکل (۳-۱۳) طرح پراش پرتو X و ساختار به‌دست آمده از نمونه سرامیک YMCO ساخته شده به روش واکنش حالت جامد^۳ را نشان می‌دهد.



شکل (۳-۱۳) ساختار بلوری و طرح پراش پرتوی X پروسکایت دوگانه Y_2MnCrO_6 [۹۳].

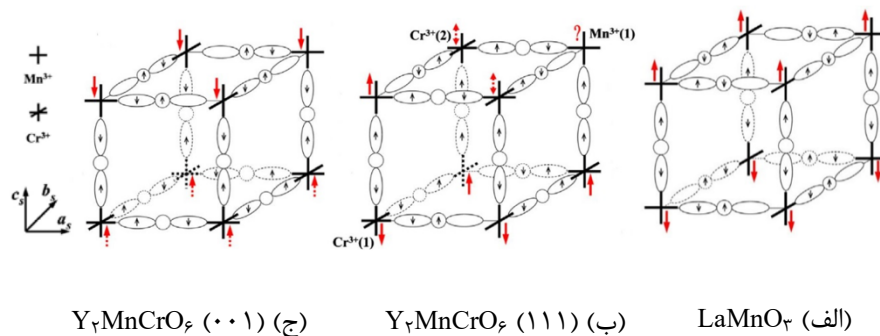
جدول (۳-۲) انرژی کل نسبی (نسبت به حالت فری‌مگناطیس (۰۰۱))، گاف نواری، مغناطش کل و گشتاور مغناطیسی تقریبی یون‌های Cr/Mn برای هر ساختار ترکیب Y_2MnCrO_6 [۹۴].

Mn/Cr order	E_{tot} (eV)	E_g (eV)	Moment (μ_B)		
			Formula unit	Mn	Cr
(001) FiM	0	0.47	1	3.8	-3.04
(001) FM	0.011	0.44	7	3.84	3.08
(110) FiM	0.09	0	1.2	3.86	-2.88
(110) FM	0.05	0.11	7	3.92	3.02
(111) FiM	0.135	0.02	1	3.72	-2.9
(111) FM	0.074	0.33	7	3.9	3.04

^۱ Anderson

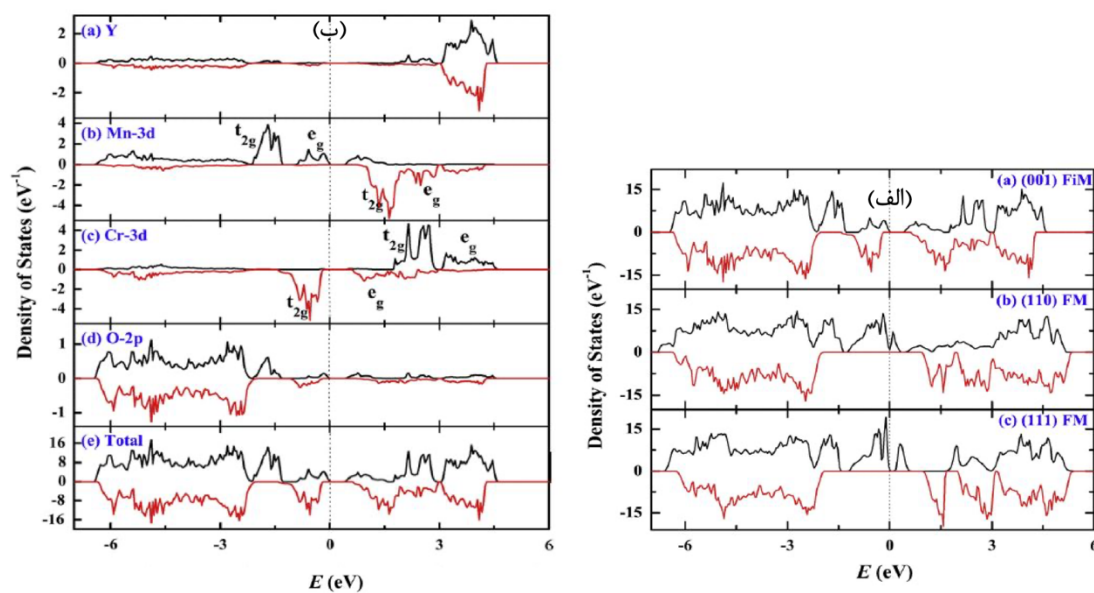
^۲ Lin Hao

^۳ Solid state reaction



شکل (۳-۱۴) طرحواره‌ای از ساختار بلوری و اندرکنش تبدیلی گودنا برای LaMnO_3 (الف)، Y_2MnCrO_6 (ب) با نظم سنگ‌نمکی و Y_2MnCrO_6 (ج) با نظم لایه‌ای [۹۴].

محاسبات نظری شامل انرژی کل، گشتاور مغناطیسی و گاف انرژی نشان دادند که بین چیدمان‌های سنگ‌نمکی، ستونی و لایه‌ای که به ترتیب به صورت (۱۱۱)، (۱۱۰) و (۰۰۱) نشان داده شده‌اند (شکل ۳-۱۴)، ساختار با نظم لایه‌ای کاتیون‌های جایگاه B دارای پایین‌ترین انرژی کل می‌باشد و بنابراین پایدارتر است. این نتایج در جدول ۳-۲ گزارش شده‌اند.

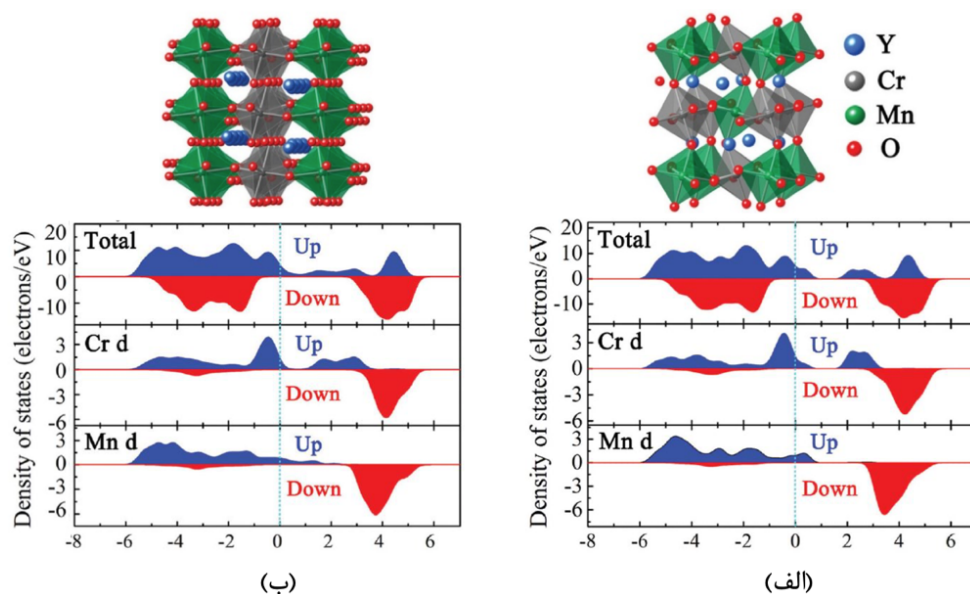


شکل (۳-۱۵) چگالی حالات کلی (DOS) برای سه چیدمان مختلف جایگاه B، (ب) چگالی حالات کلی و جزئی برای نظم لایه‌ای در پروسکایت دوگانه Y_2MnCrO_6 [۹۴].

شکل (۳-۱۵) چگالی حالات کلی و جزئی را برای سه چیدمان مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، YMCO با چیدمان لایه‌ای یک عایق فری مغناطیس می‌باشد و در نزدیکی سطح فرمی حالت‌های ۳d منگنز و کروم به ترتیب بیش‌ترین سهم را در چگالی حالات کلی کانال‌های اسپین بالا و پایین

دارا هستند. گشتاورهای مغناطیسی محاسبه شده برای کاتیون‌های Mn و Cr به ترتیب $3/8 \mu_B$ و $3/4 \mu_B$ می‌باشند که اندکی با مقادیر ۴ و $3 \mu_B$ برای یون‌های $Mn^{3+}(3d^4)$ و $Cr^{3+}(3d^3)$ با حالت اسپین زیاد تفاوت دارند. این تفاوت به دلیل هیبریدشدگی بین حالت‌های ۳d یون‌های Mn/Cr و O-2p می‌باشد. زیرا سهم اندکی از نوارهای O-2p در محدوده اطراف انرژی فرمی دیده می‌شود.

در ادامه مطالعات روی پروسکایت دوگانه Y_7CrMnO_6 که شامل یون‌های Mn^{3+} و Cr^{3+} در جایگاه B می‌باشد، این ترکیب در پژوهشی در سال ۲۰۱۸ تحت فشار بالا سنتز شد و با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و روش تابعی چگالی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت [۱۴]. نتایج نشان دادند که ساختارهای با نظم سنگ‌نمکی و لایه‌ای به صورت هم‌زمان در Y_7CrMnO_6 وجود دارند. مشابه ترکیب‌های بر پایه Cu^{2+} ، این ترکیب بر پایه Mn^{3+} سیستم جدید دیگری با نظم ساختاری لایه‌ای می‌باشد. محاسبات چگالی حالات با استفاده از تقریب GGA انجام شدند. این محاسبات برای آرایش‌های مختلف اسپینی در دو ساختار با آرایش سنگ‌نمکی و لایه‌ای انجام شدند و نتایج نشان دادند که برای هر دو این نظم‌های ساختاری آرایش اسپینی فرومغناطیس پایین‌ترین انرژی را داراست که در توافق با نتایج تجربی نیز می‌باشد [۱۴]. چگالی حالات کلی و جزئی برای نظم‌های سنگ‌نمکی و لایه‌ای در شکل (۳-۱۶) نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، برای هر دو نظم، چگالی حالات در سطح فرمی فقط در کانال اسپین بالا وجود دارند که نشان‌دهنده رفتار نیم فلزی ترکیب Y_7CrMnO_6 است.



شکل (۳-۱۶) ساختار بلوری و چگالی حالات کلی و جزئی چیدمان‌های (الف) سنگ‌نمکی و (ب) لایه‌ای پروسکایت دوگانه Y_7CrMnO_6 [۱۴].

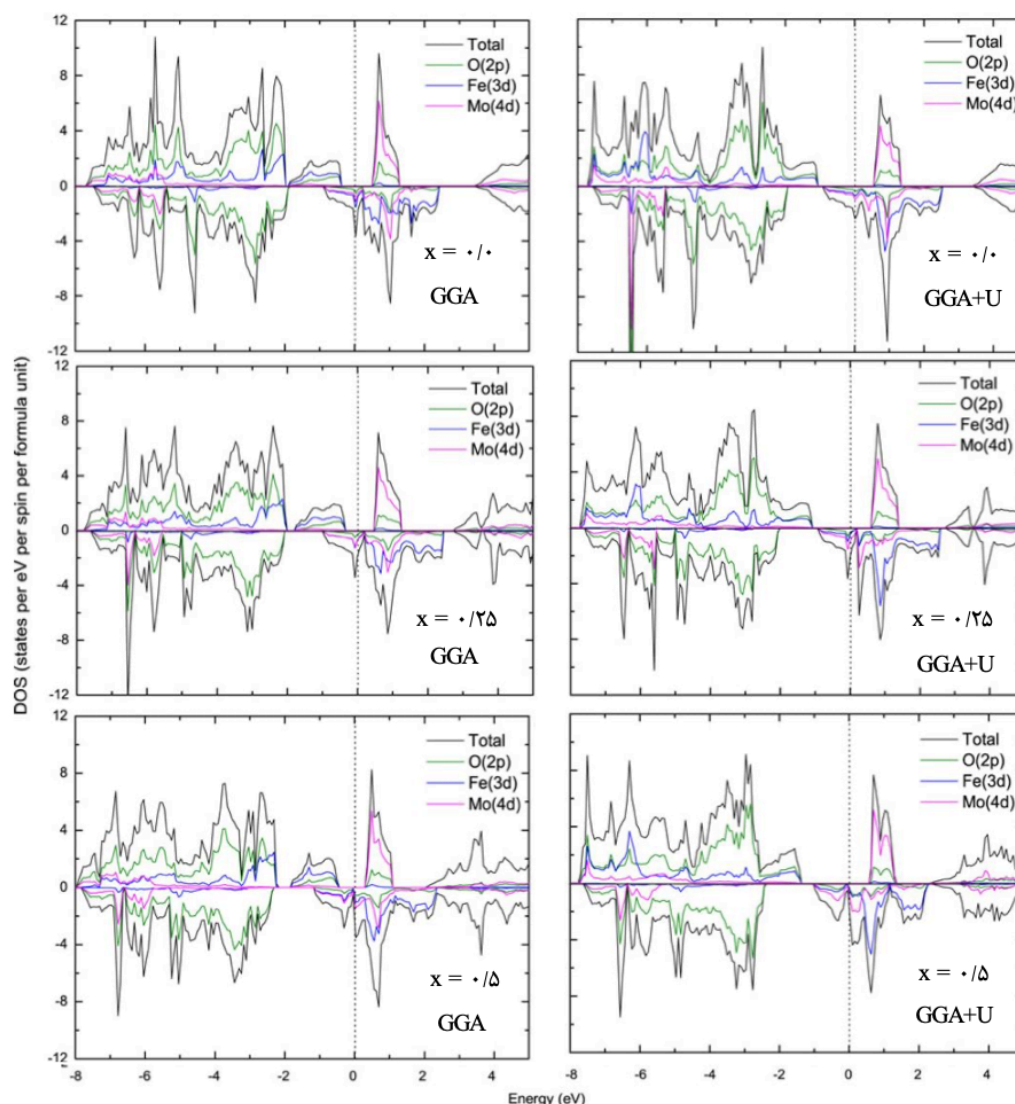
در ادامه این پژوهش‌ها، در سال‌های ۲۰۱۷ و ۲۰۱۸ نیز پروسکایت‌های دوگانه $\text{La}_2\text{CuIrO}_6$, $\text{La}_2\text{CuSnO}_6$ و $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_6$ به‌طور نظری مطالعه شدند [۹۵ و ۹۶].

۳-۵ بررسی اثر آلایش بر خواص الکترونی و مغناطیسی پروسکایت‌های دوگانه

آلایش شیمیایی شامل آلایش الکترون و حفره در جایگاه A پروسکایت‌های دوگانه روشی مهم جهت تغییر و اصلاح حالت ظرفیت کاتیون‌های جایگاه B و بهبود خواص آن‌ها می‌باشد. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، ترکیب $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌است. اخیراً مشاهده شده‌است که آلایش حامل‌ها در SFMO می‌تواند دمای فرومغناطیس آن را افزایش دهد. این جانشینی منجر به افزایش الکترون‌های زیر شبکه‌های Fe/Mo شده و چگالی الکترون‌ها را در سطح فرمی افزایش می‌دهد. از طرفی جفت‌شدگی فرومغناطیس مستقیماً به چگالی الکترون‌ها در سطح فرمی وابسته است. بنابراین تزریق الکترون به نوار رسانش از طریق آلایش یون‌های مناسب می‌تواند به برهم‌کنش مغناطیسی با دمای کوری بالا منجر شود [۹۶].

در همین راستا، در پژوهشی در سال ۲۰۰۷ خواص الکترونی و مغناطیسی SFMO آلایش شده با Nd (۵/۰ و $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{FeMoO}_6$ ($x = 0/0, 0/25$) به کمک DFT و استفاده از تقریب‌های GGA و GGA+U مورد بررسی قرار گرفت [۹۶]. با آلایش یون Nd^{3+} در جایگاه Sr^{2+} در حقیقت به سیستم الکترون تزریق شده است. نتایج این پژوهش نشان دادند که گشتاور مغناطیسی Mo با آلایش الکترون افزایش می‌یابد.

چگالی حالات کلی و جزئی محاسبه شده برای ترکیب $\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{FeMoO}_6$ ($x = 0/0, 0/25$ و $0/5$) در شکل (۳-۱۷) نشان داده شده‌است. همان‌طور که در چگالی حالات جزئی دیده می‌شود، حالتی که بین انرژی‌های ۸ eV تا ۲ eV قرار گرفته‌اند غالباً به اتم‌های اکسیژن مربوط می‌شوند. همچنین در نوار رسانش کانال اسپین پایین که به انرژی فرمی برخورد کرده‌است حالت‌های $\text{Fe-}3d\ t_{2g}$ و $\text{Mo-}4d\ t_{2g}$ بیش‌ترین سهم را دارا می‌باشند، در حالی که حالت‌های $\text{O-}2p$ مشارکت کم‌تری دارند. از طرف دیگر، نوار کانال اسپین بالا، دقیقاً زیر انرژی فرمی بیش‌تر از حالت‌های $\text{Fe-}3d\ e_g$ و $\text{O-}2p$ ، بدون سهم قابل توجهی برای $\text{Mo-}4d$ ، تشکیل می‌شود. از آنجایی که چگالی حالات Nd دور از سطح فرمی قرار گرفته‌اند (حدود انرژی‌های ۳ eV)، در نمودارهای DOS نشان داده نشده‌اند. به دلیل آلایش الکترون، سطح فرمی به سمت انرژی‌های بالاتر جابجا شده‌است و تغییراتی در ساختار الکترونی مشاهده می‌شود. از چگالی حالات جزئی Fe و Mo می‌توان دریافت که الکترون‌های آلایش شده غالباً به حالت‌های $\text{Mo-}4d\ t_{2g}$ انتقال یافته‌اند. با در نظر گرفتن پتانسیل هابارد، نتایج GGA+U افزایش قابل توجهی را در گاف نواری نشان می‌دهند.



شکل (۳-۱۷) چگالی حالات کلی و جزئی محاسبه شده با تقریب‌های GGA و GGA+U برای ترکیب $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeMoO}_6$ با $x = 0/0, 0/25, 0/5$. انرژی فرمی با نقطه‌چین مشخص شده است [۹۶].

همان‌طور که می‌دانیم ساختار الکترونی و خواص مغناطیسی پروسکایت‌های دوگانه به‌طور قابل توجهی به حالت ظرفیت کاتیون‌های B و B' بستگی دارد. آرایش در جایگاه A با تزریق الکترون یا حفره ابزار مهمی برای اصلاح و تغییر حالت ظرفیت یون‌های جایگاه B می‌باشد. برای مثال، در اثر حفره‌های تزریق شده از آرایش Sr در ترکیب‌های $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$ [۹۷] و La_2VMnO_6 [۹۸] گذاری از فاز عایق به نیم‌فلز حاصل می‌شود. در مورد آرایش Sr در $\text{La}_2\text{CrRuO}_6$ یک گذار از ساختار بلوری تک‌میلی به سه‌میلی^۱ به‌همراه گذاری از رفتار فری‌مغناطیس به حالت پایه پادفری‌مغناطیس مشاهده شده است [۹۹]. در ترکیب $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ که به‌طور

^۱ Triclinic

گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌است، با آرایش La حالت ظرفیت Fe تغییر می‌کند و دمای کوری افزایش می‌یابد [۷۱].

اخیراً، $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ (BMMO) در پژوهشی توسط آزاد^۱ و همکارانش سنتز و مطالعه شده‌است [۱۰۰]. در این پژوهش گزارش شده‌است که BMMO در گروه فضایی $\text{Fm-}\bar{3}\text{m}$ بلوری شده و عناصر واسطه Mn^{2+} و Mo^{6+} به صورت پادرومغناطیس جفت می‌شوند [۹۲]. گروه دیگری با مطالعه نظری BMMO و با استفاده از تقریب GGA، رفتار فلزی و حالات ظرفیت Mn^{3+} و Mo^{5+} را برای این ترکیب پیش‌بینی کرده‌اند [۱۰۱]. در پژوهش دیگری روی BMMO، با در نظر گرفتن ساختارهای مختلف مغناطیسی و اثر همبستگی الکترون‌های فلزات واسطه، گزارش شد که این ترکیب عایق فرومغناطیس است [۱۰۲]. در این ترکیب اگر یون‌های Ba^{2+} با یون‌های La^{3+} جایگزین شوند، حالات ظرفیت Mn و Mo تغییر خواهند کرد تا خنثایی بار را حفظ کنند که به خواص مغناطیسی و الکترونی خاصی منجر می‌شود. بنابراین، برای کشف اثر آرایش الکترون در BMMO آلاییده با La، در پژوهش دیگری در سال ۲۰۱۹ با استفاده از روش DFT به بررسی ساختار الکترونی و خواص مغناطیسی $\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{MnMoO}_6$ پرداخته شد [۱۰۳]. در این پژوهش دریافت شد که آرایش La در $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ برای $x = 0/25, 0/5, 0/75$ و $1/0$ منجر به خاصیت نیم‌فلزی می‌شود؛ درحالی‌که برای $x = 2/0$ و $x = 1/0$ که با ترکیب اولیه $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ متفاوتند، خاصیت فلزی مشاهده می‌شود. الکترون‌های اضافی القا شده در سری $\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{MnMoO}_6$ به جایگاه Mo تزریق شده‌اند که به فلزی شدن یک کانال اسپینی سیستم منجر می‌شوند. همچنین در اثر آرایش La جفت‌شدگی پادرومغناطیس یون‌های Mn در BMMO به آرایش پادرومغناطیس یون‌های Mn و Mo در ترکیب آلاییده تغییر کرد.

در تحقیق پیش‌رو، پس از معرفی پروسکایت دوگانه Sr_2MnVO_6 و بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی آن به مطالعه اثر تزریق الکترون از طریق آرایش یون جایگاه A می‌پردازیم. از آنجایی که هدف ما پس از معرفی ترکیب جدیدی با خاصیت نیم‌فلزی، تلاش برای یافتن پروسکایت دوگانه‌ای با خاصیت چندفروبی است؛ با توجه به مرور کارهای قبلی انجام شده یکی از یون‌های جانشین شده در جایگاه A را یون Bi انتخاب کردیم. این آرایش را تا جایی ادامه دادیم که یون Bi کاملاً جایگزین یون Sr شد و پروسکایت دوگانه جدید Bi_2MnVO_6 را معرفی کردیم.

^۱ Azad

فصل چهارم: نتایج و بحث

بررسی ساختار الکترونی، مغناطیسی و نوری پروسکایت‌های

دوگانه $A_2MnB'O_6$

۴-۱ مقدمه

هدف ما در این پژوهش یافتن پروسکایت‌های دوگانه چندفرویی جدید و بررسی نظری خواص ساختاری، الکترونی، مغناطیسی و نوری آن‌ها می‌باشد. همان‌طور که در فصل اول اشاره شد، پروسکایت‌های دوگانه با فرمول کلی $A_2BB'O_6$ ساختارهای بسیار انعطاف‌پذیری دارند و انتخاب مناسب کاتیون‌های جایگاه‌های A، B و B' امکان یافتن ترکیبات با خواص متنوع را فراهم می‌کند. بدین منظور، پروسکایت دوگانه Sr_2MnVO_6 (SMVO)، به‌عنوان اولین ترکیب مورد بررسی انتخاب شد.

در یک ساختار پروسکایت دوگانه با یک کاتیون دوظرفیتی در جایگاه A (Sr^{2+})، میانگین حالات ظرفیت کاتیون‌های جایگاه‌های B و B' باید ۸+ باشد. از آنجایی که پایدارترین حالت اکسایش یون وانادیوم (V^{5+}) می‌باشد، حالت اکسایش منگنز (Mn) باید ۳+ باشد. براساس قوانین گودنا-کاناموری انتظار می‌رود که در ترکیب پیشنهاد شده (SMVO) یک برهم‌کنش ابرتبادلی بین اوربیتال‌های خالی و نیمه‌پر یون‌های به‌ترتیب $V^{5+}(3d^0)$ و $Mn^{3+}(3d^4)$ اتفاق بیفتد. بنابراین پیش‌بینی می‌شود که SMVO یک ترکیب فرومغناطیس باشد که حضور یون d^0 در جایگاه B (V^{5+}) می‌تواند به یک جابجایی غیرمرکزی در هشت‌وجهی‌های VO_6 منجر شود.

پس از معرفی و بررسی ترکیب Sr_2MnVO_6 به بررسی اثر جانشینی یون‌های Sn و Bi در جایگاه Sr پرداخته و در نهایت دو ترکیب Sn_2MnVO_6 و Bi_2MnVO_6 به‌عنوان دو پروسکایت دوگانه جدید معرفی و مطالعه شدند. در ادامه، به منظور بررسی اثر تغییر یون جایگاه B، به مطالعه ترکیب Sn_2MnTaO_6 پرداخته شد. در گام اول محاسبات، پارامترهای ورودی مربوط به کد محاسباتی سیستم بهینه‌سازی شدند و سپس خواص ساختاری، الکترونی، مغناطیسی و نوری این ترکیبات محاسبه و بررسی شدند.

همان‌طور که در فصل دوم بیان شد، در این پژوهش محاسبات ما در چارچوب نظریه تابعی چگالی، با کد محاسباتی سیستم که بر پایه بسط تابع موج بر حسب ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی و تقریب محاسباتی شبه‌پتانسیل استوار است، انجام گرفته‌است. همچنین، در تمام محاسبات برای تابع تبادلی-همبستگی از تقریب شیب تعمیم‌یافته PBE - GGA(+U) استفاده شد.

۴-۲ بهینه‌سازی پارامترها

قبل از شروع محاسبات و بررسی نتایج، به‌منظور افزایش دقت و سرعت همگرایی و همچنین کاهش زمان انجام محاسبات برخی از پارامترها شامل انرژی قطع و بردار شبکه‌بندی (که تعداد نقاط در فضای وارون را مشخص می‌کند) بایستی بهینه شوند.

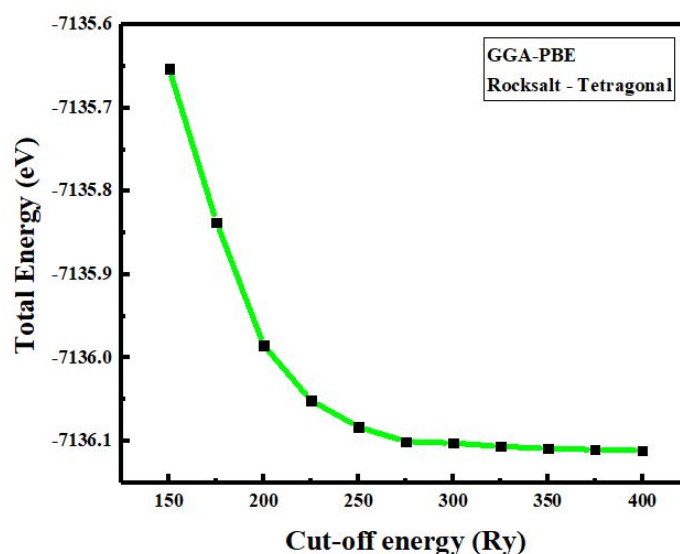
۴-۲-۱ انرژی قطع

برای محاسبه بسیاری از کمیت‌های فیزیکی نظیر چگالی بار، پتانسیل و انرژی در ساختارهای متناوب و دوره‌ای و همچنین تبدیل فوریه کمیت‌های فیزیکی از فضای وارون به فضای حقیقی و بالعکس نیاز است انتگرال‌هایی را در این فضاها محاسبه نماییم. برای محاسبه این انتگرال‌ها در فضاها مورد نظر این فضاها را شبکه‌بندی می‌کنیم. اگر فاصله بین نقاط شبکه‌بندی شده را در فضای حقیقی با Δx نمایش دهیم رابطه آن با انرژی قطع^۱ (E_{cut}) به صورت زیر خواهد بود:

$$E_{cut} = \frac{\pi^2}{2\Delta x} \quad (۱-۴)$$

هرچه مقدار این انرژی بیش‌تر شود، در شبکه حقیقی فاصله نقاط کم‌تر و تعداد آن‌ها بیش‌تر می‌شود. بنابراین تعداد بیش‌تری از نقاط در انتگرال‌گیری مشارکت می‌کنند که این باعث افزایش دقت انتگرال‌گیری در فضای حقیقی می‌شود.

به منظور بررسی مقدار بهینه‌شده انرژی قطع محاسبات کاملی برای ساختار بلوری چهارگوشی با چیدمان سنگ‌نمکی یون‌های Mn و V در ترکیب SMVO انجام گرفت و از نتایج آن برای سایر ساختارهای این ترکیب نیز استفاده شد. محاسبات مشابهی برای سایر ترکیب‌های بررسی شده در این پژوهش انجام شد.



شکل (۱-۴) نمودار انرژی کل بر حسب انرژی قطع برای ساختار چهارگوشی ترکیب SMVO با آرایش سنگ‌نمکی یون‌های جایگاه B و B'.

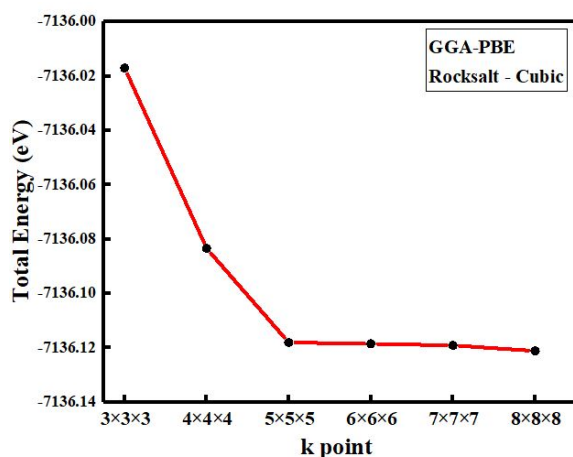
برای به دست آوردن مقدار بهینه و مناسب این پارامتر، تمام پارامترها به غیر از انرژی قطع در فایل ورودی دقیق و بزرگ انتخاب شدند تا اطمینان حاصل شود که آن پارامترها خود باعث بروز خطا نمی‌شوند. سپس انرژی قطع را در هر مرحله تغییر داده تا انرژی کل ساختار به ازای مقادیر متفاوت انرژی قطع همگرا شود. دقت

^۱ Cut-off energy

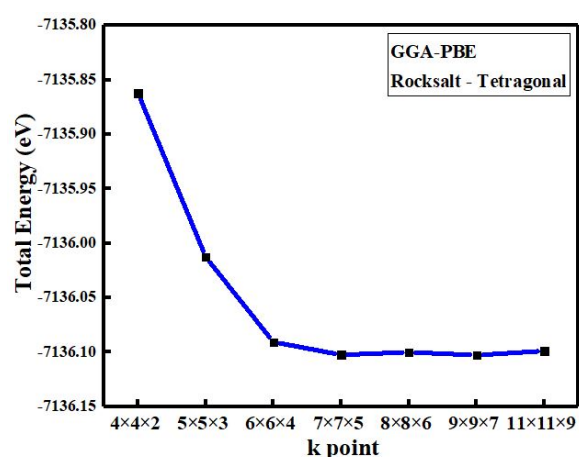
محاسبه انرژی در فایل‌های ورودی 10^{-4} eV در نظر گرفته شد. شکل (۴-۱) نتیجه این محاسبات را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، تغییرات انرژی کل بر حسب انرژی قطع بعد از حدود ۲۷۵ Ry روند یکنواختی دارد که برای دقت بیش‌تر مقدار ۳۰۰ Ry برای همه محاسبات مورد استفاده قرار گرفت.

۴-۲-۲ بردار شبکه‌بندی و تعداد نقاط k در فضای وارون

در کد محاسباتی SIESTA مش‌بندی فضای وارون k به‌روش منخارست-پک^۱ و در راستاهای آزادی و دوره‌ای ساختار انجام می‌شود که در حالت کلی و برای سیستم‌های با سه درجه آزادی مانند سیستم‌های کپه‌ای به‌صورت (صحیح، $N \times M \times K \neq 0$) می‌باشد [۱۰۴]. هرچه سلول و ساختار مورد بررسی ما ابعاد بزرگ‌تری داشته باشد، فضای وارون آن (منطقه بریلوئن) متناسب با ابعاد کوچک‌تری خواهد بود و برعکس. هر چه فضای وارون کوچک‌تر شود به تعداد مش‌بندی و نقاط k کم‌تری در منطقه بریلوئن نیازمندیم. برای به‌دست آوردن مقدار بهینه و مناسب این پارامتر، تمام پارامترها به‌غیر از مش‌بندی فضای وارون در فایل ورودی دقیق و بزرگ انتخاب شدند تا اطمینان حاصل شود که آن پارامترها خود باعث بروز خطا نگردند. با توجه به بخش قبل، برای انرژی قطع مقدار ۳۰۰ Ry انتخاب شد. سپس مش‌بندی فضای وارون را در هر مرحله تغییر داده و مقدار انرژی کل مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل (۴-۲) برای ساختار مکعبی، مقدار $5 \times 5 \times 5$ و برای ساختارهای چهارگوشی، تک‌میلی، سه‌میلی و راست‌لوزی^۲ مش‌بندی $7 \times 7 \times 5$ انتخاب شد.



(ب)



(الف)

شکل (۴-۲) نمودار انرژی کل بر حسب مش‌بندی فضای وارون برای ساختارهای (الف) چهارگوشی و (ب) مکعبی با آرایش سنگ‌نمکی یون‌های جایگاه B و B'.

^۱ Monkhorst-pack

^۲ Orthorhombic

۴-۲-۳ مجموعه پایه‌ها

یکی دیگر از کمیت‌هایی که باعث افزایش دقت محاسبات می‌شود انتخاب یک پایه مناسب به ازای اوربیتال‌های اتم‌های تشکیل دهنده ساختار مورد بررسی می‌باشد. همان‌طور که در فصل سوم نیز اشاره شد کد محاسباتی SIESTA توابع موج تک‌ذره‌ای کوهن-شم را بر حسب ترکیب خطی از پایه‌های اوربیتال‌های اتمی بسط می‌دهد. اوربیتال‌های اتمی را می‌توان به‌صورت حاصل ضرب تابع شعاعی در هماهنگ‌های کروی در نظر گرفت. دقت محاسبات وابسته به شکل این پایه‌ها می‌باشد. در تمامی محاسبات این پژوهش از مجموعه پایه DZP استفاده شده‌است.

۴-۳ بررسی خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب Sr_2MnVO_6

۴-۳-۱ بهینه‌سازی ساختاری

پس از بهینه‌سازی پارامترهای مورد نیاز برای انجام محاسبات و پیش از بررسی خواص الکترونی لازم است ساختار و موقعیت اتم‌ها بهینه شوند. این کار توسط رهیافت دینامیک ملکولی^۱ (MD) انجام می‌گیرد. این رهیافت به مطالعه دینامیک یونی و نیروهای بین اتمی می‌پردازد. روش‌های دینامیک ملکولی متفاوتی وجود دارد، در انجام محاسبات این پژوهش از روش همیوگ^۲ (CG) استفاده شده‌است که توسط آن موقعیت اتم‌ها دائماً تغییر می‌کند و در وضعیت‌های متفاوت نیروی بین آن‌ها توسط روش هلمن-فاینمن^۳ تا زمانی که انرژی کل ساختار و سیستم به ازای موقعیت اتم‌ها و یون‌ها کمینه شود ادامه می‌یابد. دقت نیروی بین اتمی و بیشینه تغییرات آن به‌عنوان پارامتر ورودی تعریف می‌شوند که در این پژوهش مقدار $0.01 \text{ eV/\AA}$ انتخاب شده‌است.

از آنجایی که تاکنون گزارش تجربی و نظری در خصوص پروسکایت دوگانه SMVO ارائه نشده‌است، در این مطالعه محاسبات با بهینه‌سازی ساختار بلوری آغاز شد. به‌منظور مطالعه‌ای جامع، هر سه آرایش ممکن برای جایگاه‌های B و B' شامل چیدمان‌های سنگ‌نمکی، ستونی و لایه‌ای، که در فصل اول معرفی شدند، مورد بررسی قرار گرفتند. جهت یافتن ساختار پایه، در هر چیدمان فازهای بلوری مختلفی بررسی شدند. اغلب پروسکایت‌های دوگانه $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ با نظم جایگاه B در گروه فضایی تک‌میلی ($p2_1/c$) بلوری می‌شوند [۳]. با این وجود بسته به مقدار اعوجاج هشت‌وجهی‌ها در بلور، سایر گروه‌های فضایی نیز امکان‌پذیرند. یکی از راه‌های پیش‌بینی مقدار کج‌شدگی و اعوجاج هشت‌وجهی در یک پروسکایت دوگانه، بررسی عامل انحراف (t) می‌باشد که با رابطه زیر داده می‌شود [۹۲]:

^۱ Molecular dynamics

^۲ Conjugate Gradients

^۳ Hellmann-Feynman

$$t = \frac{2r_A + 2r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_{B'} + 2r_O)} \quad (2-4)$$

با به کارگیری رابطه (۲-۴) و با در نظر گرفتن شعاع‌های یونی مختلف ارائه شده برای یون Mn در دو حالت با اسپین زیاد و کم [۱۰۵] به ترتیب مقادیر ۱/۰۰۸ و ۱/۰۲۴ برای t به دست آمدند. با توجه به مقادیر به دست آمده برای عامل انحراف و به منظور یافتن ساختار بلوری پایه، سه فاز مکعبی (Fm-3m, No. ۲۲۵)، چهارگوشی (I4/m, No. ۸۷) و تک میلی (P21/n, No. ۱۴) مورد بررسی قرار گرفتند.

برای شروع بهینه‌سازی فازهای مکعبی، چهارگوشی و تک میلی، پارامترهای شبکه و موقعیت اتم‌های پروسکایت‌های دوگانه مشابه به ترتیب La_2VMnO_6 [۱۰۶]، $\text{Sr}_2\text{FeCoO}_6$ [۱۰۷] و Ba_2YReO_6 [۱۰۸]، که دارای مقدار t محاسبه شده و شعاع‌های یونی بسیار نزدیکی به SMVO می‌باشند، به عنوان داده‌های ورودی اولیه در نظر گرفته شدند. در این محاسبات، برای سلول مکعبی ۴۰ اتم و برای سلول‌های چهارگوشی و تک میلی ۲۰ اتم در نظر گرفتیم. در این بخش فاز تمامی ساختارهای مورد بررسی فرومغناطیس در نظر گرفته شد. بعد از بهینه‌سازی کامل شامل بهینه‌سازی پارامترهای شبکه و موقعیت اتم‌ها، انرژی‌های کل به دست آمده برای این فازها با هم مقایسه شده و در جدول (۱-۴) گزارش شدند. باید توجه کرد که پس از واهلش ساختار، برای فاز تک میلی گذاری به فاز چهارگوشی اتفاق افتاد. برای بررسی بیش تر این موضوع مقادیر ورودی جدید $5/5 \text{ \AA}$ $a = 5/95 \text{ \AA}$ ، $b = 8/0 \text{ \AA}$ ، $c = 90^\circ$ و $\alpha = \gamma = 100^\circ$ برای پارامترهای شبکه تک میلی انتخاب شدند که در نهایت باز هم به فاز چهارگوشی تغییر کرد. بنابراین دو فاز مکعبی و چهارگوشی به عنوان فازهای پایدار ترکیب SMVO معرفی می‌شوند و نتایج جدول (۱-۴) نشان می‌دهند که برای چیدمان سنگ‌نمکی، حالت پایه این ترکیب فاز مکعبی با ثابت شبکه $7/87 \text{ \AA}$ می‌باشد. در ادامه، چیدمان‌های ستونی و لایه‌ای نیز برای این فازها بررسی شدند که انرژی کل و پارامترهای شبکه پس از بهینه‌سازی کامل در جدول (۱-۴) گزارش شده‌اند. همان‌طور که نتایج جدول نشان می‌دهند در آرایش ستونی نیز فاز مکعبی نسبت به فاز چهارگوشی دارای انرژی کل پایین‌تری می‌باشد و در نتیجه پایدارتر است. برخلاف دو چیدمان سنگ‌نمکی و ستونی، هنگامی که کاتیون‌های جایگاه‌های B و B' با نظم لایه‌ای قرار می‌گیرند فاز چهارگوشی در انرژی پایین‌تری نسبت به فاز مکعبی قرار می‌گیرد. در جدول (۱-۴)، تعدادی از پارامترهای شبکه گزارش شده مربوط به ترکیبات مشابه جهت مقایسه یادداشت شده‌است. با مقایسه نتایج لیست شده در این جدول دریافت می‌شود که کمینه انرژی کل به فاز چهارگوشی با آرایش لایه‌ای کاتیون‌های B و B' مربوط می‌شود و این ساختار به عنوان حالت پایه معرفی می‌شود. در جدول (۱-۴)، انرژی کل محاسبه شده برای حالت پایه صفر در نظر گرفته شده و انرژی کل سایر فازها نسبت به این حالت محاسبه و یادداشت شده‌است.

به منظور بررسی پایداری فاز حالت پایه ترکیب SMVO، انرژی تشکیل آن که به صورت اختلاف بین انرژی کل ترکیب و انرژی های کل عناصر موجود در ترکیب تعریف می شود، با استفاده از رابطه (۳-۴) محاسبه شد [۱۰۹]:

$$E_f = E_{tot}(\text{Sr}_2\text{MnVO}_6) - (2E_{\text{Sr}} + E_{\text{Mn}} + E_{\text{V}} + 6E_{\text{O}}) \quad (3-4)$$

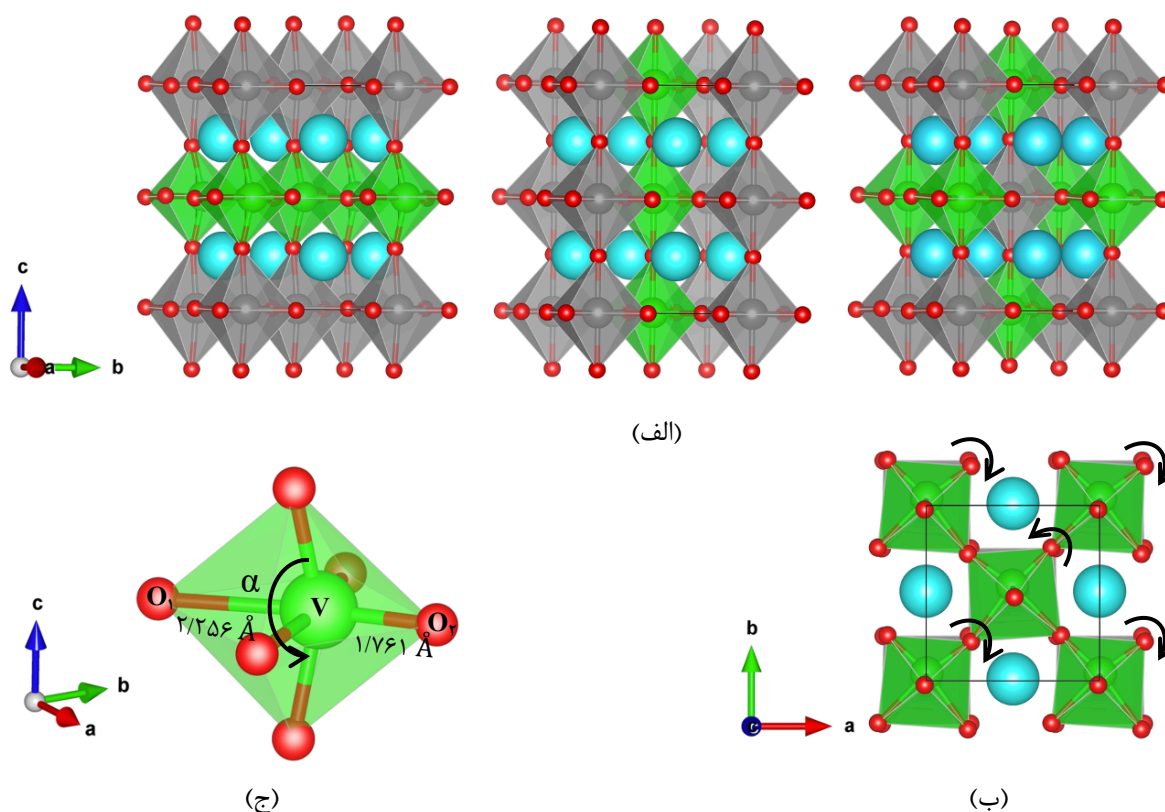
مقدار محاسبه شده $E_f = -8/37 \text{ eV}$ پایداری پروسکایت دوگانه SMVO را با تشکیل خودبخودی تایید می کند. شکل (۳-۴) ساختار بلوری SMVO را در فاز چهارگوشی برای سه آرایش مختلف در نظر گرفته شده برای کاتیون های جایگاه B نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود پس از واهلش ساختار، در حالت پایه (فاز چهارگوشی با آرایش لایه ای) اعوجاج قابل توجهی در هشت وجهی های VO_6 ایجاد می شود که به دلیل جابجایی غیرمرکزی یون وانادیوم از مرکز هشت وجهی می باشد و منجر به تغییر طول پیوندهای V-O می شود. میزان این اعوجاج با انحراف زاویه α از 180° درجه تعیین می شود.

جدول (۱-۴) انرژی کل نسبی و پارامترهای شبکه بهینه سازی شده. طول پیوند $\text{V-O}_{1(2)}$ و زاویه پیوند O-V-O (α) در شکل (۴-۳) نشان داده شده اند؛ $(\text{V-O})_{\text{Avg}}$ میانگین طول پیوند V-O در هشت وجهی VO_6 است.

	سنگ نمکی		ستونی		لایه ای	
	چهارگوشی	مکعبی	چهارگوشی	مکعبی	چهارگوشی	مکعبی
a (Å)	5/57 5/57 [76] 5/46 [106]	7/87 7/85 [69] 8/06 [68]	5/56	7/90	5/64	7/89
c (Å)	7/87 7/88 [76] 7/71 [107]	7/87 7/85 [69] 7/06 [68]	7/89	7/90	7/87	7/89
V-O₁ (Å)	1/91	1/91	1/88	2/18	2/25	2/17
V-O₂ (Å)	1/91	1/91	1/88	1/78	1/76	1/77
(V-O)_{Avg} (Å)	1/91	1/91	1/91	1/92	1/95	1/99
O-V-O (α) (deg.)	179/64 177/6 [76]	179/97	179/99	165/98	155/50	159/51
V (Å²)	244/62	488/93	244/67	493/22	250/84	491/72
ΔE_{tot} (eV)	0/39	0/38	0/24	0/07	0/00	0/08

همچنین یک کج شدگی در این هشت وجهی ها مشاهده می شود به طوری که جهت کج شدگی هشت وجهی مرکزی برخلاف هشت وجهی های گوشه می باشد. چنین کج شدگی و اعوجاج هایی در هشت وجهی های MnO_6

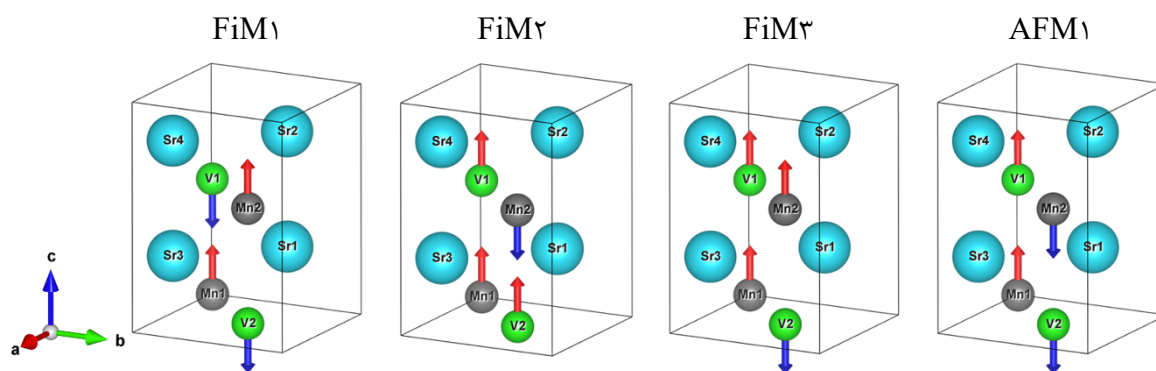
مشاهده نمی‌شود. به‌طور کلی بیش‌ترین انحراف از ساختار مرکز تقارنی در فاز حالت پایه دیده می‌شود. در حقیقت، برای داشتن ساختاری پایدار، به‌منظور کمینه کردن نیروهای بین اتمی، هشت‌وجهی‌ها باید از پیکربندی ایده‌آل خود خارج شوند. مطابق مقادیر طول پیوند و زاویه انحراف یون V در هشت‌وجهی VO_6 که در جدول (۴-۱) ذکر شده‌اند، می‌توان دریافت که جابجایی غیرمرکزی قابل توجهی برای یون وانادیوم در هیچ‌کدام از فازهای مکعبی و چهارگوشی با آرایش ستونی انحراف طول پیوند V-O از مقدار متوسط بسیار اندک است درحالی‌که فاز مکعبی با آرایش‌های ستونی و لایه‌ای که دارای پارامترهای شبکه مشابهی می‌باشند اعوجاج بیش‌تری نسبت به آرایش سنگ‌نمکی دارند.



شکل (۴-۳) (الف) ساختار بلوری SMVO در فاز چهارگوشی ($I4/m$) با آرایش‌های به‌ترتیب از راست به چپ سنگ‌نمکی، ستونی و لایه‌ای؛ (ب) نمایش هشت‌وجهی‌های VO_6 در حالت پایه و جهت کج‌شدگی آن‌ها؛ (ج) اعوجاج هشت‌وجهی‌های VO_6 ، جابجایی غیرمرکزی یون V در راستای b و انحراف زاویه O-V-O از 180° .

۴-۳-۲ ساختار الکترونی و خواص مغناطیسی

پس از یافتن فاز پایدار ترکیب SMVO، خواص مغناطیسی آن بررسی شد. بدین منظور، انرژی کل و گشتاور مغناطیسی چهار پیکربندی مغناطیسی مختلف شامل حالات پادفرومغناطیس (AFM) و فری مغناطیس (FiM) و یک حالت فرومغناطیس (FM) برای هر دو فاز مکعبی و چهارگوشی محاسبه شدند. در شکل (۴-۴) جهت‌گیری‌های تعیین شده به‌عنوان داده ورودی برای اسپین اتم‌های فلزات واسطه (Mn و V) در هر کدام از این حالت‌ها نمایش داده شده‌است. این شکل موقعیت اتم‌ها در سلول واحد شبکه چهارگوشی با نظم سنگ‌نمکی را نشان می‌دهد. از آنجایی که آرایش‌های مختلف B و B' می‌توانند قویاً بر برهم‌کنش‌های مغناطیسی تأثیر بگذارند، هر سه آرایش سنگ‌نمکی، ستونی و لایه‌ای برای محاسبه خواص مغناطیسی در نظر گرفته شدند.



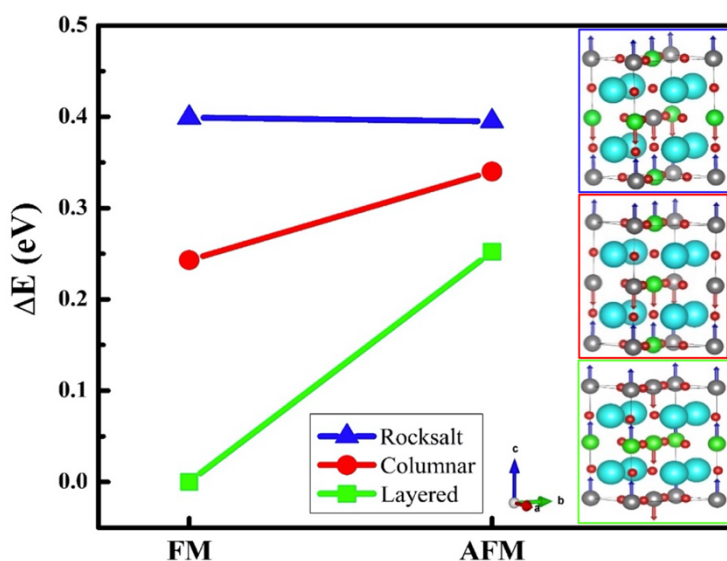
شکل (۴-۴) جهت‌گیری اسپین‌ها در چهار حالت مختلف فری مغناطیس و پادفرومغناطیس در سلول واحد SMVO با فاز چهارگوشی و آرایش سنگ‌نمکی یون‌های Mn و V. اتم‌های اکسیژن جهت وضوح بیش‌تر سایر اتم‌ها نشان داده نشده‌اند.

پس از بهینه‌سازی کامل و واهلش ساختار، مقادیر انرژی کل نسبی برای حالات مغناطیسی در نظر گرفته‌شده در تمامی فازهای مورد بررسی محاسبه شدند که نتایج آن در جدول (۲-۴) گزارش شده‌است. همان‌طور که این نتایج نشان می‌دهند پس از بررسی حالات مختلف مغناطیسی برای فازهای مختلف ترکیب SMVO، پایین‌ترین انرژی مربوط به حالت فرومغناطیس فاز چهارگوشی با آرایش لایه‌ای می‌باشد که در جدول (۲-۴) انرژی کل آن صفر در نظر گرفته‌شده و انرژی سایر فازها نسبت به آن محاسبه شده‌است. حالات پادفرومغناطیس گزارش شده در این جدول پایدارترین حالت به دست آمده در میان حالات پادفرومغناطیس و فری مغناطیس در نظر گرفته‌شده برای هر ساختار می‌باشند.

جدول (۲-۴) انرژی کل نسبی (نسبت به حالت پایه) برای دو حالت فرومغناطیس (FM) و پادفرومغناطیس (AFM) در فازهای مختلف با چیدمان‌های سنگ نمکی، ستونی و لایه‌ای.

		سنگ نمکی		ستونی		لایه‌ای	
		چهارگوشی	مکعبی	چهارگوشی	مکعبی	چهارگوشی	مکعبی
	FM	۰/۳۹۹	۰/۳۸۳	۰/۲۴۳	۰/۰۷۷	۰	۰/۰۸۰
ΔE_{tot} (eV)	AFM	۰/۳۹۵	۰/۳۸۴	۰/۳۴۰	۰/۰۷۶	۰/۲۵۲	۰/۲۱۹

همان‌طور که جدول (۲-۴) نشان می‌دهد، در آرایش سنگ نمکی، حالت فرومغناطیس فاز مکعبی و در آرایش ستونی، حالت پادفرومغناطیس فاز مکعبی در انرژی پایین‌تری قرار دارند و این حالات به‌عنوان حالات پایه در چیدمان‌های مربوطه معرفی می‌شوند. جهت‌گیری اسپین‌ها در پایدارترین حالت پادفرومغناطیس برای آرایش‌های سنگ نمکی، ستونی و لایه‌ای در شکل (۴-۵) به‌ترتیب از بالا به پایین نمایش داده شده‌اند.



شکل (۴-۵) اختلاف انرژی کل نسبت به حالت پایه (ΔE_{tot}) برای فاز چهارگوشی با آرایش سنگ نمکی، ستونی و لایه‌ای. جهت‌گیری اسپین در پایدارترین حالت پادفرومغناطیس برای آرایش‌های سنگ نمکی، ستونی و لایه‌ای به‌ترتیب از بالا به پایین نمایش داده شده است.

اختلاف انرژی بین دو حالت FM و AFM در فاز چهارگوشی با آرایش‌های مختلف سنگ نمکی، ستونی و لایه‌ای در شکل (۴-۵) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود این اختلاف انرژی برای آرایش لایه‌ای بیشینه بوده و برای نظم ستونی مقدار کم‌تری دارد. در آرایش سنگ نمکی مقدار اختلاف انرژی تنها به اندازه ۴ meV است که بیان‌گر جفت‌شدگی مغناطیسی ضعیف در این پیکربندی می‌باشد. در این آرایش، یون‌های Mn که نسبت به یون‌های V نقش مهم‌تری در برهم‌کنش‌های مغناطیسی دارند با یکدیگر از طریق هم‌پوشانی مستقیم

اوربیتال‌های جایگزیده d برهم‌کنش می‌کنند (برهم‌کنش مستقیم). به دلیل فاصله نسبتاً زیاد بین یون‌های Mn در این آرایش ($d_{Mn-Mn} = a = b = 5/57 \text{ \AA}$) و مشخصه کوتاه‌برد برهم‌کنش تبدالی مستقیم، هم‌پوشانی اوربیتالی ضعیفی بین این یون‌ها وجود دارد که به برهم‌کنش مغناطیسی ضعیفی منجر می‌شود. در نتیجه، پیکربندی‌های مختلف مغناطیسی (FM و AFM) در آرایش سنگ‌نمکی نمی‌تواند اختلاف قابل توجهی در انرژی کل سیستم ایجاد کنند.

در آرایش ستونی، موقعیت یون‌ها در صفحات موازی صفحه ab مانند آرایش سنگ‌نمکی می‌باشد اما هر یون منگنز در هر ستون از طریق اتم‌های اکسیژن برهم‌کنش غیرمستقیم، برهم‌کنش ابرتبدالی، با دو یون منگنز دیگر دارد. بنابراین حالت‌های مغناطیسی مختلف در آرایش ستونی نقش مهم‌تری نسبت به آرایش سنگ‌نمکی در مقدار انرژی کل سیستم ایفا می‌کنند. در نهایت، در آرایش لایه‌ای، در هر صفحه (موازی ab) برهم‌کنش ابرتبدالی قوی بین هر یون منگنز با چهار یون منگنز دیگر وجود دارد که به اختلاف انرژی نسبتاً زیادی بین حالات فرو و پادفرومغناطیس منجر می‌شود (شکل ۴-۵).

تصویر یونی ترکیب SMVO به صورت $Sr^{2+}Mn^{m+}V^{n+}O_6^{2-}$ می‌باشد. در این مورد، همان‌طور که قبلاً بیان شد، میانگین حالات اکسایش کاتیون‌های جایگاه B مقدار ۴+ است که با ترکیب‌های ۴ و ۵، ۳ و ۶ یا ۲ و ۳ برای n و m امکان‌پذیر می‌باشد. اگر یون‌های Mn و V آرایش الکترونی ظرفیت $Mn^{3+}:3d^4$ و $V^{5+}:3d^0$ را دارا باشند، در این صورت یون‌های d^0 و d^n در جایگاه‌های B و B' ساختار پروسکایت دوگانه SMVO حضور خواهند داشت که آرایش مورد نظر برای خاصیت چندفرویی نوع ۱ می‌باشد. مطابق قوانین گودنا-کاناموری برهم‌کنش ابرتبدالی بین یون‌های Mn و V رخ می‌دهد که منجر به نظم فرومغناطیس خواهد شد. همان‌طور که جدول (۳-۴) نشان می‌دهد، گشتاورهای مغناطیسی موضعی محاسبه شده یون‌های Mn و V برای نظم فرومغناطیس ساختار حالت پایه SMVO به ترتیب مقادیر $4/17 \mu_B$ و $0/23 \mu_B$ می‌باشند. گشتاورهای مغناطیسی موضعی محاسبه شده برای دو اتم منگنز و دو اتم وانادیوم موجود در سلول واحد برای حالت‌های فرو و پادفرومغناطیس در این جدول گزارش شده‌اند که این مقادیر تمایل به آرایش الکترونی $Mn^{3+}:3d^4$ و $V^{5+}:3d^0$ را در ترکیب SMVO نشان می‌دهند. آرایش الکترونی $3d^4$ یون Mn نشان می‌دهد که چهار اسپین جفت نشده در اوربیتال d این یون وجود دارند که منجر به حالت با اسپین زیاد ($t_{2g}^3e_g^1$) می‌شوند. همچنین دریافت می‌شود که گشتاورهای مغناطیسی یون‌های Mn و V از طریق یون اکسیژن اندرکنش می‌کنند و بین اوربیتال‌های O-2p و $Mn-3d$ ($V-3d$) هیبریدشدگی وجود دارد.

به منظور درک ساختار الکترونی حالت پایه ترکیب SMVO، چگالی حالات کلی و جزئی (PDOS و DOS) برای کانال‌های اسپینی بالا و پایین با استفاده از تقریب GGA محاسبه شدند. همان‌طور که در شکل (۴-۶) مشاهده می‌شود، چگالی حالات در کانال اسپین بالا به سطح فرمی برخورد می‌کنند در حالی که یک گاف انرژی

با مقدار 0.65 eV در کانال اسپین پایین مشاهده می‌شود. بنابراین، پروسکایت دوگانه SMVO مانند بسیاری از ترکیبات بر پایه Sr رفتار نیم‌فلزی دارد.

جدول (۳-۴) گشتاورهای مغناطیسی کل و موضعی محاسبه شده برای یون‌های Mn و V در حالت‌های FM و AFM فاز چهارگوشی با آرایش لایه‌ای ترکیب SMVO.

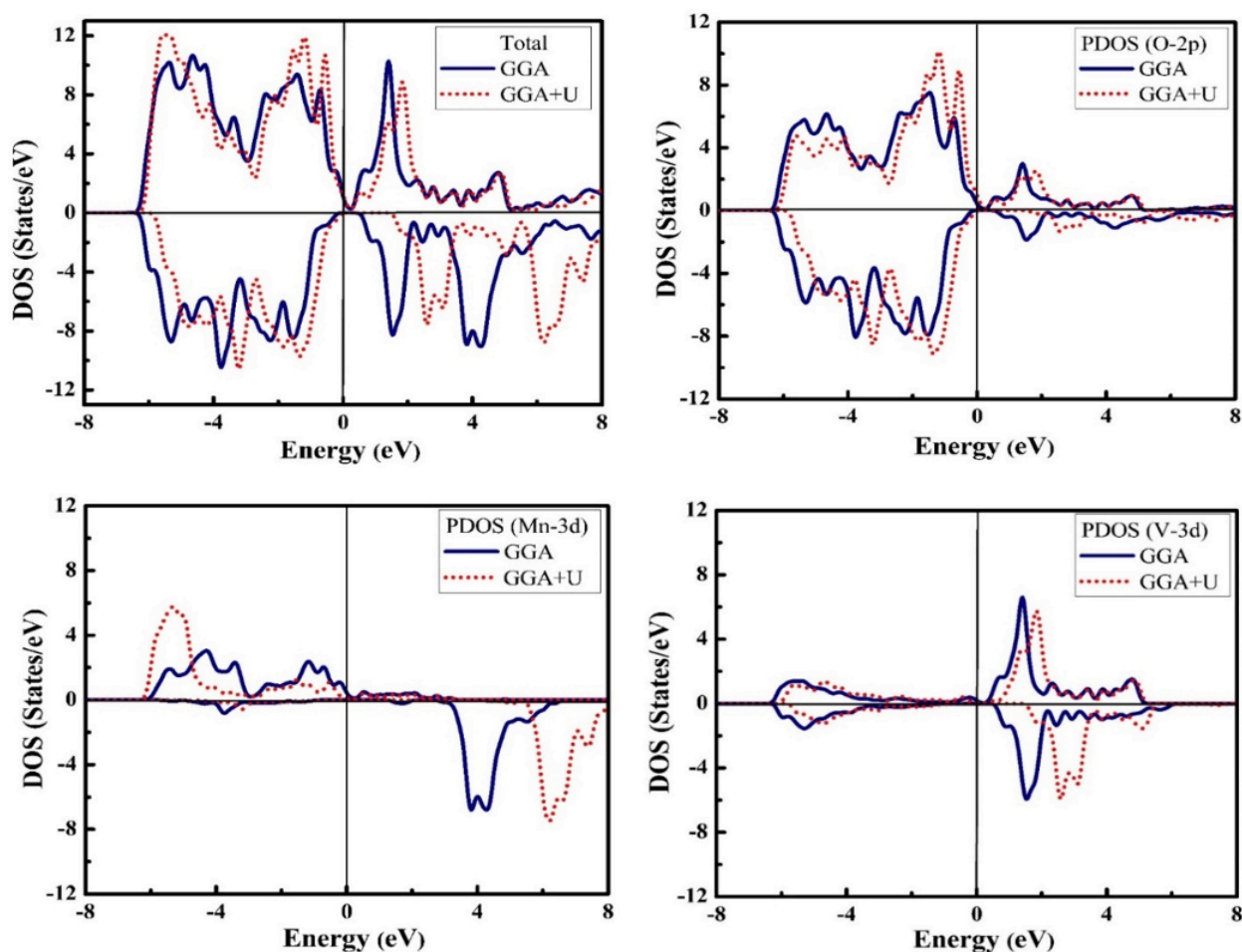
	FM	AFM
$m_{Mn1} (\mu_B)$	۴/۱۷	۴/۰۵
$m_{Mn2} (\mu_B)$	۴/۱۷	-۴/۰۵
$m_{V1} (\mu_B)$	۰/۲۳	-۰/۱۹
$m_{V2} (\mu_B)$	۰/۲۳	۰/۱۹
$m_{tot} (\mu_B)$	۸/۰۰	۰/۰۰

در شکل (۴-۶)، در هر دو کانال اسپینی، زیر و نزدیک سطح فرمی، بیش‌ترین مشارکت چگالی حالات مربوط به اوربیتال‌های $O-2p$ می‌باشد. همچنین، مشاهده می‌شود که حالت‌های $V-3d$ در این محدوده تقریباً خالی هستند که در تطابق با رفتار d^0 گونه گزارش شده برای یون $V^{4+/3+} (d^{0/2})$ می‌باشد. طبیعت فلزی کانال اسپین بالا از هیبریدشدگی اوربیتال‌های $Mn-3d$ و $O-2p$ ناشی شده‌است.

حالت‌های ظرفیت کانال اسپین پایین و حالت‌های رسانش اسپین بالا برای یون منگنز تقریباً خالی هستند که آرایش الکترونی d^4 و حالت با اسپین زیاد این یون را تایید می‌کند. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، به دلیل حالات $V^{5+} (d^0)$ و $Mn^{3+} (d^4)$ برهم‌کنش ابرتبادلی بین این یون‌ها منجر به نظم فرومغناطیس ترکیب SMVO می‌شود. بنابراین، SMVO را می‌توان به عنوان یک ترکیب فرومغناطیس نیم‌فلزی (HM-FM) معرفی کرد. نکته دیگری که از نمودارهای چگالی حالات دریافت می‌شود این است که هیبریدشدگی بین اوربیتال‌های $O-2p$ و $V-3d^0$ غالباً در محدوده انرژی ۱ تا ۳ الکترون‌ولت اتفاق می‌افتد که از پتانسیل میدان بلوری حاصل از هشت‌وجهی‌های ایجاد شده با ۶ اتم اکسیژن در اطراف اتم‌های وانادیوم ناشی می‌شود. این پدیده منجر به جابجایی غیرمرکزی یون‌های V^{5+} در هشت‌وجهی‌های مربوطه می‌شود. در نهایت، اعوجاج هشت‌وجهی‌های VO_6 به دلیل این جابجایی‌های غیرمرکزی در امتداد محور b (اثر یان تله مرتبه دوم) می‌تواند در ساختار SMVO خاصیت فروالکتریکی ایجاد کند.

تاکنون تمامی محاسبات با استفاده از تقریب GGA انجام شدند و نتایج به دست آمده SMVO را به عنوان یک ترکیب HM-FM با پتانسیل فروالکتریسته بودن معرفی می‌کنند. از آنجایی که اتم‌های فلزات واسطه $3d$ (Mn و V) در ترکیب SMVO وجود دارند، اثر همبستگی در اکسید فلزات واسطه مخصوصاً فلزات واسطه $3d$ که

باریک‌ترین نوارها را نسبت به سایر فلزات واسطه دارند در نظر گرفته شد. بدین منظور، محاسبات برای حالت پایه با در نظر گرفتن تقریب GGA+U نیز انجام شدند تا اثر پتانسیل هابارد و نقش یون‌های Mn و V در پیش‌بینی خواص الکترونی SMVO بررسی شود. برای پتانسیل هابارد (U) مقادیر ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ الکترون‌ولت برای هر دو یون منگنز و وانادیوم انتخاب شدند.



شکل (۴-۶) چگالی حالات کلی و جزئی محاسبه شده با تقریب‌های GGA و GGA+U ($U=4\text{eV}$) برای ترکیب SMVO. انرژی فرمی در مقدار صفر تنظیم شده‌است.

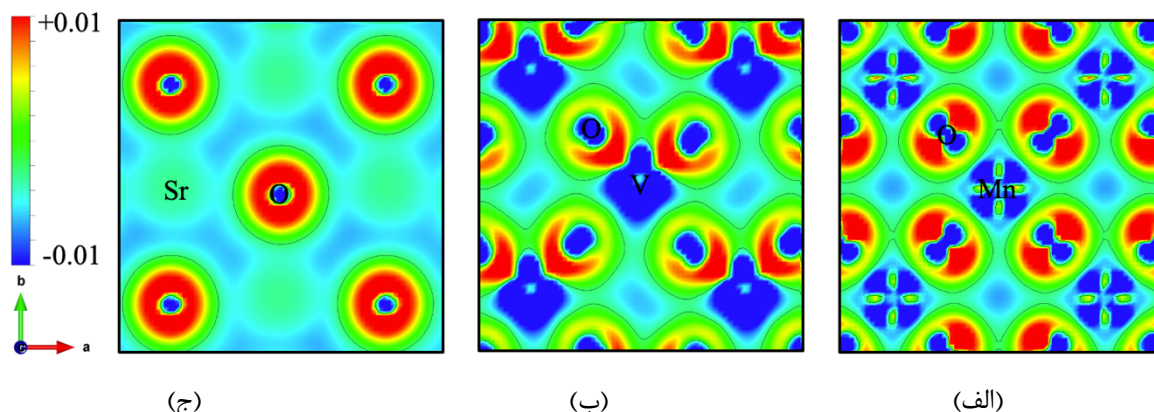
نتایج چگالی حالات برای $U = 4\text{ eV}$ در شکل (۴-۶) نشان داده شده‌اند. مشاهده می‌شود که اعمال پتانسیل هابارد منجر شده‌است که حالت‌های d اتم‌های Mn و V در هر دو کانال اسپینی از سطح فرمی دور شده و گاف انرژی افزایش پیدا کند. در کانال اسپین بالا، از آنجایی که بیش‌ترین مشارکت در چگالی حالات نزدیک سطح فرمی مربوط به اوربیتال‌های O-2p می‌باشد، اعمال U، گافی در چگالی حالات باز نمی‌کند و SMVO همچنان خاصیت نیم‌فلزی خود را حفظ می‌کند. همان‌طور که نتایج جدول (۴-۴) نشان می‌دهند با تغییر مقدار U از

۲eV تا ۶ eV، گاف انرژی اسپین پایین و گشتاورهای مغناطیسی موضعی Mn و V مطابق انتظار افزایش می‌یابند.

جدول (۴-۴) گشتاورهای مغناطیسی کلی و موضعی و گاف انرژی اسپین پایین محاسبه شده با تقریب‌های GGA و GGA+U برای حالت پایه SMVO با در نظر گرفتن مقادیر مختلف U.

	GGA	GGA+U				
U (eV)	۰	۲	۳	۴	۵	۶
$m_{tot}(\mu_B)$	۸/۰۰	۸/۰۰	۸/۰۰	۸/۰۰	۸/۰۰	۸/۰۰
$m_{Mn}(\mu_B)$	۴/۱۷	۴/۳۴	۴/۴۴	۴/۵۰	۴/۴۹	۴/۵۸
$m_V(\mu_B)$	۰/۲۳	۰/۳۰	۰/۳۹	۰/۵۵	۱/۴۵	۱/۴۵
$E_{gap} (eV)$	۰/۶۵	۰/۷۵	۰/۸۹	۱/۲۹	۳/۱۸	۳/۳۶

در ادامه این پژوهش، به‌منظور درک بهتر نتایج ارائه شده به محاسبه چگالی بار که به‌عنوان اختلاف بین توزیع بار ساختارهای اولیه و واهلش یافته تعریف می‌شود، با تقریب GGA می‌پردازیم. شکل (۴-۷) نمودارهای اختلاف چگالی بار الکترونی را برای صفحه‌های موازی ab و شامل یون‌های V، Mn و Sr نشان می‌دهد. این نمودارها میزان گرفتن یا از دست دادن بار را برای اتم مشخص شده توصیف می‌کنند. با توجه به شکل، بیش‌ترین چگالی در نزدیکی اتم‌های اکسیژن مشاهده می‌شود که به الکترونگاتیوی بالای این اتم‌ها مربوط می‌شود. همچنین، شکل (۴-۷) اشتراک بار بین اتم‌های Mn-O و V-O را نشان می‌دهد که بیان‌گر طبیعت کووالانسی این پیوندها می‌باشد. این اشتراک بار از هیبریدشدگی چگالی حالات این اتم‌ها در نمودارهای PDOS نیز دریافت می‌شود. توزیع متقارن بار در نمودار چگالی بار رسم شده برای Sr نشان می‌دهد که کاتیون‌های جایگاه A در ترکیب SMVO از سایر اتم‌ها جدا شده‌اند و با اتم‌های اکسیژن همسایه همپوشانی ندارند که بیان‌گر مشخصه یونی پیوند Sr-O می‌باشد. جابجایی اتم وانادیوم در امتداد محور b و هیبریدشدگی قوی بین این اتم‌ها و اتم‌های اکسیژن به‌وضوح در شکل (۴-۷ ب) نشان داده شده‌است. از طرف دیگر، عدم تقارن در توزیع چگالی بار اطراف اتم‌های وانادیوم در مقایسه با اتم‌های منگنز نشان می‌دهد که اتم‌های وانادیوم به‌دلیل آرایش الکترونی d^0 می‌توانند منشأ شکستن تقارن و ایجاد قطبش الکتریکی باشند.



شکل (۷-۴) اختلاف چگالی بار الکترونی محاسبه شده برای ترکیب SMVO با استفاده از تقریب GGA در صفحه شامل یون‌های (الف) Mn، (ب) V و (ج) Sr.

در نتیجه، در گام اول این پژوهش، ترکیب SMVO به‌عنوان یک پروسکایت دوگانه جدید با خاصیت نیم‌فلزی معرفی شد که می‌تواند به‌صورت هم‌زمان دارای نظم فرومغناطیس و اعوجاجی که منجر به قطبش شود، باشد. با استفاده از کد محاسباتی سیستا و تقریب $GGA(+U)$ به بررسی خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی SMVO پرداخته شد. چیدمان‌های مختلف کاتیون‌های جایگاه B بررسی شدند و پایدارترین حالت در فاز چهارگوشی با آرایش لایه‌ای یافت شد. نظم جایگاه B کاتیون‌های Mn^{3+} و V^{5+} در آرایش لایه‌ای به جفت‌شدگی فرومغناطیس این یون‌ها منجر شد. ساختار الکترونی محاسبه شده با تقریب GGA رفتار نیم‌فلزی SMVO را با گاف نواری 0.65 eV در کانال اسپین پایین نشان داد. گشتاورهای مغناطیسی موضعی $4.17 \mu_B$ و $0.23 \mu_B$ به‌ترتیب برای اتم‌های Mn و V به‌دست آمد که حالات ظرفیت Mn^{3+} و V^{5+} را برای این یون‌ها نشان می‌دهد. اعمال پتانسیل هابارد U و افزایش آن از 2 eV تا 6 eV به افزایش گشتاورهای موضعی و گاف انرژی منجر شد. محاسبه چگالی بار نیز جایجایی غیرمرکزی اتم‌های V را که از هیبریدشدگی اوربیتال‌های V و O ناشی شده‌است، نشان داد.

۴-۴ بررسی اثر جانشینی یون‌های Sn و Bi در جایگاه A در ترکیب SMVO

همان‌طور که در فصل سوم بیان شد، آرایش شیمیایی شامل آلایش الکترون و حفره در جایگاه A پروسکایت‌های دوگانه روش مهمی برای تغییر و اصلاح حالت ظرفیت کاتیون‌های جایگاه B و بهبود خواص این ترکیبات می‌باشد. در ادامه تحقیقات انجام شده در این پژوهش و پس از معرفی SMVO به‌عنوان یک ترکیب جدید و بررسی خواص آن، هدف ما بهبود خواص SMVO و ایجاد گذار نیم‌فلز نیم‌رسانا در این ترکیب با استفاده از جانشینی یون‌های Sn و Bi می‌باشد. باید به این نکته توجه کرد که جانشینی بخشی از اتم‌های Sr با اتم‌های

Sn و Bi منجر به القای الکترون درون سیستم می‌شود و انتظار می‌رود که این الکترون‌ها به ترازهای اتم‌های Mn و V بروند و با تغییر حالات ظرفیت و ساختار الکترونی این اتم‌ها گذار مورد نظر را ایجاد کنند. بنابراین، در این پژوهش، با جانشینی Sr^{2+} با Sn^{4+}/Bi^{3+} در ترکیب SMVO که به صورت $(2/0, 1/5, 1/0, 0/5)$ بیان می‌شود و با استفاده از روش DFT، به بررسی اثر آرایش الکترون در خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی SMVO پرداخته شده است. در نتیجه این جانشینی برای حفظ خنثایی بار، تغییری در حالات ظرفیت یون‌های Mn و V ایجاد شده که تغییراتی در خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی در پی دارد. در مورد آرایش Bi، می‌توان فرض کرد که جفت‌های تنهای فعال در کاتیون‌های Bi^{3+} با آرایش الکترونی ظرفیت $6s^2 6p^0$ منجر به جابجایی غیرمرکزی این یون‌ها شده که می‌توانند ایجاد فروالکتریسیته کنند. در مورد آرایش Sn، انتظار می‌رود که آرایش یون کوچک Sn^{4+} در جایگاه A، اعوجاج و کج‌شدگی قابل ملاحظه‌ای در ساختار ایجاد کند که می‌تواند به قطبیده شدن سیستم منجر شود. یون‌های فلزات واسطه ۳d، Mn و V، همچنان عامل نظم مغناطیسی در هر دو سیستم آلاینده شده می‌باشند.

۴-۴-۱ بهینه‌سازی ساختاری

برای بررسی اثر آرایش یون‌های Sn و Bi در ترکیب SMVO، حالت پایه این ترکیب که فاز چهارگوشی (گروه فضایی $I4/m$) با آرایش لایه‌ای کاتیون‌های جایگاه B و B' می‌باشد در نظر گرفته شد. به منظور بررسی جامع، آرایش سنگ‌نمکی نیز مورد مطالعه قرار گرفت. ساختار بهینه شده SMVO در هر آرایش به عنوان داده‌های ورودی در نظر گرفته شد. همان‌طور که قبلاً بیان شده، پروسکایت دوگانه SMVO در فاز چهارگوشی خود دارای چهار اتم Sr در جایگاه A می‌باشد. در این صورت، جایگزینی یک، دو، سه و چهار اتم Sn/Bi با اتم Sr به ترتیب مقادیر آرایش (x) $0/5, 1/0, 1/5, 2/0$ را در $Sr_{2-x}A_xMnVO_6$ (A = Sn و Bi) ایجاد می‌کند. در حالت $x = 2/0$ که به معنای جانشینی چهار اتم Sn/Bi در جایگاه‌های Sr می‌باشد، در حقیقت دو پروسکایت دوگانه جدید Sn_2MnVO_6 (SnMVO) و Bi_2MnVO_6 (BiMVO) معرفی شده و مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج به دست آمده برای دو آرایش لایه‌ای و سنگ‌نمکی پس از بهینه‌سازی کامل ساختاری شامل بهینه‌سازی موقعیت اتم‌ها و ثابت‌های شبکه، در جدول (۴-۵) گزارش شده‌اند. با مقایسه نتایج مشاهده می‌شود که برای تمامی مقادیر آرایش، حالت پایه به آرایش سنگ‌نمکی مربوط می‌شود. بنابراین، در ادامه پژوهش روی این آرایش خاص برای سیستم‌های آرایش یافته تمرکز خواهد شد.

جدول (۴-۵) اختلاف انرژی کل بین آرایش‌های سنگ‌نمکی و لایه‌ای برای ترکیب‌های $\text{Sr}_{2-x}\text{Bi}_x\text{MnVO}_6$ و $\text{Sr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{MnVO}_6$ ($x = 0/5, 1/0, 1/5$ و $2/0$).

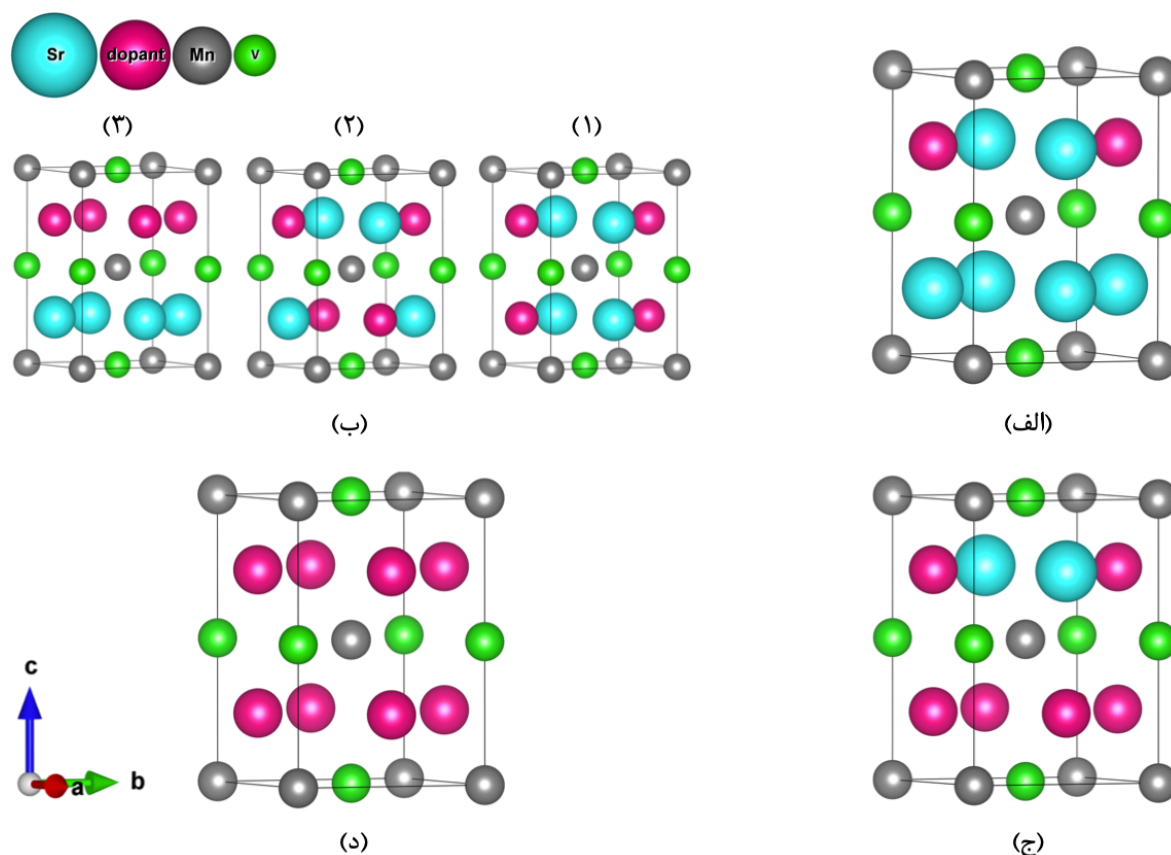
x	$\Delta E \text{ (eV)} = E_{\text{rocksalt}} - E_{\text{layered}}$	
	$\text{Sr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{MnVO}_6$	$\text{Sr}_{2-x}\text{Bi}_x\text{MnVO}_6$
0/5	-0/57	-518/251
1/0	-2/08	-406/571
1/5	-1/88	-294/742
2/0	-2/32	-183/882

در شکل (۴-۸) طرحواره‌ای از ساختار بلوری $\text{Sr}_{2-x}\text{A}_x\text{MnVO}_6$ نشان داده شده‌است. در مورد جانشینی دو اتم در جایگاه A ($x = 1/0$)، سه چیدمان ممکن غیرمعادل در نظر گرفته شده که در شکل (۴-۸ ب) نشان داده شده‌است. در میان این سه چیدمان در مورد آلایش Sn، چیدمان شماره ۲ که در آن اتم‌های یکسان در امتداد قطر مکعب مستطیل تشکیل شده توسط کاتیون‌های جایگاه A قرار گرفته‌اند، دارای کم‌ترین انرژی است. در حالی که در مورد آلایش Bi، چیدمان شماره ۱ پایدارترین حالت است. بنابراین، این چیدمان‌های خاص با پایین‌ترین انرژی در هر مورد برای ادامه بررسی‌ها در نظر گرفته شدند.

از آنجایی که تاکنون ترکیب‌های آلایش شده مورد بررسی به صورت تجربی ساخته نشده‌اند، به منظور بررسی پایداری آن‌ها انرژی تشکیل (E_f) با استفاده از رابطه (۴-۴) محاسبه شد [۱۱۰]:

$$E_f = E_{\text{tot}}^{\text{doped}} - E_{\text{tot}}^0 - x E_{\text{tot}}^{\text{A}} + x E_{\text{tot}}^{\text{Sr}} \quad (4-4)$$

در این رابطه E_{tot}^0 و $E_{\text{tot}}^{\text{doped}}$ به ترتیب انرژی‌های کل ترکیب‌های آلایش شده ($\text{Sr}_{2-x}\text{A}_x\text{MnVO}_6$) و آلایش نشده (SMVO) در سلول‌های یکسان می‌باشند. $E_{\text{tot}}^{\text{Sr}}$ و $E_{\text{tot}}^{\text{A}}$ انرژی‌های کل بر تعداد اتم عناصر (Sn/Bi) A و Sr در حالت کپه‌ای و x تعداد اتم‌های جانشین شده است. با توجه به مقادیر محاسبه شده برای انرژی تشکیل ترکیب‌های بررسی شده که در جدول (۴-۶) یادداشت شده‌اند، می‌توان تشکیل خودبخودی ترکیب‌های $\text{Sr}_{2-x}\text{Bi}_x\text{MnVO}_6$ را پیش‌بینی کرد.



شکل (۴-۸) طرحواره‌ای از ساختار $\text{Sr}_{2-x}\text{A}_x\text{MnVO}_6$ برای (الف) $x=0.5$ ، (ب) $x=0.1$ ، (ج) $x=1/5$ و (د) $x=2/5$. اتم‌های اکسیژن نمایش داده نشده‌اند.

پس از جانشینی Sr با Sn/Bi، بهینه‌سازی کامل ساختاری انجام شده و پارامترهای شبکه برای ترکیب‌های مختلف با تقریب GGA محاسبه شدند. این نتایج در جدول (۴-۶) گزارش شده‌اند. مشاهده می‌شود که با آرایش در جایگاه A، تقارن ساختاری به فازهای تک‌میلی و سه‌میلی برای ترکیب‌های مختلف کاهش می‌یابد. همچنین مشاهده می‌شود که حجم سلول و میانگین طول پیوندهای Mn-O و V-O افزایش یافته و زاویه پیوند Mn-O-V در مقایسه با SMVO کاهش می‌یابد. افزایش حجم سلول با جانشینی یون Sr^{2+} ($1.44 \text{ \AA}$) با کاتیون‌های کوچک‌تر Bi^{3+} ($1.17 \text{ \AA}$) و Sn^{4+} ($0.81 \text{ \AA}$) با آن‌چه که از قانون وگارد^۱ $[111]$ انتظار می‌رود در تناقض است. این افزایش حجم می‌تواند با افزایش شعاع متوسط کاتیون‌های جایگاه B (B') که از تزریق الکترون‌های آرایش شده به این کاتیون‌ها ناشی می‌شود توضیح داده شود. در مورد آرایش یون Sn، حجم $\text{Sr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{MnVO}_6$ با افزایش x ابتدا افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. این پدیده از رقابت بین دو عامل ناشی می‌شود: ۱. افزایش شعاع میانگین اتم‌های جایگاه B (B') شبکه $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ به دلیل آرایش الکترون که منجر

^۱ Vegard

به افزایش حجم سلول می‌شود و ۲. کاهش حجم سلول به دلیل شعاع کوچک‌تر Sn^{4+} در مقایسه با Sr^{2+} . تا زمانی که تعداد اتم‌های Sn کم‌تر و یا مساوی تعداد اتم‌های Sr باشد، به ترتیب برای $x = 0.5$ و $x = 1.0$ ، عامل اول غالب بوده و حجم افزایش می‌یابد. با افزایش میزان آلایش، برای $x = 1.5$ و $x = 2.0$ که در آن‌ها تعداد یون‌های Sn بیش‌تر از یون‌های Sr است، عامل دوم غالب شده و حجم کاهش می‌یابد. در هر دو مورد آلایش Sn و Bi، عامل انحراف (t) که برای پروسکایت‌های دوگانه آلایش یافته با رابطه (۴-۵) تعریف می‌شود [۹۲]، با افزایش میزان آلایش به تدریج کاهش می‌یابد که در توافق با کاهش تقارن مشاهده شده در ساختار می‌باشد.

$$t = \frac{(2-x)r_A + (x)r_{A'} + 2r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_{B'} + 2r_O)} \quad (4-5)$$

همان‌طور که می‌دانیم، انحراف t از مقدار ۱ به دلیل حضور کاتیون‌های کوچک جایگاه A، به کج‌شدگی هشت‌وجهی‌های BO_6 ، اعوجاج طول پیوندهای B-O، جابجایی کاتیون‌های B از مرکز هشت‌وجهی و یا ترکیبی از این سه پدیده منجر می‌شود. این اعوجاج‌ها به تشکیل ساختاری تنگ‌پکیده‌تر و بهینه‌سازی طول پیوند A-O کمک می‌کنند که منجر به پایداری سیستم می‌شود. میزان اعوجاج هشت‌وجهی‌های BO_6 با پارامتر اعوجاج^۱ هشت‌وجهی Δd تعریف می‌شود [۱۱۲]:

$$\Delta d = \frac{1}{6} \sum_{n=1}^6 \left[\frac{d_n - \langle d \rangle}{\langle d \rangle} \right]^2 \quad (4-6)$$

که در آن d_n فاصله Mn(V)-O و $\langle d \rangle$ میانگین طول پیوند هشت‌وجهی می‌باشد.

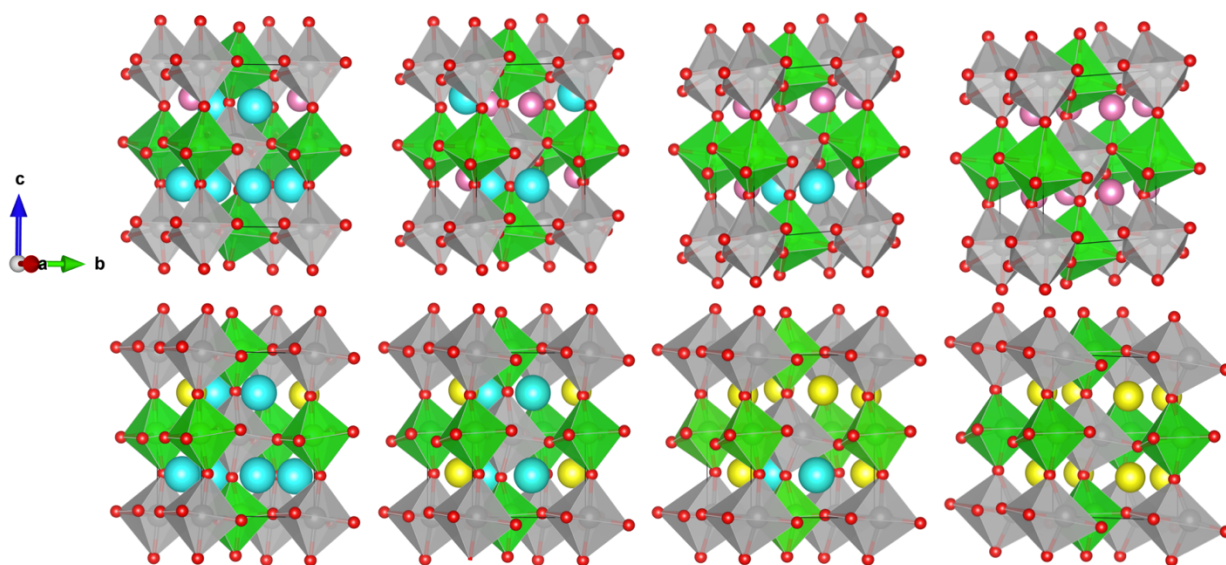
از نتایج جدول (۴-۶)، برای $x = 0.5$ در هر دو ترکیب $\text{Sr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{MnVO}_6$ و $\text{Sr}_{2-x}\text{Bi}_x\text{MnVO}_6$ ، اعوجاج بیش‌تری برای هشت‌وجهی‌های VO_6 در مقایسه با MnO_6 مشاهده می‌شود که می‌توان آن‌را به آرایش الکترونی d^0 یون V^{5+} نسبت داد که از اثر یان تله مرتبه دوم ناشی شده‌است. در اغلب ترکیب‌های دیگر گزارش شده در جدول که در آن‌ها الکترون‌های القا شده در حالت‌های اتم‌های V جای می‌گیرند و آرایش الکترونی متفاوتی با d^0 بوجود می‌آورند، شرایط برعکس است و هشت‌وجهی‌های MnO_6 بیش‌تر اعوجاج یافته‌اند. در مورد آلایش Bi، با افزایش میزان آلایش x، پارامتر اعوجاج هشت‌وجهی‌های MnO_6 افزایش می‌یابد به‌طوری‌که بیش‌ترین اعوجاج به ترکیب Bi_2MnVO_6 ($x = 2$) مربوط می‌شود که به حضور جفت‌های تنه‌ای ناشی از یون‌های Bi^{3+} مربوط می‌شود.

^۱ Distortion parameter

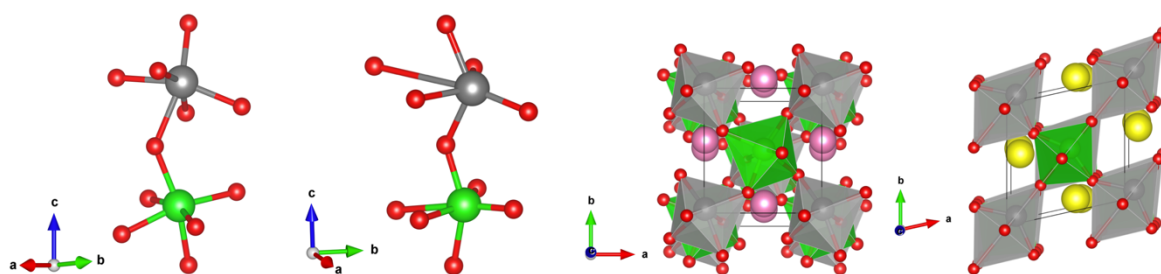
جدول (۴-۶) پارامترهای شبکه، طول پیوند، زاویه پیوند و پارامتر اعوجاج محاسبه شده برای ساختارهای آلایش یافته.

x	SMVO	Sr _{1-x} Sn _x MnVO ₆				Sr _{1-x} Bi _x MnVO ₆			
	۰/۰	۰/۵	۱/۰	۱/۵	۲/۰	۰/۵	۱/۰	۱/۵	۲/۰
ساختار	چهارگوشی	تک میلی	سه میلی	سه میلی	تک میلی	تک میلی	تک میلی	تک میلی	سه میلی
t	۱/۰۰۸	۰/۹۱	۰/۸۵	۰/۷۸	۰/۷۰	۰/۹۸	۰/۹۱	۰/۸۸	۰/۸۶
a (Å)	۵/۵۷	۵/۶۲	۵/۴۴	۵/۴۰	۵/۴۳	۵/۶۳	۵/۷۶	۵/۹۳	۶/۰۸
b (Å)	۵/۵۷	۵/۶۱	۵/۸۳	۵/۷۸	۵/۷۴	۵/۷۶	۵/۷۶	۶/۰۱	۶/۰۹
c (Å)	۷/۸۷	۷/۹۱	۸/۰۱	۸/۰۶	۷/۹۰	۷/۷۸	۷/۸۹	۷/۷۷	۷/۷۳
α (deg.)	۹۰/۰۰	۹۰/۵۹	۸۴/۲۵	۸۵/۲۴	۸۵/۵۹	۹۰/۹۷	۹۰/۲۴	۹۰/۲۵	۹۱/۹۸
β (deg.)	۹۰/۰۰	۹۰/۲۰	۸۹/۹۶	۸۹/۴۷	۹۰/۰۰	۹۰/۱۶	۹۰/۲۱	۹۰/۸۸	۹۱/۹۸
γ (deg.)	۹۰/۰۰	۹۱/۰۴	۹۰/۴۱	۸۹/۸۷	۹۰/۰۰	۸۹/۷۸	۸۷/۷۹	۸۱/۸۲	۷۷/۴۸
<V-O> (Å)	۱/۹۱	۱/۹۴	۱/۹۹	۲/۰۵	۲/۱۴	۱/۹۳	۱/۹۵	۱/۹۵	۲/۰۲
<Mn-O> (Å)	۲/۰۲	۲/۱۶	۲/۲۲	۲/۲۳	۲/۲۲	۲/۰۶	۲/۱۵	۲/۲۱	۲/۳۳
Mn-O-V(deg.) (along c direction)	۱۷۶/۸۷	۱۳۷/۷۹	۱۳۴/۶۴	۱۳۴/۸۸	۱۳۱/۴۹	۱۶۷/۵۱	۱۵۰/۳۱	۱۴۲/۹۰	۱۳۵/۸۱
Δd (VO ₆) × 10 ^{-۳}	۰/۰۰۱	۳/۳	۳/۶	۱/۷	۰/۰۲	۶/۳	۵/۳	۱۱	۱۰
Δd (MnO ₆) × 10 ^{-۳}	۰/۰۰۵	۱/۴	۶/۸	۲/۰	۱/۲	۰/۶	۴/۲	۳۲	۴۲
V (Å ^{-۳})	۲۴۴/۶۲	۲۵۰/۰۲	۲۵۳/۶۱	۲۵۰/۹۳	۲۴۵/۹۹	۲۵۲/۹۴	۲۶۲/۵۲	۲۷۴/۳۱	۲۷۹/۹۰
E _f (eV)	-۳/۳۵	+۲/۳۱	+۲/۷۷	+۵/۳	+۷/۱۳	-۰/۵۸	-۱/۵۳	-۲/۲۲	-۲/۹۷

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، علاوه بر اعوجاج هشت‌وجهی، کج‌شدگی هشت‌وجهی نیز می‌تواند در نتیجه آلایش یون‌های کوچک در جایگاه A رخ دهد. در جدول (۴-۶)، از انحراف زاویه پیوند B-O-B' از مقدار ایده‌آل ۱۸۰ درجه که میزان کج‌شدگی هشت‌وجهی را نشان می‌دهد می‌توان دریافت که برای هر دو سری Sr_{1-x}Sn_xMnVO₆ و Sr_{1-x}Bi_xMnVO₆ افزایش میزان آلایش x به کج‌شدگی بیش‌تری منتج می‌شود. اما برای مورد آلایش اتم Bi، کج‌شدگی کم‌تری در مقایسه با آلایش اتم Sn مشاهده می‌شود.



(الف)



(ج)

(ب)

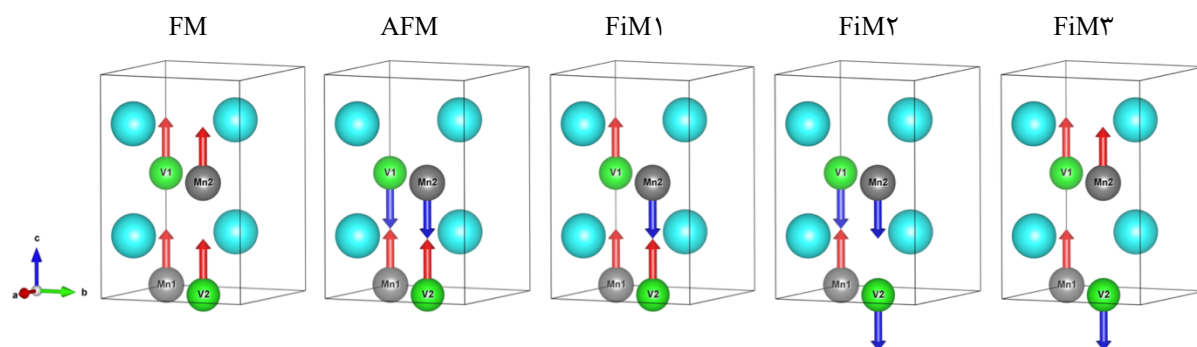
شکل (۹-۴) (الف) ساختار بلوری حالت پایه برای همه مقادیر x ترکیب $Sr_{2-x}Sn_xMnVO_6$ (بالا) و $Sr_{2-x}Bi_xMnVO_6$ (پایین) در امتداد محور c ، (ب) نمایش کج شدگی و اعوجاج هشت وجهی‌ها در صفحه ab برای ترکیب‌های Bi_2MnVO_6 (سمت راست) و Sn_2MnVO_6 (سمت چپ)، (ج) جابجایی غیرمرکزی کاتیون‌های جایگاه B و انحراف طول و زاویه پیوند از حالت متقارن برای Bi_2MnVO_6 (سمت راست) و Sn_2MnVO_6 (سمت چپ). یون‌های Mn و V به ترتیب در هشت وجهی‌های طوسی و سبز رنگ واقع شده‌اند و یون‌های Sr و $Bi(Sn)$ به ترتیب با گلوله‌های به رنگ آبی و زرد (صورتی) نمایش داده شده‌اند.

این اعوجاج و کج شدگی هشت وجهی‌ها را به وضوح می‌توان در شکل (۹-۴) می‌توان مشاهده کرد. از شکل (۴-۹) می‌توان دریافت که در ترکیب $SnMVO$ هشت وجهی‌های VO_6 و MnO_6 حول محور c نسبت به هم کج شده‌اند. در حالی که در ترکیب $BiMVO$ این هشت وجهی‌ها به دلیل انحراف زیاد طول پیوندهای $V-O$ و $Mn-O$ از مقادیر میانگین، دست‌خوش اعوجاج قابل ملاحظه‌ای می‌شوند.

بر اساس نتایج ساختاری به دست آمده، می‌توان بیان کرد که اعوجاج و کج شدگی بیش‌تر در ترکیب‌های آلایش یافته و همچنین $SnMVO$ و $BiMVO$ در مقایسه با $SMVO$ می‌تواند در خواص مغناطیسی و الکترونی این ترکیبات به عنوان پروسکایت‌های دوگانه جدید تغییراتی ایجاد کند و منجر به قطبش الکتریکی بالایی شود.

۴-۴-۲ ساختار الکترونی و خواص مغناطیسی

همان‌طور که قبلاً بیان شد، اندرکنش مغناطیسی در SMVO اندرکنش ابرتبادلی فرومغناطیس است که از ترکیب اوربیتال‌های نیمه‌پر و خالی کاتیون‌های به ترتیب $\text{Mn} (3d^4)$ و $\text{V} (3d^0)$ ناشی می‌شود. همچنین گشتاور مغناطیسی کل $8/0 \mu_B$ و گشتاورهای موضعی $4/17 \mu_B$ و $0/23 \mu_B$ به ترتیب برای یون‌های منگنز و وانادیوم گزارش شدند. در ادامه به بررسی اثر جانشینی یون‌های Sn و Bi بر خواص مغناطیسی SMVO پرداخته می‌شود. در بخش قبل برای یافتن فاز ساختاری حالت پایه ترکیبات آرایش شده، حالت مغناطیسی تمام ترکیبات را فرومغناطیس در نظر گرفتیم. در این بخش به منظور یافتن نظم مغناطیسی با کم‌ترین انرژی، مانند ترکیب SMVO، حالت‌های مغناطیسی مختلف پادفرومغناطیس و فری مغناطیس برای ترکیب‌های مورد بررسی در نظر گرفته شدند. پس از بهینه‌سازی کامل، بعضی از حالت‌های مغناطیسی به حالت دیگری تغییر کردند و بعضی دیگر نظم مغناطیسی اولیه خود را حفظ کردند. جهت‌گیری اسپینی نهایی این حالات در شکل (۴-۱۰) نمایش داده شده‌است. نتایج نشان دادند که برای تمام ترکیبات آرایش یافته فاز فرومغناطیس در مقایسه با فازهای پادفرومغناطیس و فری مغناطیس در انرژی پایین‌تری قرار دارد. اختلاف انرژی کل بین حالت فرومغناطیس و پایدارترین حالت بعدی و گشتاورهای مغناطیسی محاسبه شده برای تمام ترکیبات آرایش یافته با استفاده از تقریب GGA در جداول (۴-۷) و (۴-۸) یادداشت شده‌اند. واضح است که در اثر آرایش الکترون از طریق جانشینی Sr با Sn و Bi، گشتاورهای مغناطیسی منگنز و مخصوصاً وانادیوم با افزایش میزان آرایش به تدریج افزایش می‌یابند که ثابت می‌کند الکترون‌های آرایش شده به جایگاه‌های Mn و به خصوص V می‌روند. علاوه بر این، در سری $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnVO}_6$ در مقایسه با $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnVO}_6$ افزایش بیش‌تری در گشتاور مغناطیسی کل مشاهده می‌شود. به‌طوری‌که به مقدار $15/73 \mu_B$ در SnMVO افزایش می‌یابد. افزایش بیش‌تر گشتاور مغناطیسی کل در مورد آرایش Sn در مقایسه با Bi به این دلیل است که جانشینی یون Sn^{4+} در مقایسه با Bi^{3+} الکترون بیش‌تری وارد سیستم می‌کند.



شکل (۴-۱۰) نمایش حالات مغناطیسی نهایی به دست آمده پس از بهینه‌سازی کامل.

با مقایسه گشتاورهای مغناطیسی موضعی یونهای Mn و V در جدولهای (۷-۴) و (۸-۴)، می توان دریافت که بیشترین مشارکت در گشتاورهای مغناطیسی کل برای هر دو سیستم آلایش یافته از حالت های Mn-۳d ناشی می شود. از گشتاورهای مغناطیسی محاسبه شده و با در نظر گرفتن حالت با اسپین زیاد برای یونهای Mn که از چگالی حالات جزئی نشان داده شده در شکل (۱۲-۴) ناشی می شود و در ادامه مورد بررسی قرار خواهد گرفت، حالات ظرفیت به دست آمده برای یون Mn_1 مقادیر $2/0.8$ (۲/۶۷)، $2/0.1$ (۲/۲۹)، $1/0.96$ (۲/۲۳) و $1/0.95$ (۲/۱۳) برای سری $Sr_{1-x}Sn_xMnVO_6$ و $(Sr_{1-x}Bi_xMnVO_6)$ و به ترتیب مقادیر آلایش 0.5 تا $2/0$ خواهد بود. بنابراین، در مورد $Sr_{1-x}Sn_x^{4+}Mn^{m+}V^{n+}O_6^{2-}$ حالات ظرفیت یونهای وانادیوم به ترتیب مقادیر $4/68$ ، $3/57$ ، $2/79$ و $2/0.7$ و در مورد $Sr_{1-x}Bi_x^{3+}Mn^{m+}V^{n+}O_6^{2-}$ مقادیر $4/41$ ، $4/25$ ، $4/22$ و $3/52$ برای $2/0$ تا $x = 0.5$ به دست می آید.

نتایج به دست آمده نشان می دهند که بر خلاف یونهای وانادیوم، با افزایش آلایش حالات ظرفیت یونهای منگنز به طور قابل ملاحظه ای تغییر نمی کنند و در تمامی حالات با در نظر گرفتن تصویر یونی به آرایش الکترونی یکسان Mn^{3+} ($3d^4$) منجر می شود به جز در مورد $Sr_{1/5}Bi_{4/5}MnVO_6$. این روند در شکل (۴-۱۱ الف) به وضوح مشاهده می شود. این نشان می دهد که الکترونهای القا شده به سیستم به اوربیتال های Mn و مخصوصا V می روند که در توافق با روند افزایشی گشتاورهای مغناطیسی موضعی این یونها می باشد که در شکل (۴-۱۱ ب) نیز نشان داده شده است. سطح زیر نمودار چگالی حالات محاسبه شده برای Mn زیر انرژی فرمی نیز کاملاً در تطابق با این نتایج است (شکل ۴-۱۱ ج).

جدول (۷-۴) اختلاف انرژی کل بین حالت مغناطیسی پایه (FM) و پایدارترین حالت بعدی (FiM/AFM)، گشتاورهای مغناطیسی کل و موضعی و گاف انرژی کانال های اسپین بالا و پایین برای ترکیب های $Sr_{1-x}Sn_xMnVO_6$.

x	0.5		1.0		1.5		2.0	
Final State	FM	AFM	FM	AFM	FM	AFM	FM	FiM1
$m_{tot}(\mu_B)$	10/00	0/00	12/00	0/00	14/00	0/00	15/73	5/73
$m_{Mn1}(\mu_B)$	+4/92	+4/94	+5/00	+5/00	+5/04	+5/03	+5/05	+4/94
$m_{Mn2}(\mu_B)$	+4/94	-4/95	+5/00	-5/00	+5/03	-5/03	+5/05	-4/92
$m_{V1}(\mu_B)$	+0/32	-0/16	+1/39	-1/29	+2/21	-2/18	+2/93	+2/89
$m_{V2}(\mu_B)$	+0/56	+0/20	+1/40	+1/28	+2/23	+2/17	+2/93	+2/90
$E_{gap\uparrow}(eV)$	0/56	0/42	0/48	0/39	0/24	0/48	0/00	0/00
$E_{gap\downarrow}(eV)$	1/97	0/63	3/38	0/39	2/51	0/21	0/00	0/00
$E_{FM} - E_{AFM/FiM} (eV)$	-0/03		-0/04		-0/01		-0/003	

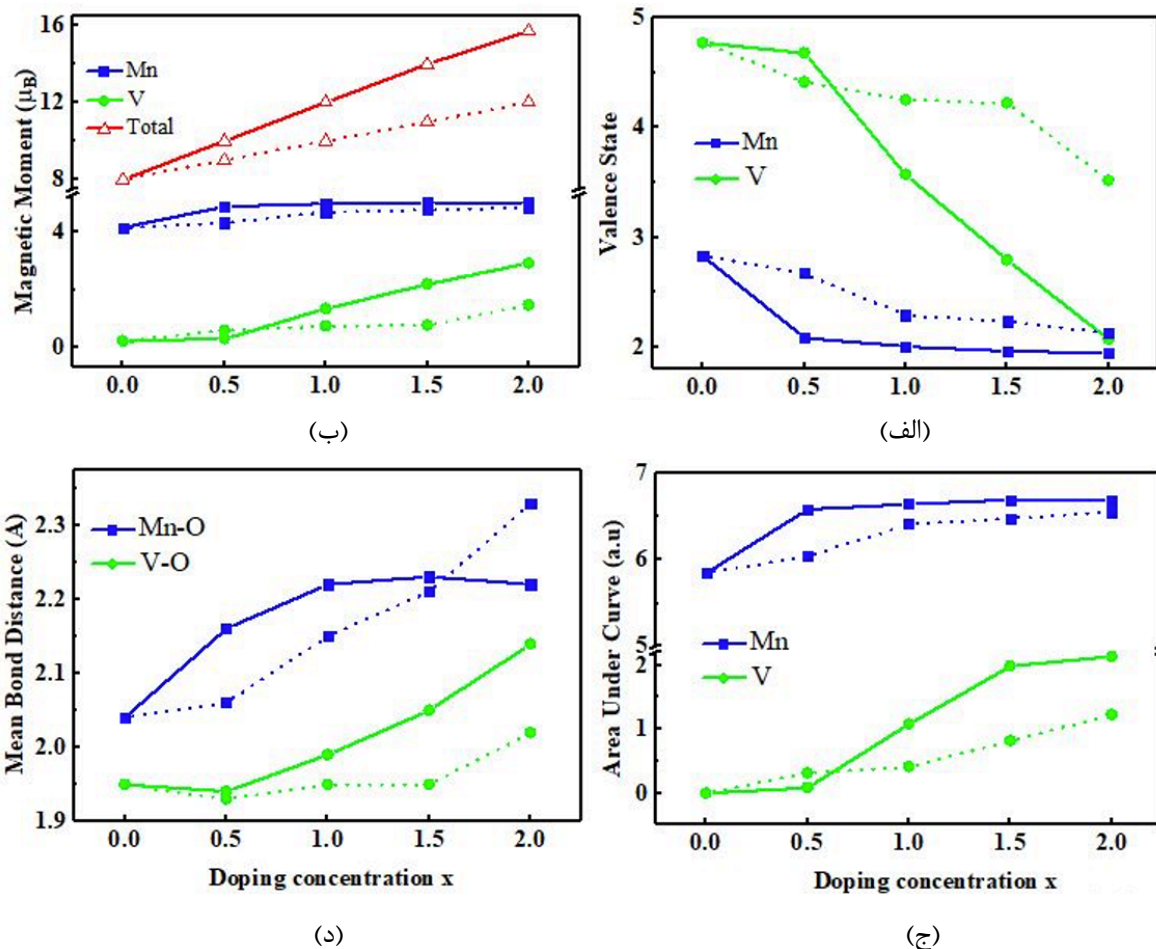
جدول (۴-۸) اختلاف انرژی کل بین حالت مغناطیسی پایه (FM) و پایدارترین حالت بعدی (FiM/AFM)، گشتاورهای مغناطیسی کل و موضعی و گاف انرژی کانال‌های اسپین بالا و پایین برای ترکیب‌های $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnVO}_6$.

x	۰/۵		۱/۰		۱/۵		۲/۰	
Final State	FM	FiM _۲	FM	AFM	FM	FiM _۱	FM	FiM _۲
$m_{\text{tot}} (\mu_B)$	۹/۰۰	-۰/۴۷	۱۰/۰۰	۰/۰۰	۱۱/۰۰	۱/۰۰	۱۲/۰۰	۱۰/۰۰
$m_{\text{Mn}_1} (\mu_B)$	+۴/۳۳	+۴/۳۳	+۴/۷۱	+۴/۷۷	+۴/۷۷	+۴/۷۹	+۴/۸۷	+۴/۸۹
$m_{\text{Mn}_2} (\mu_B)$	+۴/۵۳	-۴/۵۷	+۴/۷۱	-۴/۷۷	+۴/۸۳	-۴/۸۷	+۴/۸۷	+۴/۸۹
$m_{\text{V}_1} (\mu_B)$	+۰/۵۹	-۰/۱۵	+۰/۷۵	-۰/۰۲	+۰/۷۸	+۰/۲۰	+۱/۴۸	+۱/۴۸
$m_{\text{V}_2} (\mu_B)$	+۰/۷۴	-۰/۰۸	+۰/۷۵	+۰/۰۲	+۱/۴۸	+۱/۳۲	+۱/۴۸	-۱/۱۴
$E_{\text{gap}\uparrow}(\text{eV})$	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۵۷	۰/۶۰	۰/۵۹	۰/۳۹	۱/۰	۰/۶۴
$E_{\text{gap}\downarrow}(\text{eV})$	۱/۵۴	۰/۰۰	۱/۸۳	۰/۵۷	۲/۱۳	۱/۰۸	۱/۵۱	۱/۰۵
$E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM/FiM}} (\text{eV})$	-۰/۰۸		-۰/۰۹		-۰/۰۸		-۰/۰۹	

بر این اساس، برای تمام مقادیر آرایش شده در هر دو سیستم آرایش یافته با Sn و Bi، برهم‌کنش ابرتبادلی بین اوربیتال‌های نیمه پر e_g یون Mn و اوربیتال‌های خالی e_g یون‌های وانادیوم مطابق قوانین گودنا-کاناموری به جفت‌شدگی فرومغناطیس منجر می‌شود. این برهم‌کنش فرومغناطیس از طریق الکترون‌های p اتم‌های اکسیژن رخ می‌دهد که بیان‌گر هیبریدشدگی اوربیتال‌های (V-3d) Mn-3d و O-2p می‌باشد.

چگالی حالات کلی و جزئی (DOS و PDOS) محاسبه شده با مقادیر مثبت (منفی) برای اسپین بالا (پایین) در محدوده انرژی ۷- تا ۷ الکترون‌ولت در شکل (۴-۱۲) نمایش داده شده‌است. از آنجایی که چگالی حالات محاسبه شده برای یون Sr، Sn و Bi در انرژی‌هایی دور از انرژی فرمی واقع شده‌است و تاثیر اندکی در نتایج دارد، در نمودارهای DOS نشان داده نشده‌اند.

همان‌طور که در شکل (۴-۱۲) مشاهده می‌شود و قبلاً نیز بیان شد، ترکیب SMVO ($x = 0$) یک فرومغناطیس نیمه‌فلز می‌باشد. اولین نکته قابل توجه در این شکل حالت فرومغناطیس تمام ترکیب‌های آرایش یافته می‌باشد که از عدم تقارن چگالی حالات اسپین بالا و پایین دریافت می‌شود. برای سری ($x = 0/5, 1/0$ و $1/5$) $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnVO}_6$ یک گاف انرژی در کانال اسپین بالا مشاهده می‌شود که گذاری از حالت نیمه‌فلز به نیمه‌رسانا را در پی دارد. این گذار برای (SnMVO) $x = 2/0$ رخ نداده و این ترکیب دارای رفتار فلزی می‌باشد به‌طوری‌که حالت‌های الکترونی در هر دو کانال اسپین بالا و پایین به سطح فرمی برخورد می‌کنند.



شکل (۴-۱۱) (الف) حالات ظرفیت یون های Mn و V، (ب) گشتاورهای مغناطیسی کلی و موضعی، (ج) سطح زیر نمودار DOS نوار ظرفیت کانال اسپین اکثریت و (د) میانگین طول پیوندهای Mn/V-O، خطوط توپر برای آلیش Sn و نقطه چین ها برای Bi به کار رفته اند.

در نتیجه، محاسبات GGA نشان می دهند که ترکیب های $\text{Sr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{MnVO}_6$ ($x = 0/5, 1/0$ و $1/5$) فرومغناطیس نیم رسانا با مقادیر گاف انرژی به ترتیب $0/56, 0/48$ و $0/24$ الکترون ولت در کانال اسپین بالا می باشند. چنین رفتاری در سری $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnVO}_6$ نیز مشاهده می شود، به طوری که با افزایش میزان آلیش، مقادیر گاف انرژی $0/57, 0/59$ و $1/0$ eV در کانال اسپین اکثریت به ترتیب برای $x = 1/0, 1/5$ و $x = 1/0$ به دست می آید که به گذاری از حالت نیم فلز به نیم رسانا منجر شده است در حالی که ترکیب $x = 0/5$ همچنان نیم فلز باقی می ماند.

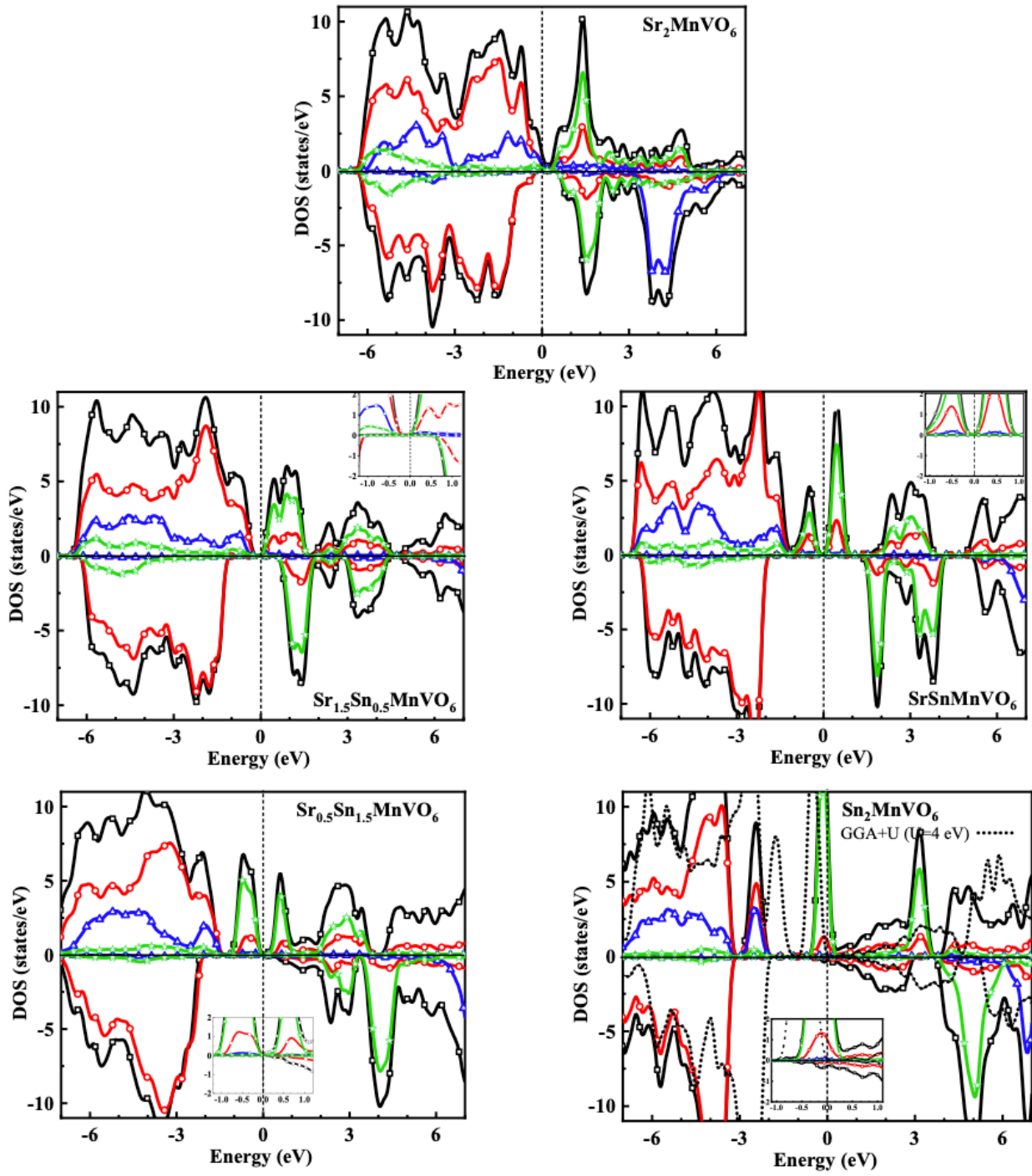
برای $x = 0/5$ در هر دو مورد Bi و Sn، در کانال اسپین بالا، چگالی حالات رفتاری مشابه ترکیب SMVO دارد به طوری که بیشترین مشارکت به اوربیتال های O-2p مربوط می شود و مشارکت اندکی از حالت های d یون های Mn و V که در ترکیب $\text{Sr}_{1/5}\text{Bi}_{1/5}\text{MnVO}_6$ با سطح فرمی برخورد می کنند مشاهده می شود. زیر سطح

فرمی و نزدیک به آن، حالت‌های V-3d با مقادیر حالات ظرفیت به دست آمده ۴/۶۸ و ۴/۴۱ به ترتیب برای آلایش با Sn و Bi تقریباً خالی هستند که به آرایش الکترونی ($3d^0$) V^{5+} منتج می‌شود. همچنین دریافت می‌شود که هیبریدشدگی بین اوربیتال‌های V-3d و O-2p چگالی حالات اندکی زیر سطح فرمی و در محدوده انرژی‌های ۶/۰- تا ۳/۵ الکترون ولت بوجود می‌آورد. بنابراین، برای $x = 0/5$ ، ساختار الکترونی به ترتیب برای آلایش با Bi و Sn به رفتار نیم‌فلزی و نیم‌رسانایی منجر می‌شود. برای ($x = 1/0, 1/5$ و $2/0$) $Sr_{2-x}Sn_xMnVO_6$ ، نزدیک به سطح فرمی، چگالی حالات غالب به حالت‌های V-3d تعلق دارد که منشأ رفتار فلزی در کانال اسپین بالای ترکیب SnMVO می‌باشند.

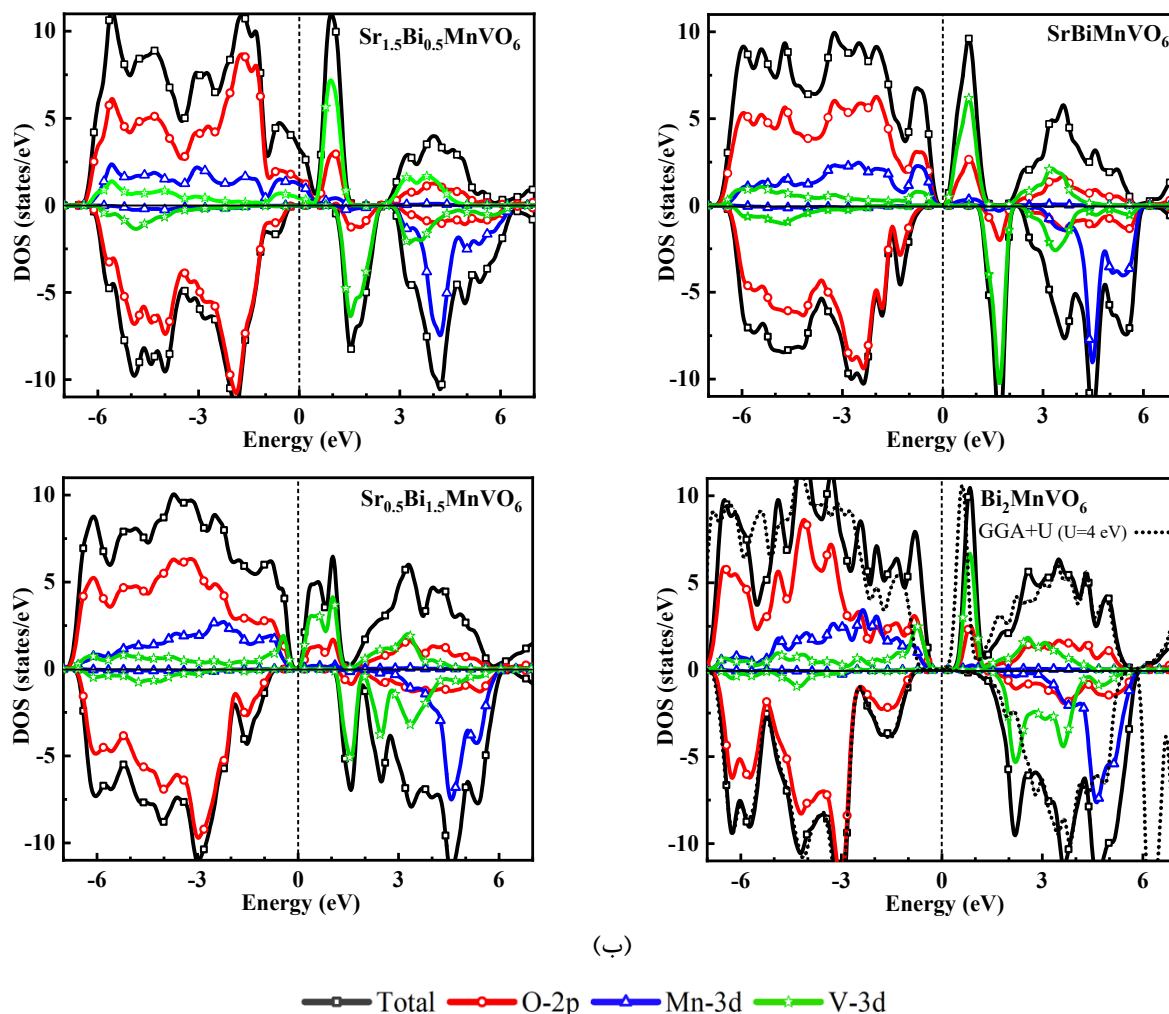
شکل (۴-۱۲) همچنین نشان می‌دهد که مشارکت حالت‌های Mn و V زیر سطح فرمی با افزایش میزان آلایش افزایش می‌یابد که در توافق با افزایش گشتاور مغناطیسی و سطح زیر نمودار DOS نوار ظرفیت می‌باشد.

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، چگالی حالات Mn-3d برای تمام ترکیب‌ها به غیر از $Sr_{1/5}Bi_{4/5}MnVO_6$ تقریباً مشابه است به‌طوری‌که حالات اسپین پایین زیر سطح فرمی تقریباً خالی است که بیان‌گر حالت با اسپین زیاد ($t_{2g}^3 e_g^2$) $3d^5$ یون‌های منگنز می‌باشد. در مورد جانشینی Bi و برای مقادیر $x > 0/5$ ، حالات V-3d نیز با آرایش الکترونی ($3d^1$) V^{4+} مشابه یکدیگر رفتار می‌کنند، درحالی‌که در سری $Sr_{2-x}Sn_xMnVO_6$ حالات ظرفیت مختلف اوربیتال‌های V-3d نمودارهای DOS متفاوتی را بوجود می‌آورند. مشاهده می‌شود که با افزایش آلایش الکترون، حالت‌های O-2p به سمت انرژی‌های کم‌تر جابجا می‌شوند که این جابجایی در سری $Sr_{2-x}Sn_xMnVO_6$ و مخصوصاً برای ترکیب SnMVO محسوس‌تر می‌باشد تا جایی‌که به انرژی‌های کم‌تر از ۲ eV- جابجا می‌شود در حالی‌که برای $x = 0/0$ این حالت‌ها به انرژی فرمی برخورد می‌کند. آلایش الکترون همچنین منجر به جابجایی سطح فرمی به سمت انرژی‌های بیش‌تر شده که این جابجایی در مورد SnMVO بیش‌تر می‌باشد به‌طوری‌که وارد حالت‌های V-3d شده و منجر به رفتار فلزی این ترکیب می‌شود.

با بررسی اثر آلایش Sn/Bi روی خواص SMVO، نتایج GGA برای ($x = 0/5, 1/0$ و $1/5$) $Sr_{2-x}Sn_xMnVO_6$ و ($x = 1/0, 1/5$ و $2/0$) $Sr_{2-x}Bi_xMnVO_6$ حالت پایه عایق فرومغناطیس را پیش‌بینی کردند. همچنین، ترکیب $Sr_{1/5}Bi_{4/5}MnVO_6$ به‌عنوان یک نیم‌فلز فرومغناطیس با گشتاور مغناطیسی کل ۹ μ_B و اعوجاج هشت‌وجهی بیش‌تری نسبت به ترکیب بدون آلایش (SMVO) معرفی شد. برای ترکیب‌های کامل ($x = 2$)، می‌توان SnMVO و BiMVO را به‌عنوان پروسکایت‌های دوگانه جدید با رفتار به‌ترتیب فلزی و نیم‌رسانایی معرفی کرد که حالت‌های 3d یون‌های منگنز و وانادیوم با نظم فرومغناطیس جفت شده‌اند.



(الف)



شکل (۴-۱۲) چگالی حالات محاسبه شده با تقریب GGA برای ترکیب SMVO و ترکیب‌های آلیش یافته با (الف) Sn و (ب) Bi. نتایج GGA+U ($U = 4 \text{ eV}$) با نقطه‌چین نمایش داده شده‌است. انرژی فرمی در مقدار صفر تنظیم شده‌است.

به‌منظور بررسی دقیق‌تر ساختار الکترونی ترکیب‌های جدید پیشنهاد شده BiMVO و SnMVO ، و برای در نظر گرفتن همبستگی قوی اوربیتال‌های جایگزیده d، روش GGA+U نیز به کار گرفته شد. به‌طور کلی، پارامتر U بر اساس نتایج تجربی یا مطالعات نظری که قبلاً انجام شده‌اند انتخاب می‌شود. تاکنون، مطالعات تجربی روی ترکیب‌های SMVO، SnMVO و BiMVO گزارش نشده‌است. بنابراین، برای پارامتر هابارد، مقادیر 2 eV تا 5 eV برای هر دو یون Mn و V انتخاب گردید. گشتاورهای مغناطیسی و گاف انرژی محاسبه شده برای این ترکیب‌ها در جدول (۴-۹) گزارش شده‌اند. نتایج این جدول نشان می‌دهد که با تغییر U از 2 eV تا 5 eV ، همان‌طور که انتظار می‌رود گشتاورهای مغناطیسی موضعی Mn و V افزایش می‌یابند. گشتاورهای مغناطیسی کلی برای مقادیر مختلف U به یک مقدار ثابت همگرا می‌شوند که مقدار صحیح آن تایید کننده رفتار نیم‌فلزی ($\text{Sr}_{1/5}\text{Sn}_{4/5}\text{MnVO}_6$) یا رفتار نیم‌رسانایی (برای ترکیبات دیگر) می‌باشد. جدول (۴-۹) همچنین نشان می‌دهد

که با اعمال پتانسیل هابارد، حالت‌ها از سطح فرمی دور می‌شوند به‌طوری‌که در ترکیب SnMVO برای ۲ eV $U =$ در کانال اسپین پایین گاف انرژی باز شده که منجر به رفتار نیم‌فلزی این ترکیب می‌شود. با افزایش بیش‌تر U ، گاف نواری کوچکی در کانال اسپین بالا نیز پدیدار می‌شود و در نتیجه پیش‌بینی می‌شود SnMVO برای مقادیر ۵ و ۴، ۳ $U =$ یک ترکیب نیم‌رسانا باشد.

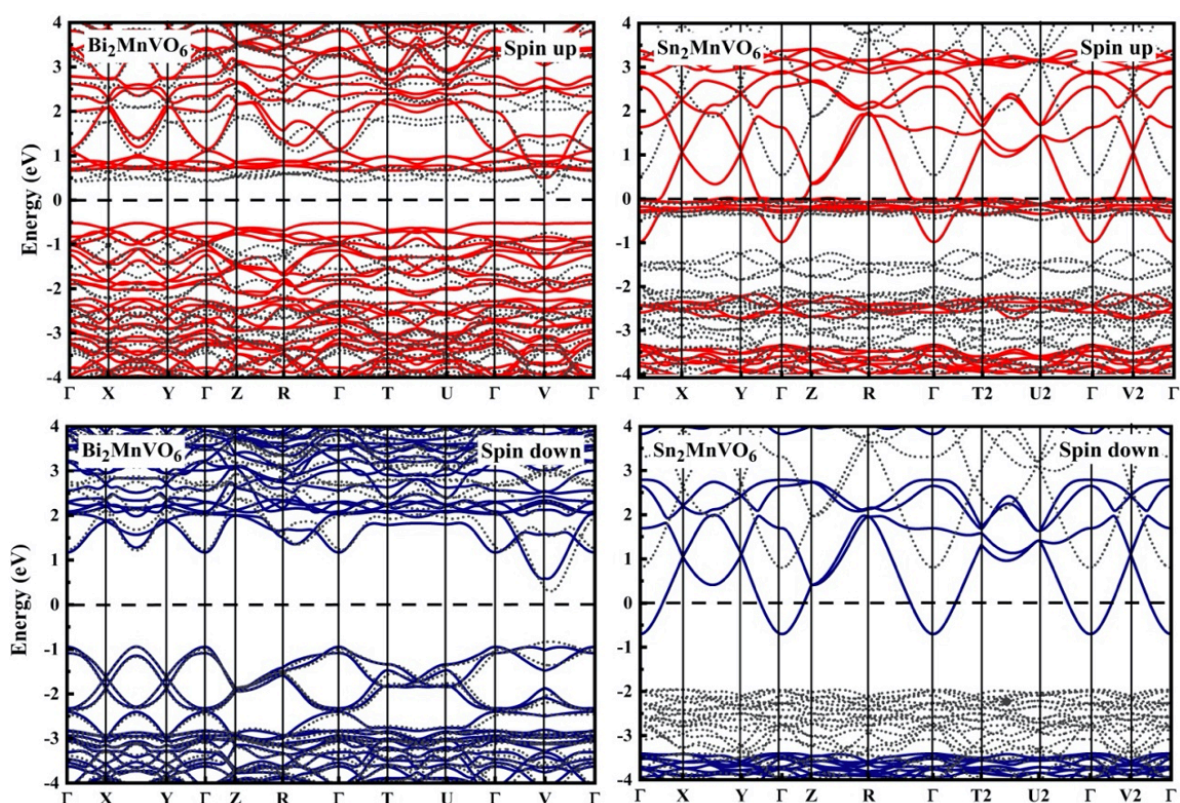
جدول (۴-۹) گشتاورهای مغناطیسی کلی و موضعی و گاف نواری محاسبه شده برای هر دو کانال اسپین بالا و پایین با استفاده از تقریب GGA+U برای هر دو ترکیب Sn_2MnVO_6 و Bi_2MnVO_6 .

U (eV)	Sn_2MnVO_6					Bi_2MnVO_6				
	۰	۲	۳	۴	۵	۰	۲	۳	۴	۵
$m_{\text{tot}} (\mu_B)$	۱۵/۷۳	۱۶/۰	۱۶/۰	۱۶/۰	۱۶/۰	۱۲/۰	۱۲/۰	۱۲/۰	۱۲/۰	۱۲/۰
$m_{\text{Mn}} (\mu_B)$	۵/۰۵	۵/۰۷	۵/۰۸	۵/۰۹	۵/۱۰	۴/۸۷	۴/۹۴	۴/۹۷	۴/۹۹	۵/۰۱
$m_V (\mu_B)$	۲/۹۳	۳/۰۷	۳/۰۹	۳/۱۰	۳/۱۰	۱/۴۸	۱/۵۷	۱/۶۲	۱/۶۸	۱/۷۴
$E_g \uparrow$ (eV)	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۱۴	۰/۵۵	۰/۹۳	۱/۰	۰/۹۵	۰/۹۳	۰/۸۹	۰/۸۶
$E_g \downarrow$ (eV)	۰/۰۰	۲/۷۷	۲/۷۵	۲/۷۵	۲/۷۵	۱/۵۱	۱/۱۵	۱/۱۴	۱/۱۳	۱/۱۳

شکل (۴-۱۳) ساختار نواری محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA(+U) برای ترکیب‌های SnMVO و BiMVO در امتداد مسیر با تقارن بالا را نشان می‌دهد. تراکم بیش‌تر نوارها در کانال اسپین بالا در مقایسه با اسپین پایین زیر سطح فرمی بیانگر نظم فرومغناطیس در هر دو ترکیب مورد بررسی می‌باشد. در کانال اسپین بالای ترکیب SnMVO، بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش سطح فرمی را قطع می‌کنند. در کانال اسپین پایین، حالت‌های بسیار اندکی از کمینه نوار رسانش با سطح فرمی برخورد می‌کنند که منجر به رفتار فلزی SnMVO می‌شود. برای ترکیب BiMVO، محاسبات GGA گاف نواری واضحی را برای هر دو کانال اسپینی نشان می‌دهد. همچنین مشاهده می‌شود که اسپین بالا دارای گاف نواری غیرمستقیم حدود ۱ eV می‌باشد به‌طوری‌که بیشینه نوار ظرفیت که نسبتاً هموار است و کمینه نوار رسانش در نقاط مختلفی، به‌ترتیب نقاط گاما و V، قرار گرفته‌اند.

با اعمال U ، همان‌طور که در شکل (۴-۱۳) برای ۴/۰ eV $U =$ نشان داده شده‌است، در ترکیب SnMVO، برای کانال‌های اسپینی بالا و پایین به‌ترتیب گاف‌های ۰/۵۵ و ۲/۷۵ الکترون‌ولت باز شده‌است که به رفتار نیم‌رسانایی این ترکیب منجر شده‌است. همچنین، مشاهده می‌شود که با اعمال U ، رفتار نیم‌رسانایی BiMVO تغییر نمی‌کند. در این مورد، ناهموازی اندکی در بیشینه نوار ظرفیت اسپین بالا پدیدار شده‌است که به گاف نواری

مستقیم واقع شده در نقطه V منجر شده است. مطابق نتایج بالا، با در نظر گرفتن اثر همبستگی با تقریب (eV) $GGA+U$ ($U > 2$) هر دو ترکیب مورد بررسی رفتار نیم‌رسانایی نشان می‌دهند.

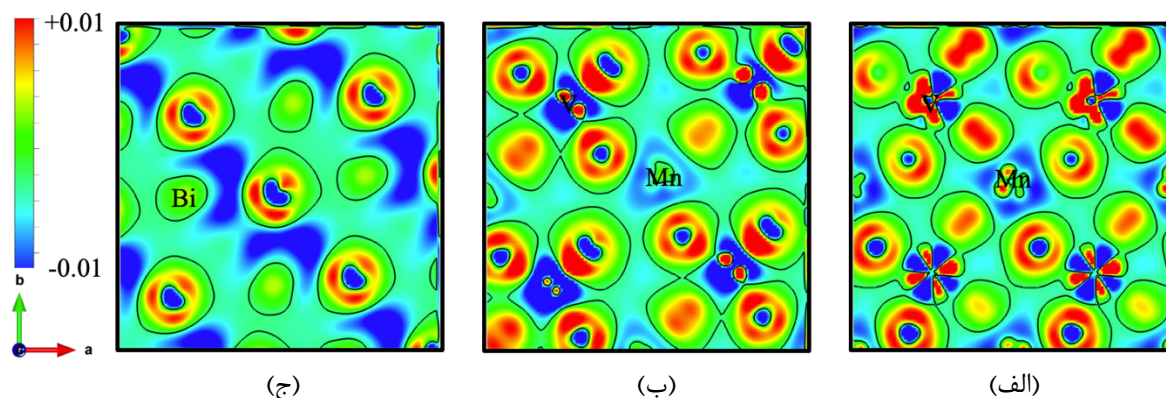


شکل (۴-۱۳) ساختار نواری محاسبه شده برای ترکیب‌های Bi_2MnVO_6 و Sn_2MnVO_6 با استفاده از تقریب GGA (خطوط توپر). نقطه چین‌ها ساختار نواری محاسبه شده با تقریب $GGA+U$ ($U = 4 \text{ eV}$) را نشان می‌دهند. انرژی فرمی در مقدار صفر تنظیم شده است.

در پژوهش پیش‌رو، به منظور تسهیل در بررسی کج‌شدگی هشت‌وجهی‌ها در ترکیب $SnMVO$ و مشاهده اثر حضور جفت‌های تنها در اعوجاج این هشت‌وجهی‌ها در ترکیب $BiMVO$ ، به محاسبه چگالی بار با استفاده از تقریب $GGA+U$ ($U = 4/0 \text{ eV}$) پرداخته شده است که نتایج آن در شکل (۴-۱۴) نمایش داده شده است. در شکل (۴-۱۴ الف)، در صفحه ab که یون‌های Mn و V را در بر دارد، کج‌شدگی هشت‌وجهی‌های $Mn(V)O_6$ در ترکیب $SnMVO$ مشاهده می‌شود که در آن هشت‌وجهی MnO_6 در جهت ساعت‌گرد کج شده است در حالی که کج‌شدگی هشت‌وجهی‌های VO_6 واقع در گوشه‌ها در جهت پادساعت‌گرد رخ داده است. علاوه بر این، از رنگ آبی اطراف یون‌های Mn و V که نشان‌دهنده از دست دادن چگالی بار الکترونی می‌باشد، می‌توان

دریافت که این یون‌ها تعداد الکترون‌های تقریباً یکسانی را از دست داده‌اند که در توافق با حالت ظرفیت $+2$ محاسبه شده برای هردو یون می‌باشد.

در مورد BiMVO، علاوه بر صفحه ab ، اختلاف چگالی بار الکترونی در صفحه شامل یون‌های Bi نیز نشان داده شده است (شکل (۴-۱۴) ب)). در این مورد، جفت‌های تنهای ناشی از هیبریدشدگی بین حالت‌های $6s$ و $6p$ یون‌های Bi^{3+} منجر به جابجایی غیرمرکزی این یون‌ها شده‌اند که این جابجایی باعث انحراف طول پیوند Mn-O از مقدار میانگین خود و اعوجاج قابل ملاحظه هشت وجهی‌های MnO_6 شده است. رنگ آبی مشاهده شده در سمت راست اتم Bi مشخص شده در تصویر نشان می‌دهد که این جفت‌های تنها تمایل دارند تقارن کروی خود را از دست داده و در یک طرف یون‌های Bi جایگزیده شوند. این جهت‌گیری خاص جفت‌های تنها می‌تواند دوقطبی‌های الکتریکی موضعی بوجود آورد. در شکل (۴-۱۴) ب) از رنگ آبی اطراف کاتیون‌های جایگاه B می‌توان دریافت که یون‌های V در مقایسه با Mn تعداد بیش‌تری الکترون از دست داده‌اند که با مقادیر حالات ظرفیت به ترتیب $+4$ و $+2$ برای این یون‌ها در تطابق می‌باشد. بنابراین، در ترکیب BiMVO، جابجایی غیرمرکزی کاتیون‌های جایگاه A و B، به شکستن تقارن منجر شده که ممکن است قطبش الکتریکی بالایی بوجود آورد. از طرف دیگر، اوربیتال‌های بخشی پر d کاتیون‌های B (Mn و V) منشأ نظم فرومغناطیس با گشتاور مغناطیسی کلی $12/0 \mu_B$ می‌باشند. در نتیجه، ترکیب BiMVO می‌تواند به‌عنوان کاندیدای امیدبخشی با خاصیت چندفرویی معرفی شود.



شکل (۴-۱۴) اختلاف چگالی بار الکترونی محاسبه شده در صفحه ab شامل یون‌های Mn و V برای ترکیب (الف) SnMVO و (ب) BiMVO؛ (ج) صفحه ab شامل یون‌های Bi در BiMVO.

در نتیجه، در این بخش از پژوهش با استفاده از تقریب GGA به مطالعه خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب SMVO آلائیده با Sn/Bi که به‌صورت $(2/0)$ ، $(1/5)$ ، $(1/0)$ و $(0/5)$ و x و Bi و Sn ($A = Sn$ و $B = Bi$) $Sr_{1-x}A_xMnVO_6$ در

بیان می‌شود، پرداخته‌شد. به‌منظور یافتن حالت ساختاری پایه، دو آرایش سنگ‌نمکی و لایه‌ای کاتیون‌های جایگاه B مورد بررسی قرار گرفتند که آرایش سنگ‌نمکی برای تمام ترکیبات مورد بررسی در انرژی پایین‌تری قرار داشت. با آرایش در جایگاه A، تقارن از فاز چهارگوشی به فازهای تک‌میلی و سه‌میلی برای ترکیبات مختلف کاهش یافت. محاسبات نشان دادند که یک گذار نیم‌فلز نیم‌رسانا برای $\text{Sr}_{2-x}\text{A}_x\text{MnVO}_6$ با $x < 2/0$ و $x > 0/5$ به‌ترتیب برای جانشینی اتم‌های Sn و Bi اتفاق می‌افتد. تمام ترکیبات آلائیده مورد بررسی دارای نظم فرومغناطیس هستند. با جانشینی Sr با Sn(Bi) گشتاور مغناطیسی کل تا مقدار $(12/0)$ $15/73$ مگنتون‌بوهر برای $x = 2/0$ افزایش یافت. در نهایت، دو ترکیب SnMVO و BiMVO به‌عنوان پروسکایت‌های دوگانه جدید معرفی شده و مورد بررسی قرار گرفتند. محاسبات GGA+U برای مقادیر $U = 2, 3, 4, 5$ eV برای $U > 2$ eV رفتار نیم‌رسانایی با گشتاورهای مغناطیسی افزایش یافته $16/0 \mu_B$ و $12/0 \mu_B$ را به‌ترتیب برای SnMVO و BiMVO نشان دادند. محاسبات ساختاری، کج‌شدگی و اعوجاج قابل ملاحظه‌ای را برای همه ترکیبات مورد بررسی نشان دادند که می‌تواند به قطبش الکتریکی بالایی منجر شود. بنابراین، مطالعات ما نشان دادند که خواص مغناطیسی و اعوجاج قطبی SMVO با آرایش در جایگاه A بهبود یافته و ترکیبات نهایی معرفی شده می‌توانند به‌عنوان کاندیدهای امیدبخشی برای خاصیت چندفرویی پیش‌بینی شوند.

۴-۵ بررسی خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب $\text{Sn}_2\text{MnTaO}_6$

در ادامه، به‌منظور بررسی اثر حضور یون‌های مختلف در جایگاه B، در ترکیب SnMVO یون Ta را جایگزین یون V کرده و به مطالعه پروسکایت دوگانه $\text{Sn}_2\text{MnTaO}_6$ (SnMTO) پرداختیم. از آنجایی که یون‌های V و Ta در یک گروه از جدول تناوبی قرار دارند، انتظار می‌رود که حضور یون Ta با آرایش الکترونی لایه آخر d^0 (Ta^{5+} : $5d^0$) در جایگاه B، مانند یون V در ترکیب SMVO، به یک جابجایی غیرمرکزی در هشت‌وجهی TaO_6 منجر شود. با توجه به محاسبات انجام شده، برای بهینه‌سازی انرژی قطع و بردار شبکه‌بندی فضا به‌ترتیب مقادیر 300 Ry و $7 \times 7 \times 5$ برای این پارامترها انتخاب شدند.

۴-۵-۱ بهینه‌سازی ساختاری

همان‌طور که قبلاً بیان شد، محاسبه عامل انحراف یک ایده اولیه در مورد نوع ساختار بلوری ترکیب به ما می‌دهد و به کمک آن می‌توان میزان انحراف از تقارن مکعبی ایده‌ال را تخمین زد. بنابراین، ابتدا با استفاده از رابطه (۴-۲) و مقادیر $1/18 \text{ \AA}$ ، $0/64 \text{ \AA}$ ، $0/58$ ($0/645$) $\text{ \AA}$ و $1/4 \text{ \AA}$ به‌ترتیب برای شعاع‌های یونی Ta^{5+} ، Sn^{2+} ، Mn^{3+} در حالت با اسپین کم (زیاد) و O^{2-} به محاسبه عامل انحراف پرداختیم [۱۰۵]. همان‌طور که می‌دانیم،

به عنوان یک قانون کلی برای پروسکایت‌های دوگانه، برای مقدار عامل انحراف نزدیک به یک ($1/0.5 < t < 1/0$)، معمولاً تقارن مکعبی برای ساختار بلوری پیش‌بینی می‌شود. انحراف از مقدار یک به ساختارهای بلوری متفاوتی منجر می‌شود، به طوری که برای $t > 1/0.5$ ساختار شش‌گوشی^۱ (گروه فضایی $R\bar{3}m$) و برای $0.97 < t < 1/0$ ساختار چهارگوشی (گروه فضایی $I4/m$) انتظار می‌رود. برای $t < 0.97$ تقارن‌های راست‌لوزی (گروه فضایی $Pnma$ یا $Pbnm$) و یا تک‌میلی پیش‌بینی می‌شوند [۱۱۳]. با توجه به مقادیر محاسبه شده برای t ، به ترتیب ۰/۹۱۴ و ۰/۸۹۳ برای حالت‌های با اسپین کم و زیاد یون Mn^{2+} ، تقارن بلوری تک‌میلی با ثابت شبکه‌های یکسان با ترکیب $SnMVO$ را به عنوان داده‌های ورودی در نظر گرفتیم. پس از بهینه‌سازی کامل ساختار شامل بهینه‌سازی پارامترهای شبکه و موقعیت اتم‌ها، تقارن بلوری از ساختار تک‌میلی در نظر گرفته شده به ساختار سه‌میلی تغییر یافت. به منظور مطالعه‌ای کلی‌تر، تقارن‌های مکعبی، چهارگوشی و راست‌لوزی را نیز مورد بررسی قرار دادیم که نتایج این محاسبات در جدول (۴-۱۰) گزارش شده‌اند. در میان تقارن‌های در نظر گرفته شده، پس از انجام واهلش ساختار راست‌لوزی نیز به سه‌میلی تبدیل شد. با توجه به مقادیر محاسبه شده برای انرژی کل این ساختارها، ساختار بلوری سه‌میلی (گروه فضایی $P1$) با کم‌ترین انرژی کل، به عنوان حالت پایه ترکیب $SnMTO$ معرفی شد. جدول (۴-۱۰) نتایج محاسبه شده برای ثابت‌های شبکه و انرژی کل نسبی این ساختارهای بلوری را نشان می‌دهد.

جدول (۴-۱۰) پارامترهای شبکه و انرژی کل نسبی محاسبه شده برای ساختارهای مختلف بلوری ترکیب $SnMTO$.

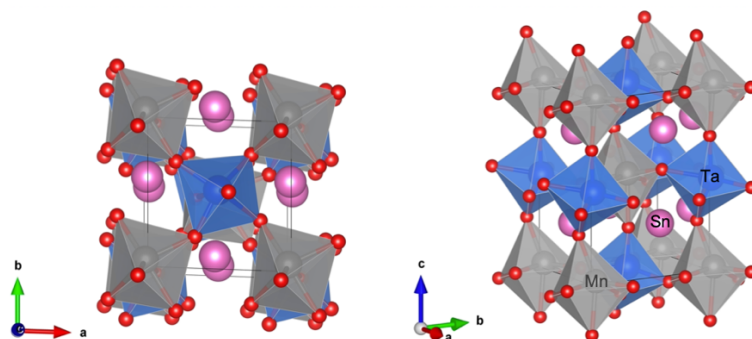
چهارگوشی	مکعبی	سه‌میلی	پارامترهای شبکه
۵/۷۲	۸/۰۹	۵/۶۳	a (Å)
۵/۷۲	۸/۰۹	۵/۸۸	b (Å)
۸/۰۰	۸/۰۹	۸/۳۶	c (Å)
۹۰/۰۰	۹۰/۰۰	۸۸/۱۸	α (deg.)
۹۰/۰۰	۹۰/۰۰	۸۹/۰۵	β (deg.)
۹۰/۰۰	۹۰/۰۰	۹۲/۰۲	γ (deg.)
+۴/۲۳	+۴/۲۰	۰/۰	ΔE_{tot} (eV)

^۱ Hexagonal

به منظور بررسی پایداری فاز حالت پایه ترکیب SnMTO، انرژی تشکیل آن که به صورت اختلاف بین انرژی کل ترکیب و اهلهش یافته و انرژی های کل عناصر موجود در ترکیب تعریف می شود (مشابه انرژی تشکیل محاسبه شده برای ترکیب SMVO) با استفاده از رابطه (۷-۴) محاسبه شد:

$$E_f = E_{tot}(\text{SnMTO}) - (2E_{\text{Sn}} + E_{\text{Mn}} + E_{\text{Ta}} + 6E_{\text{O}}) \quad (7-4)$$

مقدار محاسبه شده انرژی تشکیل $E_f = -3/35 \text{ eV}$ است که پایداری پروسکایت دوگانه SnMTO را با تشکیل خودبخودی تایید می کند. شکل (۴-۱۵)، ساختار بلوری حالت پایه ترکیب SnMTO را نشان می دهد. همان طور که این شکل نشان می دهد هشت وجهی های TaO_6 ، MnO_6 اعوجاج قابل توجهی می یابند، به طوری که یون های Mn و Ta از مرکز هشت وجهی ها جابجا شده و منجر به تغییر طول پیوندهای Ta-O و Mn-O می شوند. در مورد هشت وجهی های MnO_6 ، اثر یان تدر که به آرایش الکترونی یون های Mn^{3+} مربوط می شود منشأ اعوجاج پیوندهای Mn-O می باشد. این در حالی است که در هشت وجهی های TaO_6 ، اثر یان تدر مرتبه دوم که از آرایش الکترونی d^0 یون های Ta^{5+} ناشی می شود، جابجایی غیر مرکزی اتم های Ta و در نتیجه اعوجاج هشت وجهی های مربوطه را به همراه دارد.



شکل (۴-۱۵) ساختار بلوری SnMTO با تقارن سه میلی و نظم سنگ نمکی یون های Ta و Mn در (الف) راستای c و (ب) صفحه ab. یون های Ta و Mn به ترتیب درون هشت وجهی های طوسی و آبی رنگ قرار گرفته اند.

همان طور که پیش تر بیان شد، میزان اعوجاج این هشت وجهی ها با پارامتر اعوجاج Δd مشخص می شود که با رابطه (۴-۶) تعریف می شود. پارامترهای ساختاری محاسبه شده شامل حجم سلول، طول پیوند میانگین، زاویه پیوند و پارامتر اعوجاج برای ساختار حالت پایه SnMTO در جدول (۴-۱۱) گزارش شده اند.

با توجه به نتایج جدول (۴-۱۱) مشاهده می شود که به دلیل کج شدن هشت وجهی های TaO_6 و MnO_6 زاویه پیوند Mn-O-Ta از مقدار ایده آل 180° در تقارن مکعبی منحرف شده و ساختاری با تقارن کمتر را نتیجه

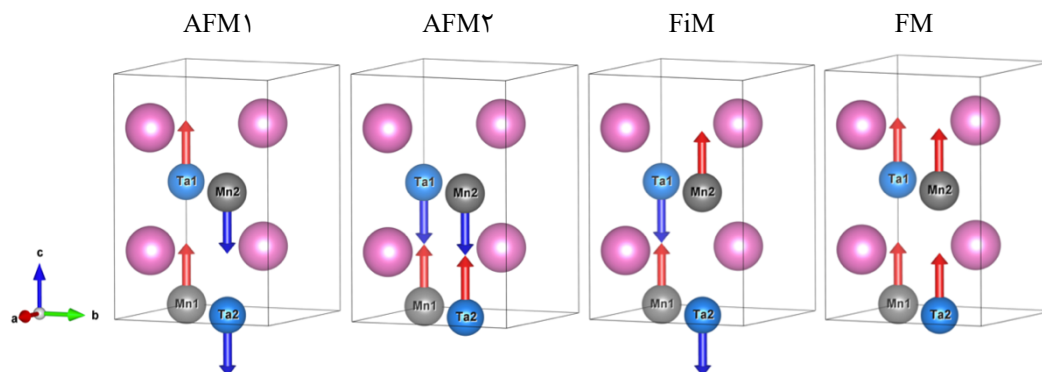
می‌دهد. در حقیقت کاتیون‌های کوچک جایگاه A به‌منظور بهینه‌سازی طول پیوند Sn-O و فضای اطراف خود منجر به کج شدن هشت وجهی‌های جایگاه B و اعوجاج ساختار می‌شوند.

جدول (۴-۱۱) پارامترهای ساختاری شامل حجم سلول، طول میانگین پیوند، زاویه پیوند و پارامتر اعوجاج محاسبه شده برای ساختار حالت پایه SnMTO.

پارامترهای ساختاری	
$V (\text{\AA}^3)$	۲۷۶/۸۱
$\langle \text{Ta-O} \rangle (\text{\AA})$	۲/۰۷۴
$\langle \text{Mn-O} \rangle (\text{\AA})$	۲/۲۷
Mn-O-Ta (deg.)	۱۵۰/۰۸
$\Delta d (\text{TaO}_6) \times 10^{-3}$	۲/۹۱
$\Delta d (\text{MnO}_6) \times 10^{-3}$	۱/۴۲

۴-۵-۲ ساختار الکترونی و خواص مغناطیسی

پس از یافتن ساختار بلوری حالت پایه ترکیب SnMTO، به‌منظور یافتن فاز مغناطیسی با کم‌ترین انرژی، مانند قبل، حالات مغناطیسی مختلفی شامل نظم‌های پادفرومغناطیس (AFM_۱ و AFM_۲)، فری‌مغناطیس (FiM) و فرومغناطیس را برای اتم‌های Mn و Ta در نظر گرفتیم. این حالت‌ها در شکل (۴-۱۶) نمایش داده شده‌اند. محاسبات با استفاده از دو تقریب GGA و GGA+U انجام شدند و پتانسیل هابارد برای اتم Mn-3d با اثر همبستگی قوی، مقادیر ۴ و ۵ الکترون‌ولت و برای عنصر Ta-5d با همبستگی ضعیف، مقادیر ۱ و ۲ الکترون‌ولت در نظر گرفته شد. از بین مقادیر در نظر گرفته شده، حالت $U_{\text{Mn}} = 4 \text{ eV}$ و $U_{\text{Ta}} = 1 \text{ eV}$ ، انرژی کل پایین‌تری نسبت به بقیه مقادیر در نظر گرفته شده برای پتانسیل هابارد دارد که نتایج مربوط به آن گزارش شدند. نتایج نشان دادند که پیکربندی‌های مغناطیسی AFM_۱ و FiM پس از واهلش به ترتیب به حالات AFM_۲ و FM با انرژی کل پایین‌تری برای حالت AFM_۲ تبدیل شدند. بنابراین، نظم مغناطیسی AFM_۲ به‌عنوان فاز حالت پایه برای ترکیب SnMTO معرفی شد. با توجه به این نتایج، می‌توان بیان کرد که نظم مغناطیسی این ترکیب قویا به جهت‌گیری یون‌های Mn وابسته است؛ به‌طوری‌که برهم‌کنش ابرتبادلی بین یون‌های Mn و Ta رخ می‌دهد که منجر به جهت‌گیری یکسان (آرایش FM) این یون‌ها در هر صفحه موازی ab می‌شود.



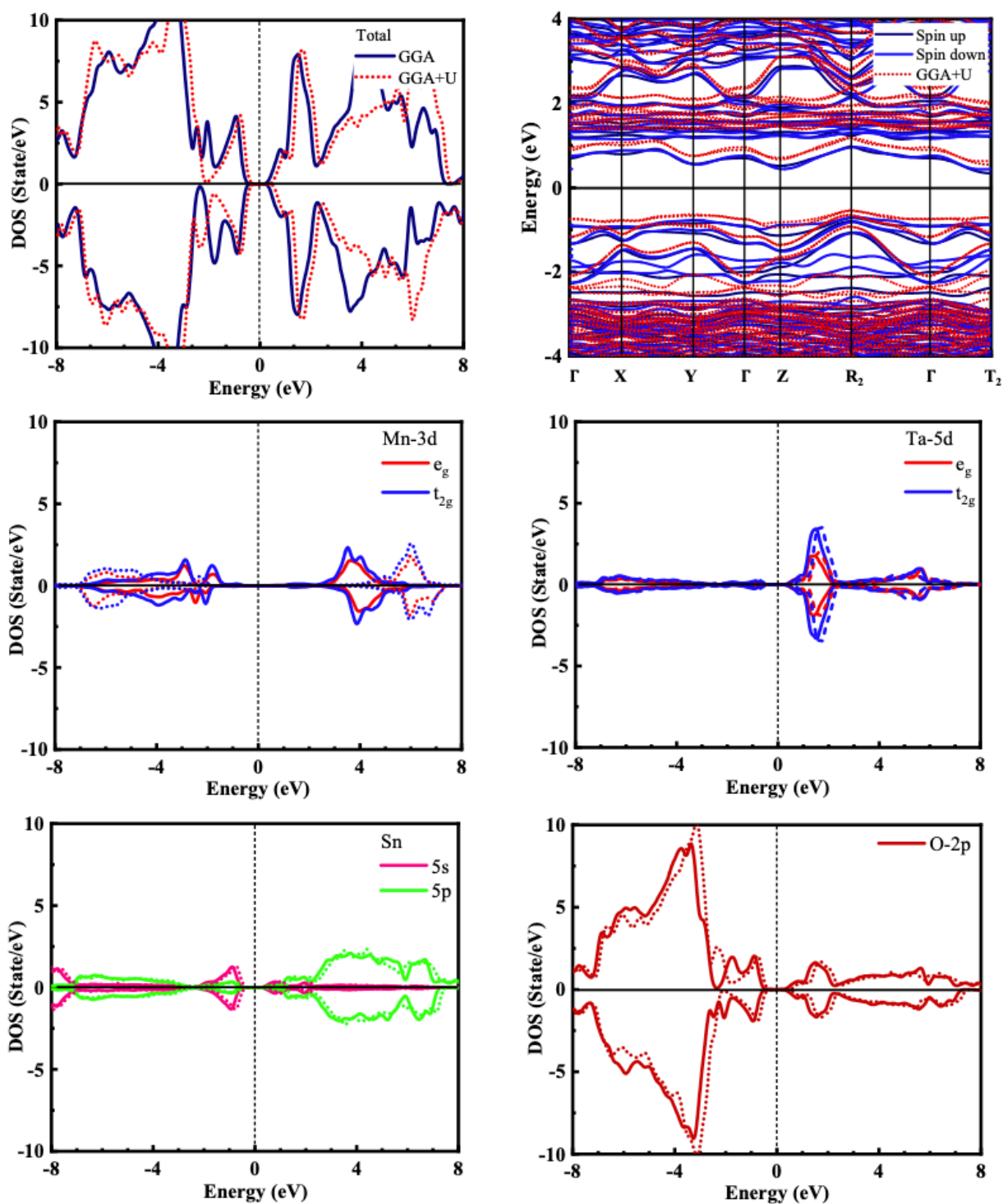
شکل (۴-۱۶) نمایش جهت گیری اسپین یون های Mn و Ta در حالت های مغناطیسی مختلف در نظر گرفته شده.

اختلاف انرژی کل بین دو فاز فرو و پادفرومغناطیس FM و AFM₂ و گشتاورهای مغناطیسی کلی و جزئی محاسبه شده برای یون های Mn و Ta با استفاده از تقریب های GGA و GGA+U در جدول (۴-۱۲) ذکر شده اند. مقادیر محاسبه شده با استفاده از تقریب GGA+U نیز در پرانتز گزارش شده اند. گشتاورهای مغناطیسی موضعی محاسبه شده برای اتم های Mn و Ta تمایل به حالات ظرفیت $Mn^{3+}: 3d^4(t_{2g}^3e_g^1)$ و $Ta^{5+}: 5d^0(t_{2g}^0e_g^0)$ را نشان می دهند.

جدول (۴-۱۲) اختلاف انرژی کل بین حالات FM و AFM₂، گشتاورهای مغناطیسی کل و موضعی و گاف انرژی کانال های اسپین بالا و پایین برای ترکیب SnMTO با استفاده از تقریب $GGA(+U; U_{Mn} = 4 \text{ eV}, U_{Ta} = 1 \text{ eV})$.

	AFM ₂	FM
$m_{tot} (\mu_B)$	۰/۰۰ (۰/۰۰)	۱۰/۰۰ (۱۰/۰۰)
$m_{Mn1} (\mu_B)$	۴/۹۴ (۵/۰۳)	۴/۹۴ (۵/۰۱)
$m_{Mn2} (\mu_B)$	-۴/۹۱ (-۵/۰۲)	۴/۹۱ (۵/۰۳)
$m_{Ta1} (\mu_B)$	-۰/۰۴ (-۰/۰۳)	۰/۱۲ (۰/۰۷)
$m_{Ta2} (\mu_B)$	۰/۰۶ (۰/۰۴)	۰/۱۰ (۰/۰۹)
$E_g (\text{eV}) \uparrow$	۱/۰۵ (۱/۱۰)	۱/۱۱ (۱/۱۷)
$E_g (\text{eV}) \downarrow$	۱/۱۵ (۱/۲۰)	۱/۲۰ (۱/۲۳)
$E_{FM-AFM_2} (\text{eV})$	۰/۰۰۲ (۰/۰۰۰۲)	

به منظور توصیف ساختار الکترونی پروسکایت دوگانه SnMTO، ساختار نواری و چگالی حالات کلی و جزئی قطبیده اسپینی آن با استفاده از تقریب های GGA و GGA+U برای ساختار بلوری و فاز مغناطیسی حالت پایه محاسبه و در شکل (۴-۱۷) نمایش داده شده اند. همان طور که مشاهده می شود، SnMTO یک نیم رسانای پادفرومغناطیس با گاف نواری ۱/۰۵ و ۱/۱۵ الکترون ولت به ترتیب در کانال های اسپینی بالا و پایین می باشد.



شکل (۴-۱۷) ساختار نواری و چگالی حالات کلی و جزئی محاسبه شده برای پروسکایت دوگانه $\text{Sn}_r\text{MnTaO}_6$ با تقریب GGA. نقطه چین‌ها نتایج محاسبات با استفاده از تقریب $\text{GGA}+\text{U}$ ($U_{\text{Mn}} = 4 \text{ eV}$, $U_{\text{Ta}} = 1 \text{ eV}$) را نشان می‌دهند. انرژی فرمی در مقدار صفر تنظیم شده است.

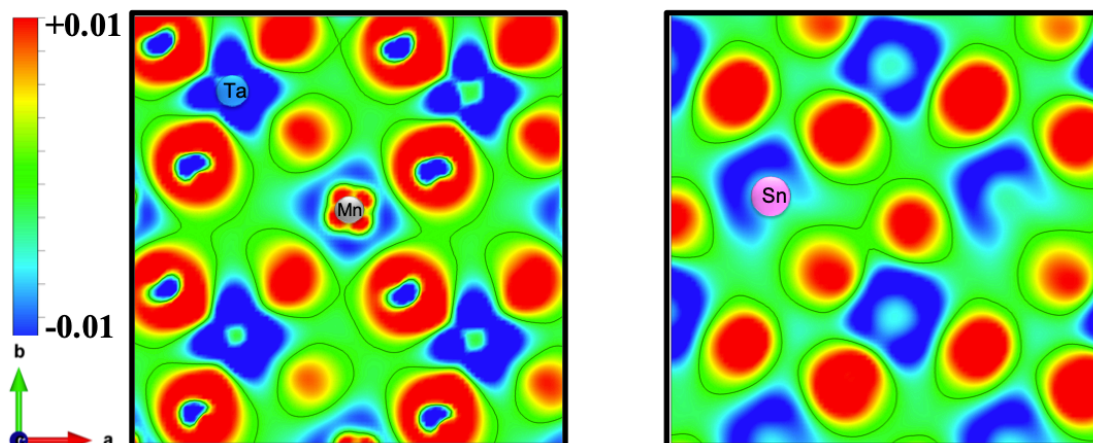
ساختار نواری محاسبه شده نشان می دهد که SnMTO یک نیم رسانا با گاف نواری غیر مستقیم است به طوری که بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش به ترتیب در نقاط R_2 و T_2 قرار گرفته اند. با توجه به جدول (۴-۱۲) و همچنین شکل (۴-۱۷)، مشاهده می شود که اعمال پتانسیل هابارد منجر به افزایش گاف نواری در هر دو کانال اسپینی می شود.

با توجه به چگالی حالات جزئی نشان داده شده در شکل (۴-۱۷)، می توان دریافت که بیشترین مشارکت در نوار ظرفیت و نزدیک به سطح فرمی، در بازه انرژی ۲/۵- تا ۰/۰ الکترون ولت، ناشی از اوربیتال های $3d$ و $2p$ اتم های Mn و O می باشد. در حالی که چگالی حالات Sn و Ta مشارکت چشم گیری در این ناحیه ندارند. همچنین، نوار ظرفیت گسترده شده در محدوده انرژی ۶/۵- تا ۲/۵- الکترون ولت غالباً مربوط به هیبریدشدگی حالت های Mn و O می باشد.

در بالای سطح فرمی، در محدوده انرژی ۰/۰ تا ۲/۵ الکترون ولت، حالت های Ta- $5d$ بیشترین مشارکت را در نوار رسانش دارند. در این محدوده انرژی، مشابه ترکیب SMVO، بین اوربیتال های O- $2p$ و Ta- $5d$ هیبریدشدگی اتفاق می افتد که منجر به جابجایی غیرمرکزی یون های Ta^{5+} در هشت وجهی های مربوطه می شود. حالت های Ta- $5d$ ، زیر سطح فرمی تقریباً خالی هستند که با آرایش الکترونی $Ta^{5+}: 5d^0$ گزارش شده مطابقت دارد. همان طور که مشاهده می شود، اعمال پتانسیل هابارد منجر می شود که حالت های d اتم های Mn از سطح فرمی دور شوند.

در ادامه، با محاسبه چگالی بار که به عنوان اختلاف بین توزیع بار ساختارهای اولیه و واهلش یافته تعریف می شود، به بررسی طبیعت پیوندها و توزیع بار ترکیب SnMTO پرداخته شد. شکل (۴-۱۸) اختلاف چگالی بار محاسبه شده را نمایش می دهد. با توجه به این شکل، کمترین اختلاف چگالی بار در همسایگی اتم های Ta و سپس اتم های Mn مشاهده می شود که به ترتیب با حالات ظرفیت $5s$ و $3+$ آن ها در تطابق است و بیشترین اختلاف چگالی بار در اطراف اتم های اکسیژن مشاهده می شود که از الکترون گاتیوی بالای آن ها ناشی می شود. اشتراک بار بین اتم های Ta-O و Mn-O، طبیعت پیوند کوالانسی بین این اتم ها را تایید می کند. هم پوشانی اوربیتال های Ta- $5d$ /Mn- $3d$ و O- $2p$ مشاهده شده در چگالی حالات جزئی نمایش داده شده در شکل (۴-۱۷) نیز گواهی بر ماهیت کوالانسی این پیوندها می باشد.

در شکل (۴-۱۸)، اختلاف چگالی بار محاسبه شده در صفحه شامل اتم های Sn و O نیز نشان داده شده است. در اطراف اتم های Sn، جفت های تنهای ناشی از هیبریدشدگی بین حالت های $5s$ و $5p$ منجر به توزیع نامتقارن اختلاف چگالی بار و جابجایی غیرمرکزی یون های Sn^{2+} شده اند. همان طور که پیش تر بیان شد، این جفت های تنها تمایل دارند تقارن کروی خود را از دست داده و در یک طرف اتم های Sn جایگزین شوند که این جهت گیری خاص می تواند دوقطبی های الکتریکی موضعی بوجود آورد.



شکل (۴-۱۸) اختلاف چگالی بار الکترونی محاسبه شده برای ترکیب SnMTO در صفحه ab شامل یون Sn (سمت راست) و شامل یونهای Ta و Mn (سمت چپ).

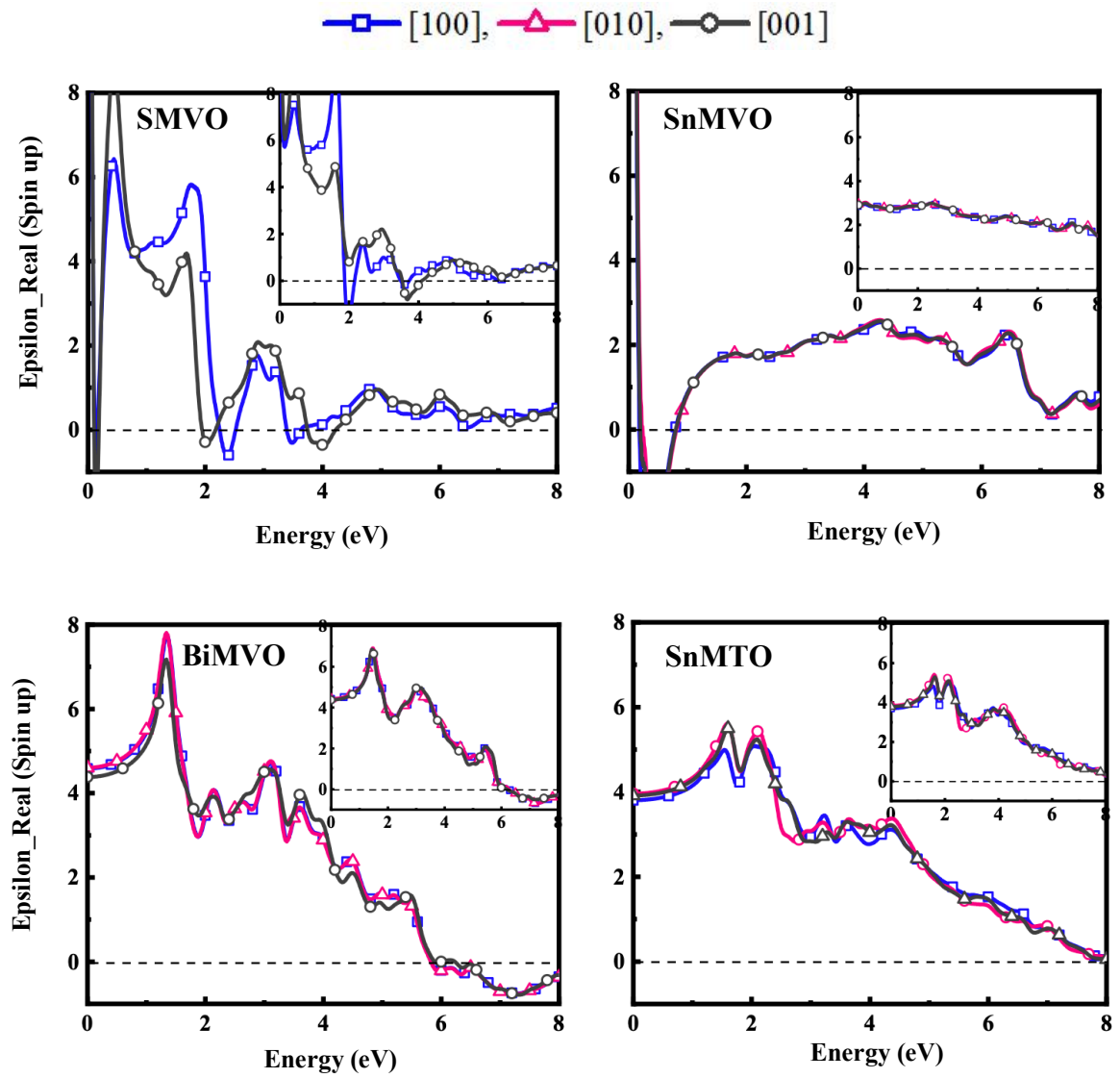
در نتیجه، در این بخش از پژوهش با استفاده از تقریبهای GGA و GGA+U به مطالعه خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی پروسکایت دوگانه SnMTO پرداختیم. محاسبات نشان دادند که ساختار سه میلی با نظم سنگ نمکی یونهای Ta و Mn در بین فازهای در نظر گرفته شده دارای پایینترین انرژی کل می باشد. محاسبات ساختار الکترونی و مغناطیسی با استفاده از تقریب GGA(+U) نشان دادند که SnMTO یک نیم رسانای پادفرومغناطیس با گاف نواری به ترتیب $1/10$ ($1/10$) و $1/15$ ($1/20$) در کانالهای اسپینی بالا و پایین می باشد. جابجاییهای غیرمرکزی اتمهای Ta، Mn و Sn به ترتیب در جایگاههای B و B' و A می توانند به عنوان منشأ قطبش الکتریکی در این ترکیب معرفی شوند. بنابراین، SnMTO به عنوان یک ترکیب پروسکایت دوگانه با خاصیت چندفرویی پیش بینی می شود.

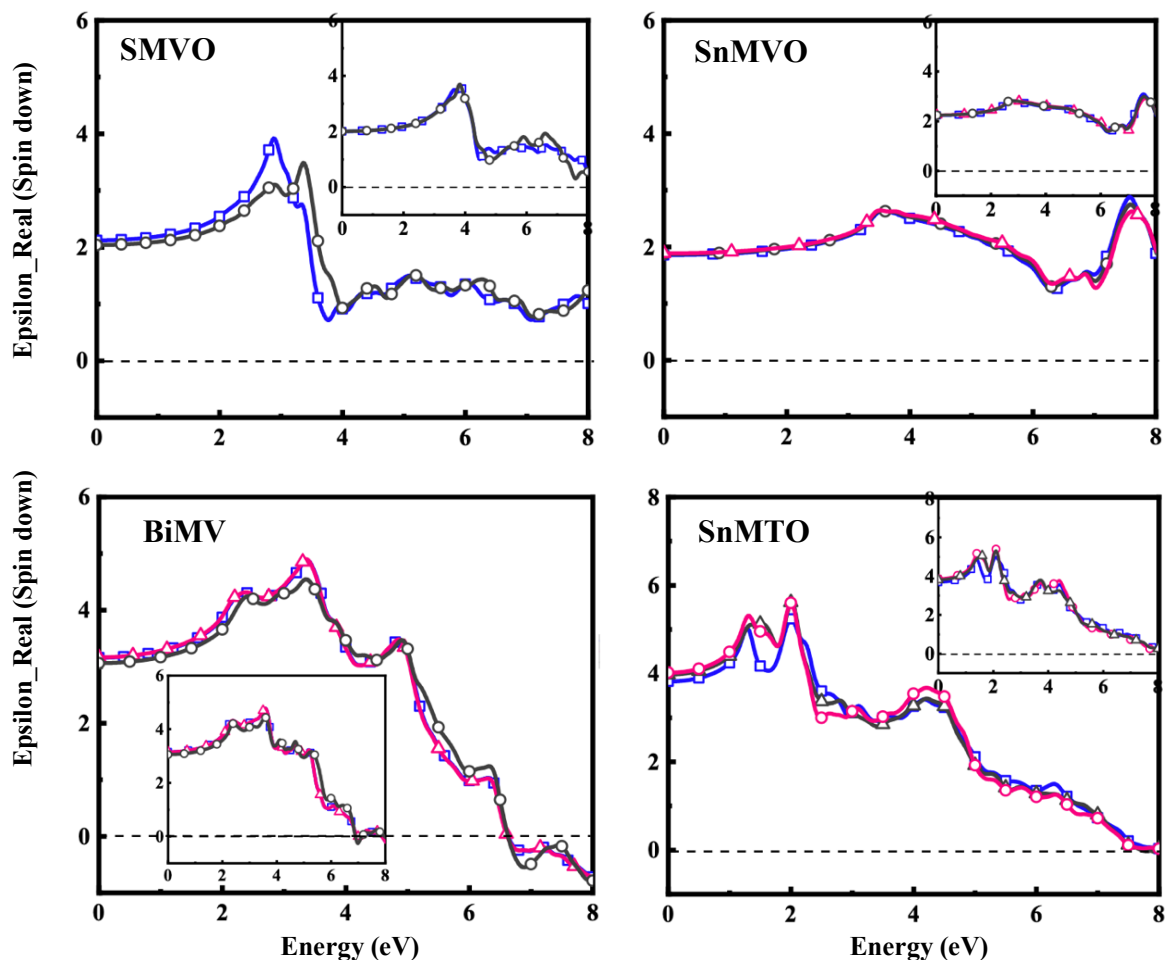
۴-۶ بررسی خواص نوری

به منظور درک رفتار نوری پروسکایتهای دوگانه بررسی شده، ضرایب دی الکتریک حقیقی و موهومی و همچنین ضریب جذب آنها محاسبه شدند. ترکیبات مورد مطالعه دارای ساختارهای تقارنی چهارگوشی (SMVO)، تک میلی (SnMVO) و سه میلی (BiMVO و SnMTO) می باشند. بنابراین، به منظور بررسی همسانگردی رفتار آنها، برای تقارن چهارگوشی خواص نوری در دو راستای $[100]$ و $[001]$ و برای سایر تقارن ها در هر سه راستای $[100]$ ، $[010]$ و $[001]$ محاسبه شدند. همچنین، با توجه به اینکه ساختار الکترونی ترکیبهای بررسی شده رفتار متفاوتی را در کانالهای اسپینی بالا و پایین نشان دادند بنابراین به منظور مطالعه کامل خواص نوری آنها، هر دو کانال اسپینی در نظر گرفته شدند.

۴-۶-۱ تابع دی‌الکتریک

همان‌طور که در فصل اول اشاره شد، رفتار الکتریکی هر ماده با تابع دی‌الکتریک آن مشخص می‌شود که پاسخ ماده به میدان الکترومغناطیسی خارجی می‌باشد و یک تابع مختلط است که از دو قسمت حقیقی و موهومی تشکیل شده و با رابطه $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ بیان می‌شود. رفتار قسمت حقیقی (ϵ_1) تابع دی‌الکتریک بر حسب انرژی برای دو کانال اسپین بالا و پایین، در محدوده انرژی $0.8 - 0.0$ eV بالای سطح فرمی در شکل (۴-۱۹) نمایش داده شده‌است. تمامی محاسبات با استفاده از تقریب‌های GGA و ($U_{Ta} = 1$ eV و $U_{Mn,V} = 4$ eV) GGA+U انجام شدند که در هر شکل نتایج مربوط به تقریب GGA+U به صورت ضمیمه نمایش داده شده‌اند. همان‌طور که می‌دانیم، به ازای $\epsilon_1 > 0$ ماده رفتار دی‌الکتریک و به ازای $\epsilon_1 < 0$ ماده رفتار فلزی از خود نشان می‌دهد. بنابراین، با توجه به شکل (۴-۱۹)، در ترکیب SMVO، کانال اسپین بالا رفتار فلزی و کانال اسپین پایین رفتار دی‌الکتریک دارد که بیان‌گر رفتار نیم‌فلزی این ترکیب می‌باشد. اعمال پتانسیل هابارد منجر به افزایش گاف انرژی کانال اسپین پایین می‌شود که با رفتار چگالی حالت‌های نشان داده شده در شکل (۴-۶) مطابقت دارد. عدم تطابق نمودارها در دو راستای [۱۰۰] و [۰۰۱] بیان‌گر ناهمسانگردی ترکیب SMVO در این راستاها می‌باشد. برای سایر ترکیب‌ها نمودارهای دو راستای [۱۰۰] و [۰۱۰] در مقایسه با راستای [۰۰۱] در تطابق بیشتری می‌باشند. در کانال اسپین بالای ترکیب SnMVO، با اعمال پتانسیل هابارد گاف انرژی ایجاد شده و ماده رفتار دی‌الکتریک دارد. دو ترکیب BiMVO و SnMTO در کانال‌های اسپینی بالا و پایین رفتار دی‌الکتریک دارند که در مورد SnMTO هر دو کانال رفتار نسبتاً مشابهی را نشان می‌دهند. مقدار تابع دی‌الکتریک حقیقی در انرژی صفر، ثابت دی‌الکتریک استاتیک ($\epsilon_1(0)$) را نشان می‌دهد که نسبت عکس با رفتار گاف انرژی دارد [۱۱۴]؛ بنابراین مقادیر بالاتر $\epsilon_1(0)$ به معنای گاف نواری کوچک‌تر می‌باشند. با توجه به شکل (۴-۱۹) در ترکیب BiMVO، برای تقریب GGA (+U) گاف نواری کانال اسپین بالا از اسپین پایین کم‌تر است که به ترتیب با مقادیر 0.89 (0.13) و 1.51 (0.94) گزارش شده در جدول (۴-۹) در تطابق است. این در حالی است که در ترکیب SnMTO، مقدار $\epsilon_1(0)$ در هر دو کانال اسپینی تقریباً یکسان است و با اعمال پتانسیل هابارد این مقدار اندکی کاهش می‌یابد. این رفتار با مقادیر گاف نواری گزارش شده در جدول (۴-۱۲) کاملاً مطابقت دارد. مقادیر منفی بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک در محدوده انرژی 2 eV و 4 eV برای ترکیب SMVO و در محدوده انرژی $6-8$ eV برای ترکیب BiMVO بیان می‌کنند که موج الکترومغناطیس در این محدوده‌های انرژی از ماده عبور نمی‌کند.

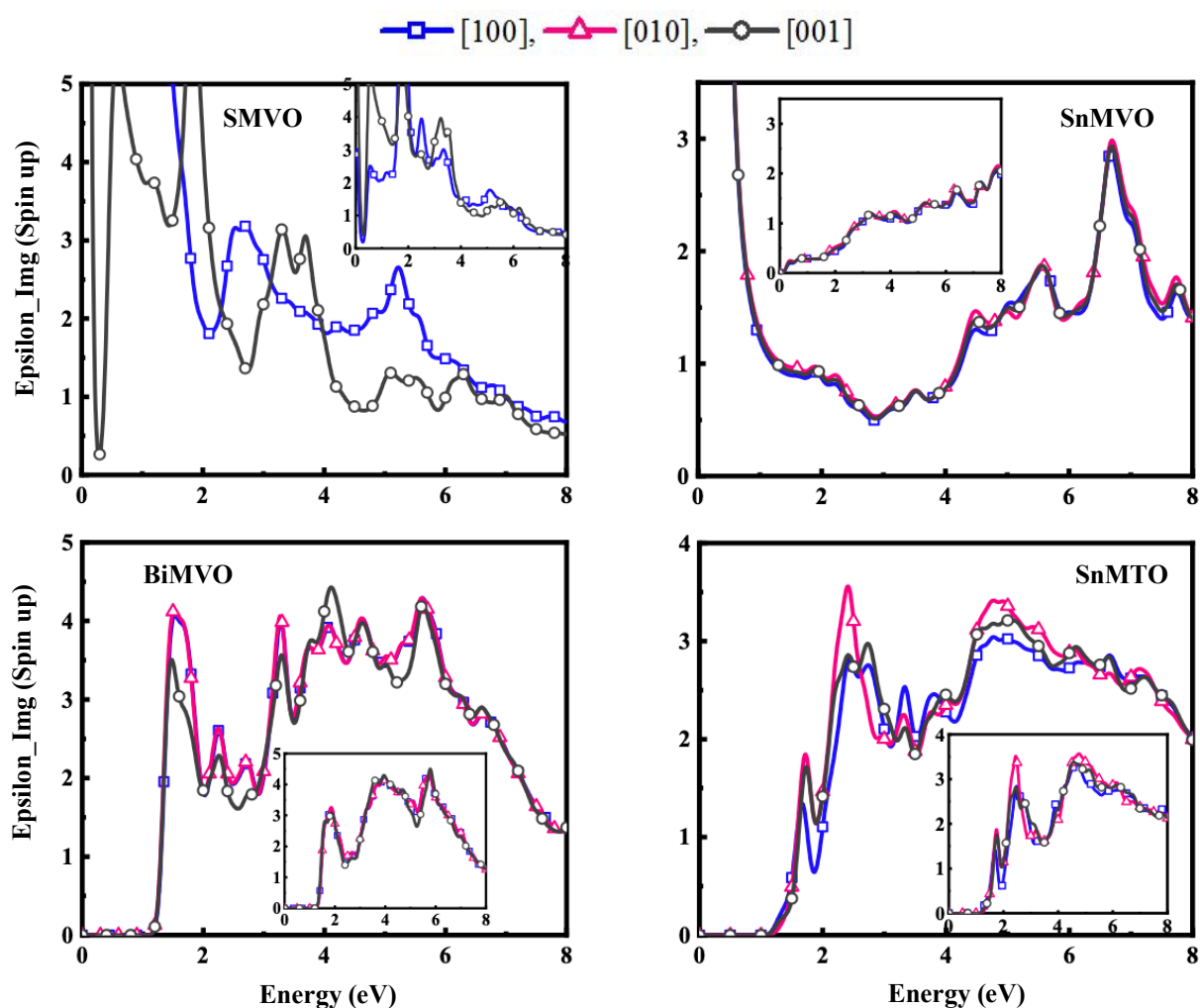


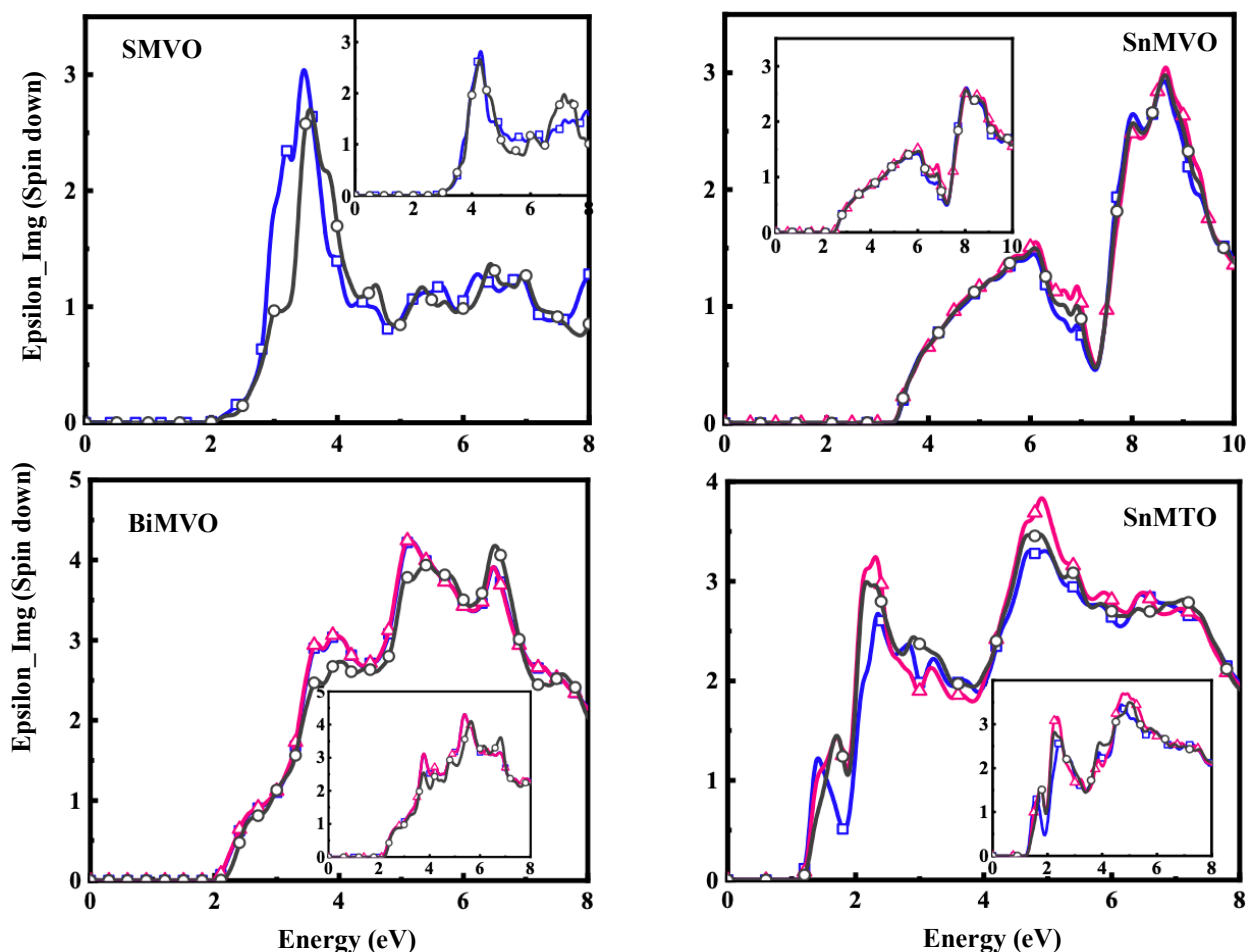


شکل (۴-۱۹) قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک (ϵ_1) بر حسب انرژی برای کانال‌های اسپین بالا و پایین در راستاهای $[100]$ و $[010]$ برای ترکیب SMVO و راستاهای $[100]$ ، $[010]$ و $[001]$ برای ترکیب‌های SnMVO، BiMVO و SnMTO. نتایج محاسبات با استفاده از تقریب GGA+U به صورت ضمیمه نشان داده شده‌اند.

قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک ϵ_2 ، در تعیین بازده ابزارهای الکترونیک نوری بسیار با اهمیت است و جذب فوتون توسط ماده را نشان می‌دهد. رفتار قسمت موهومی (ϵ_2) تابع دی‌الکتریک بر حسب انرژی برای دو کانال اسپین بالا و پایین، در محدوده انرژی $0 - 8$ eV بالای سطح فرمی در شکل (۴-۲۰) نمایش داده شده‌است. وضعیت ϵ_2 در محدوده انرژی 0 eV برای دو ترکیب SMVO و SnMVO نشان‌دهنده حالت فلزی این دو ترکیب در کانال اسپین بالای آن‌هاست. اعمال پتانسیل هابارد گاف نواری کوچکی در کانال اسپین بالای SnMVO ایجاد می‌کند. در کانال اسپین پایین این دو ترکیب و همچنین در هر دو کانال اسپینی ترکیب‌های BiMVO و SnMTO، قله‌ها دورتر از انرژی صفر دیده می‌شوند که عدم حضور حالت‌های انرژی در سطح فرمی و در نتیجه رفتار نیم‌رسانایی را نشان می‌دهند. در کانال اسپین پایین ترکیب SMVO، افزایش گاف نواری با اعمال پتانسیل هابارد کاملاً واضح است.

قله‌های قابل مشاهده در نمودار ϵ_2 ، متناظر با گذارهای بین نواری از نواری ظرفیت به نواری رسانش می‌باشند. برای ترکیب SMVO، در کانال اسپین بالا، قله‌های اصلی در بخش موهمومی تابع دی‌الکتریک برای راستاهای $[001]$ و $[100]$ در محدوده انرژی ۲-۵ eV مشاهده می‌شوند. با توجه به نمودار چگالی حالت‌های جزئی محاسبه شده برای این ترکیب در شکل (۴-۶) و با در نظر گرفتن هیبریدشدگی حالت‌های $O-2p$ و $V-3d$ می‌توان این قله‌ها را به گذارهایی از نواری ظرفیت $O-2p$ به نواری رسانش $V-3d$ نسبت داد.





شکل (۴-۲۰) قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک (ϵ_2) بر حسب انرژی برای کانال‌های اسپین بالا و پایین در راستاهای $[100]$ و $[001]$ برای ترکیب‌های SMVO، BiMVO، SnMVO و SnMTO. نتایج محاسبات با استفاده از تقریب GGA+U به صورت ضمیمه نشان داده شده‌اند.

در کانال اسپین پایین، برای هر دو راستای $[100]$ و $[001]$ قله اصلی در محدوده انرژی $3-4$ eV رخ می‌دهد که می‌تواند به گذار از نوار ظرفیت $O-2p$ به نوارهای رسانش $V-3d$ و $Mn-3d$ نسبت داده شود. با اعمال پتانسیل هابارد، این قله‌ها به سمت انرژی‌های بالاتر جابجا می‌شوند که گواهی بر افزایش گاف نواری می‌باشد. در نمودار بخش موهومی تابع دی‌الکتریک برای ترکیب SnMVO، دو قله اصلی در حدود انرژی‌های 6 eV و 9 eV در کانال اسپین پایین مشاهده می‌شود که می‌توان آن را به گذار بین نوار ظرفیت $O-2p$ به نوارهای رسانش $V-3d$ و $Mn-3d$ نسبت داد. با اعمال پتانسیل هابارد گاف کوچکی در کانال اسپین بالا ایجاد شده که به گذار فلز نیم‌رسانای ترکیب SnMVO منجر شده‌است. در ترکیب BiMVO، در هر سه راستای مطالعه شده، اولین قله در کانال اسپین بالا مربوط به گذار بین نوارهای ظرفیت و رسانش به ترتیب $O-2p$ و $V-3d$ می‌باشد.

قله‌های اصلی در کانال اسپین پایین از انرژی‌های بالاتری شروع می‌شوند که تاییدی بر گاف نواری بزرگ‌تر این کانال نسبت به کانال اسپین بالا می‌باشد. دو قله اول، واقع در انرژی‌های حدود $3/5 \text{ eV}$ و 5 eV ، به گذار بین نوار ظرفیت $O-2p$ و نوار رسانش $V-3d$ و قله واقع در انرژی $6/5 \text{ eV}$ به گذار بین نوار ظرفیت $O-2p$ و رسانش $Mn-3d$ مربوط می‌شود. با اعمال پتانسیل هابارد، این قله‌ها به سمت انرژی‌های بالاتر جابجا شدند. در ترکیب $SnMTO$ با توجه به این که چگالی حالات در هر دو کانال اسپینی مشابه است که از طبیعت نیم‌رسانایی و حالت مغناطیسی پادفرومغناطیس ناشی می‌شود، نمودارهای ϵ_2 تقریباً رفتار مشابهی دارند و قله‌های واقع در انرژی‌های پایین به گذار بین نوارهای ظرفیت و رسانش به ترتیب $O-2p$ و $Ta-5d$ مربوط می‌شوند در حالی که گذار بین نوار ظرفیت $O-2p$ و نوار رسانش $Mn-3d$ منشا قله‌های واقع در انرژی‌های بالاتر می‌باشند.

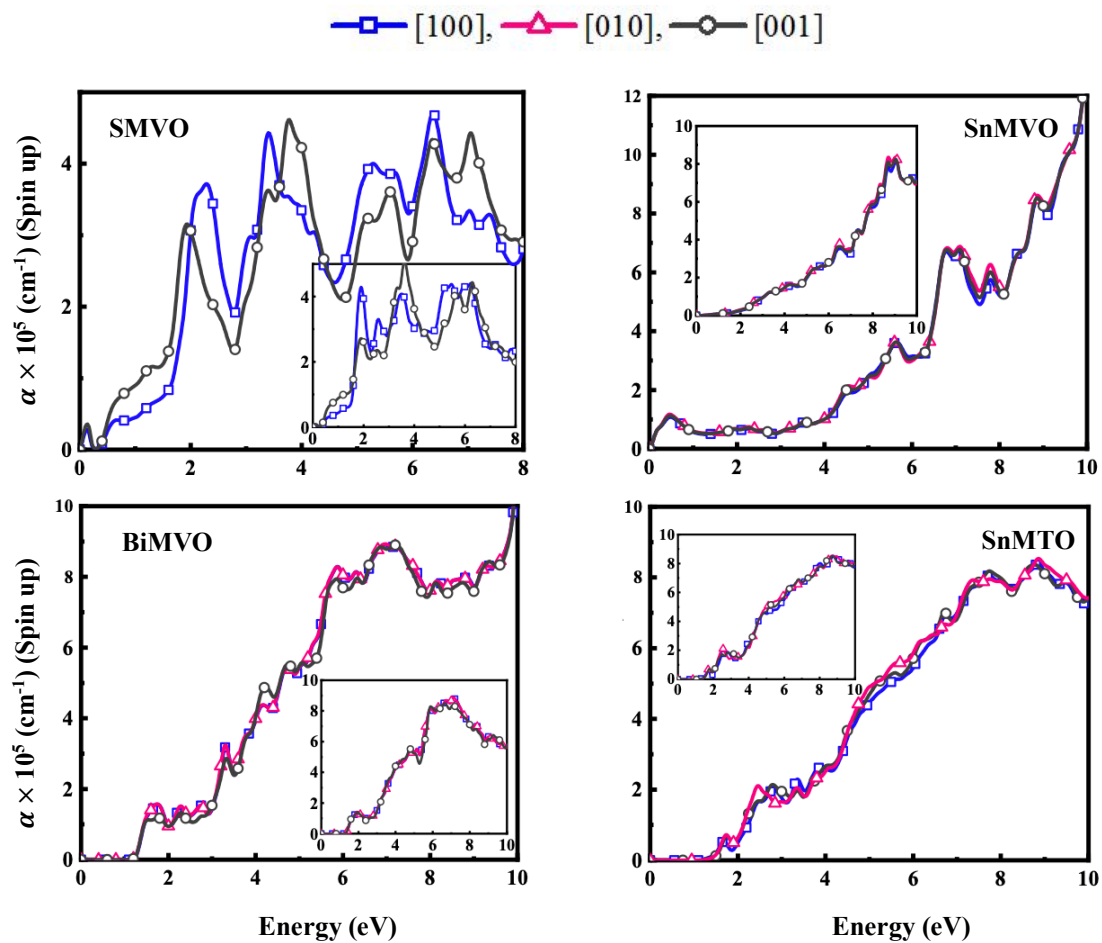
عدم انطباق کامل نمودارهای تابع دی‌الکتریک در راستاهای مختلف، بیان‌گر ناهمسانگردی ترکیبات مورد نظر می‌باشد. این عدم انطباق برای دو راستای $[100]$ و $[001]$ ترکیب $SMVO$ کاملاً واضح است؛ در حالی که در ترکیب $SnMVO$ نمودارهای هر سه راستای در نظر گرفته شده انطباق بیشتری دارند. در ترکیب $BiMVO$ ، راستاهای $[100]$ و $[010]$ رفتار نسبتاً مشابهی دارند و با رفتار راستای $[001]$ اختلاف بیشتری دارند.

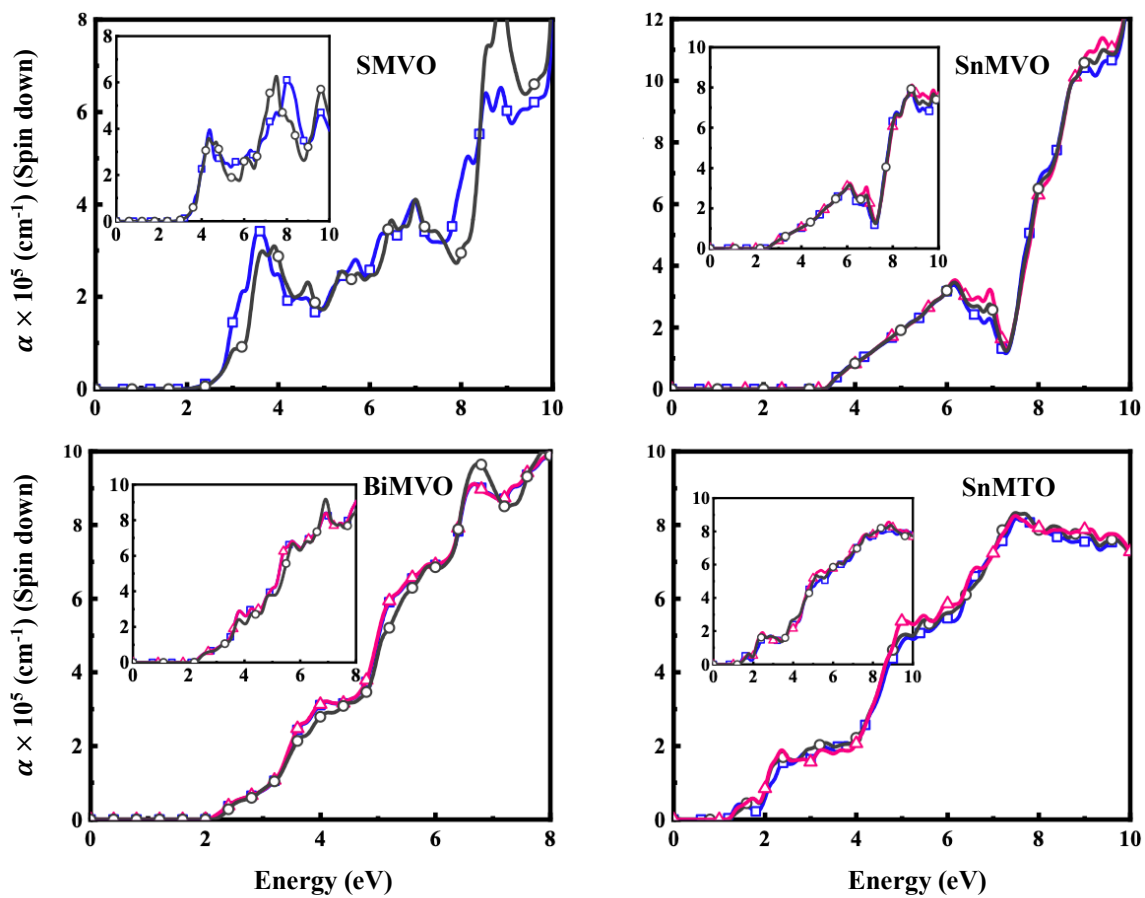
۴-۶-۲ طیف جذب

نمودارهای جذب بر حسب انرژی برای کانال‌های اسپینی بالا و پایین ترکیب‌های $BiMVO$ ، $SnMVO$ ، $SMVO$ و $SnMTO$ محاسبه شده و نتایج آن‌ها در شکل (۴-۲۱) نشان داده شده‌اند. با توجه به این شکل، برای ترکیب $SMVO$ ، قله‌های اصلی در راستاهای $[100]$ و $[001]$ در انرژی‌های حدود ۲، ۴ و ۶ الکترون‌ولت در کانال اسپین بالا و در محدوده انرژی $3-5 \text{ eV}$ در کانال اسپین پایین مشاهده می‌شوند. همانطور که انتظار می‌رود، به دلیل رفتار فلزی کانال اسپین بالای ترکیب $SMVO$ ، جذب از مقادیر انرژی بسیار پایین شروع می‌شود. این در حالی است که، در کانال اسپین پایین این ترکیب لبه جذب از حدود انرژی 2 eV شروع شده که بیان‌گر رفتار نیم‌رسانایی این کانال اسپینی می‌باشد. اعمال پتانسیل هابارد به انتقال لبه جذب به سمت انرژی‌های بالاتر منجر می‌شود که به معنای افزایش گاف نواری می‌باشد. تفاوت بین نمودارهای جذب در راستاهای مختلف بیان‌گر ناهمسانگردی این ترکیب است.

در ترکیب $SnMVO$ ، نتایج تقریب GGA رفتار فلزی را در کانال اسپین بالا نشان می‌دهند و با اعمال U گذار فلز نیم‌رسانا رخ داده و جذب از انرژی حدود 1 eV شروع می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تطابق رفتار جذب در سه راستای در نظر گرفته شده برای ترکیب $SnMVO$ نسبت به سایر ترکیب‌ها بیش‌تر است. در کانال اسپین بالای ترکیب $BiMVO$ و هر دو کانال اسپینی ترکیب $SnMTO$ ، لبه جذب از انرژی حدود 1 eV شروع شده و تمام ناحیه طیف مرئی را پوشش می‌دهد. در کانال اسپین پایین ترکیب $BiMVO$ ، جذب از حدود انرژی

۲ eV شروع می‌شود. در هر دو ترکیب BiMVO و SnMTO، با اعمال پتانسیل هابارد لبه جذب اندکی به سمت انرژی‌های بالاتر انتقال می‌یابد. همچنین، مقدار ضریب جذب (α) در تمام محدوده انرژی در نظر گرفته شده (۰ تا ۸ الکترون‌ولت)، از مرتبه 10^5 cm^{-1} می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهند که دو ترکیب BiMVO و SnMTO مخصوصاً گزینه‌های مناسبی برای کاربردهای فتوولتایی می‌باشند.





شکل (۴-۲۱) ضریب جذب بر حسب انرژی برای کانال‌های اسپین بالا و پایین در راستاهای $[100]$ و $[001]$ برای ترکیب SMVO و $[100]$ ، $[010]$ و $[001]$ برای ترکیب‌های SnMVO، BiMVO و SnMTO. نتایج محاسبات با استفاده از تقریب GGA+U به صورت ضمیمه نشان داده شده‌اند.

فصل پنجم:

نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۵-۱ نتیجه گیری

در این پژوهش خواص ساختاری، الکترونی، مغناطیسی و نوری پروسکایت‌های دوگانه $A_2MnB'O_6$ ، در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از کد سیستا که بر پایه بسط تابع موج بر حسب ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی و تقریب محاسباتی شبه‌پتانسیل استوار است، بررسی شدند. برای تابع تبدیلی-همبستگی از تقریب شیب تعمیم‌یافته PBE - GGA(+U) در تمام محاسبات استفاده شد. ابتدا به مطالعه خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی پروسکایت دوگانه Sr_2MnVO_6 پرداختیم. در ادامه، با جانشینی اتم Sr با اتم‌های Sn و Bi، آلایش الکترون در جایگاه A مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت با جانشینی تمام اتم‌های Sr با اتم‌های Sn و Bi، دو ترکیب Sn_2MnVO_6 و Bi_2MnVO_6 به‌عنوان دو پروسکایت دوگانه جدید معرفی شده و مورد بررسی قرار گرفتند. در مرحله بعد، با در نظر گرفتن ترکیب $SnMVO$ و جانشینی اتم‌های V با Ta، به مطالعه خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب Sn_2MnTaO_6 پرداختیم.

۵-۱-۱ خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب Sr_2MnVO_6 (SMVO)

- ساختار بلوری چهارگوشی با آرایش لایه‌ای کاتیون‌های Mn و V به‌عنوان ساختار پایه معرفی شد. مقدار انرژی تشکیل محاسبه شده ($E_f^{SMVO} = -8.37 \text{ eV}$) پایداری پروسکایت دوگانه SMVO را با تشکیل خودبخودی تایید می‌کند. اعوجاج قابل توجهی در هشت‌وجهی‌های VO_6 مشاهده شد که به دلیل جابجایی غیرمرکزی یون V از مرکز هشت‌وجهی و تغییر طول پیوندهای V-O می‌باشد. نظم لایه‌ای یون‌های Mn^{3+} و V^{5+} به جفت‌شدگی فرومغناطیس این یون‌ها با گشتاورهای مغناطیسی موضعی به ترتیب $4/17 \mu_B$ و $4/23 \mu_B$ منجر شد که این مقادیر تمایل به آرایش الکترونی $Mn^{3+}:3d^4$ و $V^{5+}:3d^0$ را در ترکیب SMVO نشان می‌دهد.

- ساختار الکترونی محاسبه شده با تقریب GGA رفتار نیم‌فلزی SMVO را با گاف نواری 0.65 eV در کانال اسپین پایین نشان داد. اعمال پتانسیل هابارد (U) و افزایش آن از 2.0 eV تا 6.0 eV مطابق انتظار به افزایش گشتاورهای موضعی و گاف انرژی منجر شد. نمودار اختلاف چگالی بار، اشتراک بار بین اتم‌های Mn-O و V-O را نشان داد که بیان‌گر طبیعت کووالانسی این پیوندها می‌باشد. عدم تقارن در توزیع چگالی بار اطراف اتم‌های V نشان می‌دهد که اتم‌های وانادیوم به دلیل آرایش الکترونی d^0 می‌توانند منشا شکستن تقارن و ایجاد قطبش الکتریکی باشند.

۵-۱-۲ آلایش الکترون در پروسکایت دوگانه $Sr_{2-x}A_xMnVO_6$ ؛ $A = Sn$ و Bi

- برای تمامی مقادیر آلایش Sn و Bi ($x = 0/5, 1/0, 1/5, 2/0$)، حالت پایه ترکیبها دارای آرایش سنگنمکی می باشند. با آلایش در جایگاه A، تقارن ساختاری به فازهای تک میلی و سه میلی برای ترکیبهای مختلف کاهش می یابد. با افزایش میزان آلایش، حجم سلول و میانگین طول پیوندهای V-O و Mn-O افزایش یافته و زاویه پیوند Mn-O-V در مقایسه با SMVO کاهش می یابد. عامل انحراف (t) با افزایش میزان آلایش به تدریج کاهش می یابد که در توافق با کاهش تقارن مشاهده شده در ساختار می باشد.
- برای $x = 0/5$ در هر دو ترکیب $Sr_{2-x}Sn_xMnVO_6$ و $Sr_{2-x}Bi_xMnVO_6$ ، اعوجاج بیش تری برای هشت وجهی های VO_6 در مقایسه با MnO_6 مشاهده می شود که می توان آن را به آرایش الکترونی d^0 یون V^{5+} نسبت داد که از اثر یان تله مرتبه دوم ناشی شده است. در مورد آلایش Bi، با افزایش میزان آلایش x، پارامتر اعوجاج هشت وجهی های MnO_6 افزایش می یابد.
- برای هر دو سری $Sr_{2-x}Sn_xMnVO_6$ و $Sr_{2-x}Bi_xMnVO_6$ افزایش میزان آلایش x به کج شدگی هشت وجهی (انحراف زاویه پیوند B-O-B' از مقدار ایده آل 180° درجه) بیش تری منتج می شود.
- در اثر آلایش الکترون از طریق جانشینی Sr با Sn و Bi، گشتاورهای مغناطیسی یون Mn و مخصوصاً یون V با افزایش میزان آلایش به تدریج افزایش می یابند که ثابت می کند الکترون های آلایش شده به جایگاه های Mn و به خصوص V می روند. افزایش بیش تر گشتاور مغناطیسی کل در مورد آلایش Sn در مقایسه با Bi به این دلیل است که جانشینی یون Sn^{4+} در مقایسه با Bi^{3+} الکترون بیش تری وارد سیستم می کند. برای تمام مقادیر آلایش شده در هر دو سیستم آلایش یافته با Sn و Bi، برهم کنش ابرتبادلی بین اوربیتال های نیمه پر e_g یون Mn و اوربیتال های خالی e_g یون های V به جفت شدگی فرومغناطیس منجر می شود.
- محاسبات با استفاده از تقریب GGA نشان دادند که ترکیبات $Sr_{2-x}Sn_xMnVO_6$ ($x = 0/5, 1/0, 1/5$) فرومغناطیس نیم رسانا با مقادیر گاف انرژی به ترتیب $0/56, 0/48$ و $0/24$ eV الکترون ولت در کانال اسپین بالا می باشد. ترکیب $SnMVO$ ($x = 2/0$) دارای رفتار فلزی می باشد. در سری $Sr_{2-x}Bi_xMnVO_6$ با افزایش میزان آلایش، مقادیر گاف انرژی $0/57, 0/59$ و $1/0$ eV در کانال اسپین بالا به ترتیب برای $2/0$ و $1/5$ ، $x = 1/0$ به دست می آید.
- محاسبات با تقریب GGA+U ($U = 2, 3, 4$ و 5 eV) برای $U > 2$ eV رفتار نیم رسانایی با گشتاورهای مغناطیسی افزایش یافته $16/0 \mu_B$ و $12/0 \mu_B$ را به ترتیب برای $SnMVO$ و $BiMVO$ نشان دادند.
- در ترکیب $BiMVO$ ، جابجایی غیرمرکزی کاتیون های جایگاه A و B، به شکستن تقارن منجر شده که ممکن است قطبش الکتریکی بالایی بوجود آورد از طرف دیگر، اوربیتال های بخشی پر d کاتیون های B (Mn و V) منشا نظم فرومغناطیس با گشتاور مغناطیسی کلی $12/0 \mu_B$ می باشند. در نتیجه، ترکیب $BiMVO$ می تواند به عنوان کاندیدای امیدبخشی با خاصیت چندفرویی معرفی شود.

۵-۱-۳ خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب $\text{Sn}_2\text{MnTaO}_6$ (SnMTO)

- ساختار بلوری سه میلی (گروه فضایی $P1$) با کمترین انرژی کل به عنوان حالت پایه ترکیب SnMTO معرفی شد. مقدار انرژی تشکیل محاسبه شده ($E_f^{\text{SnMTO}} = -3/35 \text{ eV}$)، پایداری پروسکایت دوگانه SnMTO را با تشکیل خودبخودی تایید می کند. در این ترکیب هشت وجهی های TaO_6 ، MnO_6 اعوجاج قابل توجهی یافتند، به طوری که یون های Mn و Ta از مرکز هشت وجهی ها جابجا شده و منجر به تغییر طول پیوندهای Mn-O و Ta-O شدند.
- ترکیب SnMTO یک نیم رسانای پادفرومغناطیس با گاف نواری $1/0.5$ و $1/15$ الکترون ولت به ترتیب در کانال های اسپینی بالا و پایین می باشد. اعمال پتانسیل هابارد ($\text{GGA}+U$; $U_{\text{Mn}} = 4 \text{ eV}$, $U_{\text{Ta}} = 1 \text{ eV}$) منجر به افزایش گاف نواری در هر دو کانال اسپینی می شود.
- کمترین چگالی بار در همسایگی اتم های Ta و سپس اتم های Mn مشاهده شد که به ترتیب با حالت های ظرفیت $+5$ و $+3$ آن ها در تطابق است و بیشترین چگالی بار در اطراف اتم های اکسیژن مشاهده شد که از الکترون گاتیوی بالای آن ها ناشی می شود. اشتراک بار بین اتم های Ta-O و Mn-O، طبیعت پیوند کووالانسی بین این اتم ها را تایید می کند. در نهایت، نظم مغناطیسی و اعوجاج قطبی پروسکایت های دوگانه بررسی شده این ترکیبات را به عنوان کاندیداهای امیدبخشی برای خاصیت چندفروبی معرفی می کنند.
- در پروسکایت های دوگانه بررسی شده، با جانشینی کاتیون های دو، سه و چهار ظرفیتی در جایگاه A، (Sn^{2+} و Sr^{2+} ، Bi^{3+} و Sn^{4+}) برای حفظ خنثایی بار، تغییری در حالات ظرفیت اتم های جایگاه B ایجاد می شود، به طوری که میانگین حالات ظرفیت کاتیون های جایگاه های B و B' به ترتیب باید $+8$ ، $+6$ و $+4$ باشد. این تغییرات به خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی متفاوتی منجر می شود. برخی از پارامترهای ساختاری، مغناطیسی و الکترونی محاسبه شده برای پروسکایت های دوگانه مطالعه شده در این پژوهش در جدول (۵-۱) یادداشت شده اند. نتایج به دست آمده در توافق با نتایج گزارش شده توسط گروه های دیگر می باشند که برخی از این نتایج جهت مقایسه در این جدول گزارش شده اند.

جدول ۵-۱: برخی از پارامترهای ساختاری، الکترونی و مغناطیسی محاسبه شده برای ترکیب‌های SMVO، SnMTO و BiMVO با استفاده از تقریب GGA(+U).

	SMVO	SnMTO	BiMVO	SnMVO
Structure	چهارگوشی	سه‌میلی	سه‌میلی	تک‌میلی
T	۱/۰۰	۰/۸۹	۰/۸۶	۰/۷۰
V (Å ³)	۲۵۰/۸۴	۲۷۶/۸۱ ۲۳۸/۰۲ ^c , ۲۴۱/۳۴ ^f	۲۷۹/۹۰ ۲۵۵/۶۴ ^h	۲۴۵/۹۹
B-O-B' (deg.)	۱۶۳/۴۴ ۱۷۷/۶ ^a	۱۵۰/۰۸	۱۳۵/۸۱	۱۳۱/۴۹
Magnetic state	FM	AFM	FM	FM
m _B (μ _B)	۴/۱۷ (۴/۵۰) ۲/۹۱ ^b , ۴/۵۷ ^c , ۳/۸۱ ^d	۴/۹۴ (۵/۰۳) -۲/۰۷ ^e , -۲/۲۹ ^f	۴/۸۷ (۴/۹۹) ۳/۵۲ ^h	۵/۰۵ (۵/۰۹)
m _{B'} (μ _B)	۰/۲۳ (۰/۵۵) -۱/۰۴ ^b , -۱/۳۴ ^c , -۰/۴۱ ^d	-۰/۰۴ (-۰/۰۳) ۱/۴۴ ^e , ۱/۶۰ ^f	۱/۴۸ (۱/۶۸)	۲/۹۳ (۳/۱۰)
m _{tot} (μ _B)	۸/۰ (۸/۰) ۴/۰ ^b , ۶/۰ ^c , ۸/۰ ^d	۰/۰ ۰/۰ ^{e, f}	۱۲/۰ (۱۲/۰) ۴/۰ ^g	۱۵/۷۳ (۱۶/۰)
E _{gap} ↑(eV)	۰/۰ (۰/۰)	۱/۰۵ (۱/۱۰) ۱/۰۷ ^f	۱/۰ (۰/۸۹) ۰/۳ ^h	۰/۰ (۰/۵۵)
E _{gap} ↓(eV)	۰/۶۵ (۱/۲۹)	۱/۱۵ (۱/۲۰) ۰/۴ ^f	۱/۵۱ (۱/۱۳) ۰/۳ ^h	۰/۰ (۲/۷۵)
Electronic state	نیم‌فلز (نیم‌فلز)	نیم‌رسانا (نیم‌رسانا)	نیم‌رسانا (نیم‌رسانا)	فلز (نیم‌فلز)

^aSr₂FeOsO₆ [۱۱۵]

^bSr₂CrWO₆, ^cSr₂FeReO₆ [۱۱۶]

^dBa₂FeMoO₆ [۶۱]

^eSn₂CrRuO₆, ^fSn₂CrOsO₆ [۱۱۷]

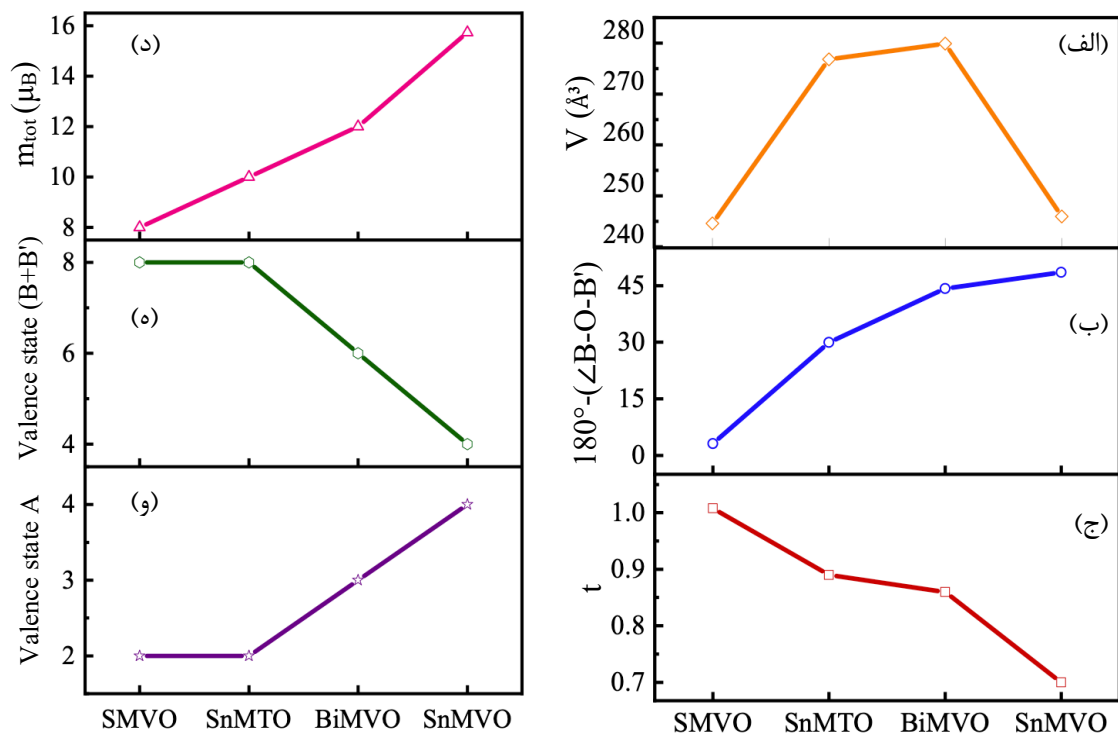
^gBi₂FeMoO₆ [۱۰]

^hBi₂FeTiO₆ [۹۰]

روند تغییرات ایجاد شده در برخی از پارامترهای محاسبه شده برای ترکیب‌های SMVO، SnMTO و BiMVO با استفاده از تقریب GGA در شکل (۵-۱) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود:

- با کاهش عامل انحراف (t)، تقارن ساختار کاهش یافته و میزان انحراف از ساختار مکعبی (انحراف زاویه B-O-B' از مقدار ۱۸۰° افزایش می‌یابد).

- با افزایش حالت ظرفیت کاتیون جایگاه A، مجموع حالات ظرفیت کاتیون‌های جایگاه B و B' کاهش یافته و در نتیجه گشتاور مغناطیسی کل افزایش می‌یابد.

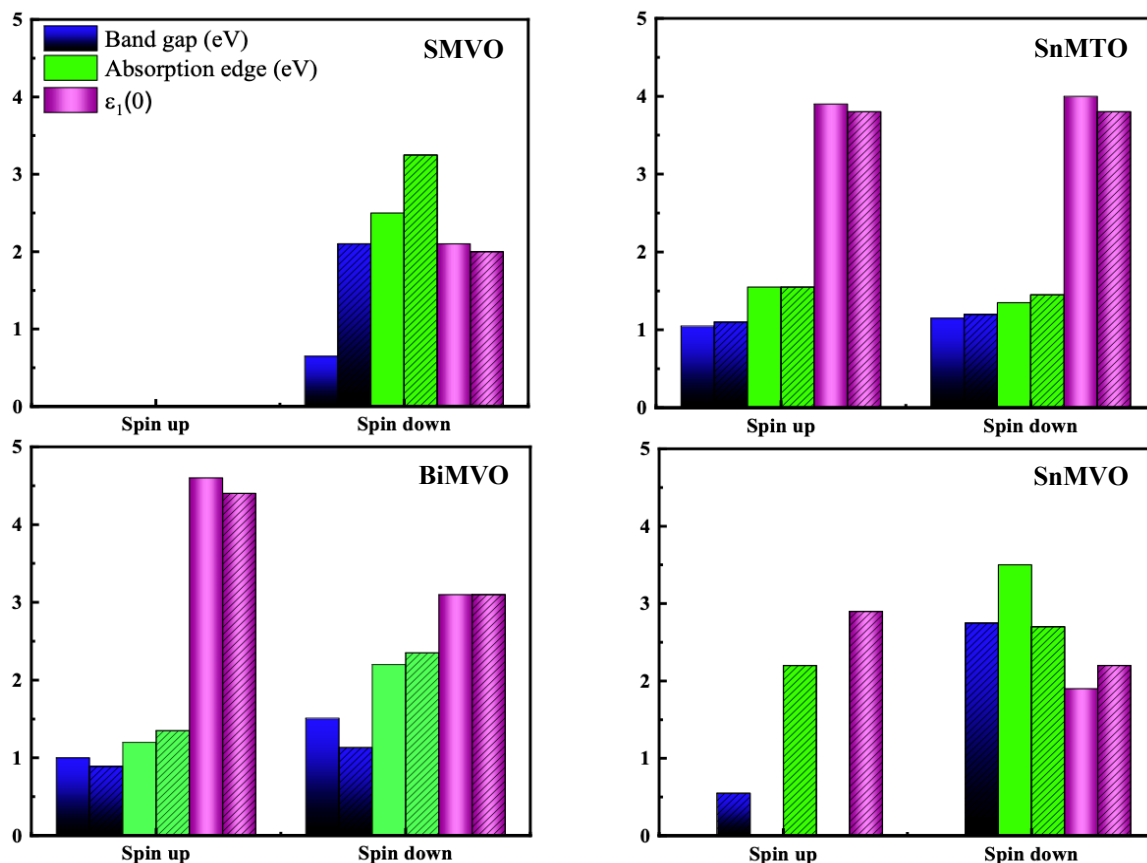


شکل (۵-۱) (الف) حجم، (ب) انحراف زاویه پیوند B-O-B' از مقدار 180° ، (ج) عامل انحراف (t)، (د) گشتاور مغناطیسی کل، (ه) مجموع حالت‌های ظرفیت یون‌های جایگاه B و B' و (و) حالت ظرفیت یون جایگاه A.

۵-۱-۴ خواص نوری

- با توجه به رفتار قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک، در ترکیب SMVO، کانال اسپین بالا رفتار فلزی و کانال اسپین پایین رفتار دی‌الکتریک دارد که بیان‌گر رفتار نیم‌فلزی این ترکیب می‌باشد. اعمال پتانسیل هابارد منجر به افزایش گاف انرژی کانال اسپین پایین می‌شود. عدم تطابق نمودارهای تابع دی‌الکتریک در دو راستای $[100]$ و $[001]$ بیان‌گر ویژگی ناهمسانگردی ترکیب SMVO در این راستاها می‌باشد.
- ترکیب BiMVO در کانال‌های اسپینی بالا و پایین رفتار دی‌الکتریک دارد. برای تقریب GGA (+U) گاف نواری کانال اسپین بالا از اسپین پایین کم‌تر است که با مقدار ثابت دی‌الکتریک استاتیک $\epsilon_1(0)$ نسبت عکس دارد (شکل ۵-۲). مقدار منفی بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک در محدوده انرژی ۶-۸ eV برای ترکیب BiMVO بیان می‌کنند که موج الکترومغناطیس در این محدوده انرژی از ماده عبور نمی‌کند. در این ترکیب، در هر سه راستای $[100]$ ، $[010]$ و $[001]$ اولین قله در کانال اسپین بالا مربوط به گذار بین نوارهای ظرفیت و رسانش به ترتیب O-2p و V-3d می‌باشد. قله‌های اصلی در کانال اسپین پایین از

انرژی‌های بالاتری شروع می‌شوند که تاییدی بر گاف نواری بزرگ‌تر این کانال نسبت به کانال اسپین بالا می‌باشد. با اعمال پتانسیل هابارد، این قله‌ها به سمت انرژی‌های بالاتر جابجا شدند.



شکل (۵-۲) مقادیر گاف نواری، لبه جذب و ثابت دی‌الکتریک استاتیک $\epsilon_1(0)$ محاسبه شده برای ترکیب‌های SMVO، SnMTO، BiMVO و SnMVO با استفاده از تقریب GGA. نتایج تقریب GGA+U با ستون‌های هاشور خورده نشان داده شده‌اند.

- رفتار بخش موهومی تابع دی‌الکتریک ϵ_2 در محدوده انرژی ۰ eV برای دو ترکیب SMVO و SnMVO نشان‌دهنده حالت فلزی آن‌ها در کانال اسپین بالای آن‌هاست. اعمال پتانسیل هابارد گاف نواری کوچکی در کانال اسپین بالای SnMVO ایجاد می‌کند.
- در کانال اسپین پایین ترکیب‌های SMVO و SnMVO و همچنین در هر دو کانال اسپینی ترکیب SnMTO، قله‌ها دورتر از انرژی صفر دیده می‌شوند که عدم حضور حالت‌های انرژی در سطح فرمی و در نتیجه رفتار نیم‌رسانایی را نشان می‌دهد. تفاوت بین نمودارهای جذب در راستاهای مختلف بیان‌گر آن است که جذب فوتون برای انجام گذار بین ترازهای مختلف اتمی به‌طور ناهمسانگرد رخ می‌دهد. در مورد ترکیب‌های BiMVO و SnMTO لبه جذب از انرژی حدود ۱ eV شروع شده و تمام ناحیه طیف مرئی را

پوشش می‌دهد (شکل ۵-۲). مقدار ضریب جذب (α) در تمام محدوده انرژی در نظر گرفته شده (۰ تا ۸ الکترون‌ولت) از مرتبه 10^5 cm^{-1} می‌باشد که نشان می‌دهد دو ترکیب نیم‌رسانای BiMVO و SnMTO گزینه‌های مناسبی برای کاربردهای فتوولتایی می‌باشند.

۵-۲ پیشنهادها

با توجه به تجربیات کسب شده در این پژوهش، انجام موارد زیر جهت توسعه و تکمیل بررسی‌های انجام شده در این کار پیشنهاد می‌گردد:

- بررسی پایداری ساختارهای پیشنهاد شده با محاسبات فونونی
- محاسبه پارامتر تبادلی J و تخمین دمای گذار مغناطیسی به کمک آن
- محاسبه قطبش الکتریکی با استفاده از روش فاز بری^۱ یا بار موثر بورن^۲
- بررسی اثر جانشینی فلزات واسطه مختلف در جایگاه‌های B و B' بر خواص مغناطیسی و الکترونی
- شبیه‌سازی ساختارهای لایه‌نازک ترکیبات مطالعه شده و بررسی خواص الکترونی و مغناطیسی آن‌ها
- جانشینی ملکول‌های آلی در جایگاه A پروسکایت‌های دوگانه بررسی شده به منظور پیشنهاد ترکیبات چندفرویی جدید مناسب برای کاربردهای فتوولتایی

^۱ Berry Phase

^۲ Born effective charge

مراجع

- [١] Patwardhan, S., Cao, D. H., Hatch, S., Farha, O. K., Hupp, J. T., Kanatzidis, M. G., & Schatz, G. C. (2015) "Introducing perovskite solar cells to undergraduates" **J. Phys. Chem. Lett.**, **6**, **2**, 251-255.
- [٢] Bhalla, A. S., Guo, R., & Roy, R. (2000) "The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology" **Mater. Res. Innov**, **4**(1), 3-26.
- [٣] Vasala, S., & Karppinen, M. (2015) "A₂B'B''O₆ perovskites: a review" **Prog. Solid State. Ch**, **43**(1-2), 1-36.
- [٤] Huang, Y. H., Dass, R. I., Xing, Z. L., & Goodenough, J. B. (2006) "Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells" **Science**, **312**(5771), 254-257.
- [٥] Varma, P. R. (2018). Low-Dimensional Perovskites, pp 197-229, In:"**Perovskite Photovoltaics**". Academic Press.
- [٦] Liu, H., & Yang, X. (2017) "A brief review on perovskite multiferroics". **Ferroelectrics**, **507**(1), 69-85.
- [٧] Moore, E. A., and Rob Janes. (2007), "**Metal-ligand bonding**". Royal Society of Chemistry.
- [٨] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Inorganic_Chemistry\)/Crystal_Field_Theory/Introduction_to_Crystal_Field_Theory](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Inorganic_Chemistry)/Crystal_Field_Theory/Introduction_to_Crystal_Field_Theory).
- [٩] Chen, H., & Millis, A. (2017) "Design of new Mott multiferroics via complete charge transfer: promising candidates for bulk photovoltaics" **Sci. Rep**, **7**(1), 6142.
- [١٠] Chen, P., & Liu, B. G. (2017) "Giant ferroelectric polarization and electric reversal of strong spontaneous magnetization in multiferroic Bi₂FeMoO₆" **J. Magn. Magn. Mater.**, **441**, 497-502.
- [١١] Panda, S. K., Kvashnin, Y. O., Sanyal, B., Dasgupta, I., & Eriksson, O. (2016) "Electronic structure and exchange interactions of insulating double perovskite La₂CuRuO₆" **Phys. Rev. B**, **94**(6), 064427.

- [12] Azuma, M., Kaimori, S., & Takano, M. (1998) “High-pressure synthesis and magnetic properties of layered double perovskites Ln_2CuMO_6 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, and Sm}$; $\text{M} = \text{Sn and Zr}$)” **Chem. Mat.**, **10(10)**, 3124-3130.
- [13] Anderson, M. T., & Poeppelmeier, K. R. (1991) “Lanthanum copper tin oxide ($\text{La}_2\text{CuSnO}_6$): a new perovskite-related compound with an unusual arrangement of B cations” **Chem. Mat.**, **3(3)**, 476-482.
- [14] Wang, W., Liu, F., Zhang, X., Shen, X., Yao, Y., Wang, Y., ... & Yu, R. (2018) “Two types of B-site ordered structures of the double perovskite Y_2CrMnO_6 : experimental identification and first-principles study” **Inorg. Chem. Front.**, **5(1)**, 217-224.
- [15] Hosaka, Y., Ichikawa, N., Saito, T., Manuel, P., Khalyavin, D., Attfield, J. P., & Shimakawa, Y. (2015) “Two-dimensional charge disproportionation of the unusual high valence state Fe^{4+} in a layered double perovskite” **J. Am. Chem. Soc.**, **137(23)**, 7468-7473.
- [16] Yang, K., Khomskii, D. I., & Wu, H. (2018) “Unusual layered order and charge disproportionation in the double-perovskite compound $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_6$ ” **Phys. Rev. B**, **98(8)**, 085105.
- [17] Goodenough, J. B. (1958) “An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$ ” **J. Phys. Chem. Solids**, **6(2-3)**, 287-297.
- [18] Kanamori, J. (1959) “Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals” **J. Phys. Chem. Solids**, **10(2-3)**, 87-98.
- [19] Fujioka, Y., Frantti, J., & Nieminen, R. M. (2008) “Electronic energy band structure of the double perovskite Ba_2MnWO_6 ” **J. Phys. Chem. B**, **112(22)**, 6742-6746.
- [20] Kobayashi, K-I., T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura (1998) “Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure” **Nature** **395**, no. 6703: 677-680.
- [21] Kobayashi, K-I., T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura (1999) “Intergrain tunneling magnetoresistance in polycrystals of the ordered double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ ” **Phys. Rev. B**, **59**, no. 17: 11159.

- [۲۲] Callister, W. D. (2000). **“Fundamentals of materials science and engineering”**, London: Wiley.
- [۲۳] Spaldin, Nicola A (2010). **“Magnetic materials”**, fundamentals and applications Cambridge university press.
- [۲۴] Achary, S. N., O. D. Jayakumar, and A. K. Tyagi (2012). **“Multiferroic materials”**, Functional Materials, 155-191.
- [۲۵] Gonzalo, Julio A., and Basilio Jiménez, (2008). **“Ferroelectricity: The Fundamentals Collection”**. John Wiley & Sons.
- [۲۶] Scott, James F. (2000), **“Ferroelectric memories”**, Vol. 3. Springer Science & Business Media.
- [۲۷] Ching-yao, F. (2013), **“Half-metallic materials and their properties”**, Vol. 2. World Scientific.
- [۲۸] De Groot, R. A., Mueller, F. M., Van Engen, P. G., & Buschow, K. H. J. (1983) "New class of materials: half-metallic ferromagnets" **Phys. Rev Lett**, 50(25), 2024.
- [۲۹] Schwarz, K. (1986) “CrO₂ predicted as a half-metallic ferromagnet” **J. Phys. F**, 16(9), L211.
- [۳۰] Coey, J. M. D., & Chien, C. L. (2003) “Half-metallic ferromagnetic oxides” **MRS Bull**, 28(10), 720-724.
- [۳۱] Khomskii, D. (2009) “Classifying multiferroics: Mechanisms and effects” **Physics**, 2, 20.
- [۳۲] Goodenough, J. B., Gräper, W., Holtzberg, F., Huber, D. L., Lefever, R. A., Longo, J. M., Methfessel, S. (1970), **“Magnetic and other properties of oxides and related compounds”**, Vol. 4A, Springer-Verlag, Berlin.
- [۳۳] Van Aken, B. B., Palstra, T. T., Filippetti, A., & Spaldin, N. A. (2004) “The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃” **Nat. Mater**, 3(3), 164.
- [۳۴] Hur, N., Park, S., Sharma, P. A., Ahn, J. S., Guha, S., & Cheong, S. W. (2004) “Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields” **Nature**, 429(6990), 392-395.

- [۳۵] Choi, Y. J., Yi, H. T., Lee, S., Huang, Q., Kiryukhin, V., & Cheong, S. W. (2008) “Ferroelectricity in an Ising chain magnet” **Phys. Rev. Lett**, **100**(4), 047601.
- [۳۶] Sergienko, I. A., Şen, C., & Dagotto, E. (2006) “Ferroelectricity in the magnetic E-phase of orthorhombic perovskites” **Phys. Rev. Lett**, **97**(22), 227204.
- [۳۷] Ambrosch-Draxl, Claudia, and Jorge O. Sofo. (2006) “Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method” **Comput. Phys. Commun**, **175**, no. 1, 1-14.
- [۳۸] Dresselhaus, M. S. (2001) “Solid state physics part ii optical properties of solids” Lecture Notes (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA), 17.
- [۳۹] Zhao, Shuai, Chunfeng Lan, Jie Ma, Shyam S. Pandey, Shuzi Hayase, and Tingli Ma. (2015) “First principles study on the electronic and optical properties of B-site ordered double perovskite Sr_2MMoO_6 (M= Mg, Ca, and Zn)” **Solid State Commun**, **213**, 19-23.
- [۴۰] Rai, D. P., A. Shankar, M. P. Ghimire, and R. K. Thapa. (2015) “The electronic, magnetic and optical properties of double perovskite A_2FeReO_6 (A= Sr, Ba) from first principles approach” **Comput. Mater. Sci**, **101**, 313-320.
- [۴۱] Victor Antonov, Bruce Harmon, Alexander Yaresko. (2004) “**Electronic Structure and Magneto-Optical Properties of Solids**” Kluwer Academic Publishers; New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, chapter1.
- [۴۲] Callaway, J., & March, N. H. (1984) “Density functional methods: theory and applications” **J. Solid State Phys**, Vol. **38**, pp. 135-221.
- [۴۳] Eschrig, H. (1996) “The fundamentals of density functional theory” Vol. 32. Stuttgart: Teubner.
- [۴۴] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). **Phys. Rev** **136**. B864.
- [۴۵] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965) “Self-consistent equations including exchange and correlation effects” **Phys. Rev**, **140**(4A), A1133.

- [٢٤] Levy, M., & Perdew, J. P. (1994) “Density functionals for exchange and correlation energies: Exact conditions and comparison of approximations” **Int. J. Quantum Chem.**, **49(4)**, 539-548.
- [٢٥] Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976) “**Solid State Physics**” Holt, Rinehart and Winston. New York.
- [٢٦] L. Sham, M. Schluter, (1983) “Density Functional from Many–Body Perturbation Theory” **Phy. Rev. Lett**, **51** p.0356.
- [٢٧] Born, M. and Oppenheimer, R. On the quantum theory of molecules (1927). *Annalen der Physik*, **84(20)**: p. 1–32.
- [٢٨] K. Capelle, (2006) “A bird's-eye view of density-functional theory” **Braz. J. Phys.** **36** p.69.
- [٢٩] Wills, John M., Mebarek Alouani, Per Andersson, Anna Delin, Olle Eriksson, and Oleksiy Grechneyev (2010) “**Full-Potential Electronic Structure Method: energy and force calculations with density functional and dynamical mean field theory**”. Vol. 167. Springer Science & Business Media.
- [٣٠] Santra, B. (2010) “Density-functional theory exchange-correlation functionals for hydrogen bonds in water” (Doctoral dissertation, Technische Universität Berlin Berlin).
- [٣١] Chimata, R. (2010) “Optical properties of materials calculated from first principles theory”.
- [٣٢] J. perdew, K. Burke, Y. Wang, (1996) “Generalized Gradient Approximation for the Exchange – Correlation of a Many-Electron System,” **Phys. Rev. B** **54** p.16533.
- [٣٣] Himmetoglu, Burak, Andrea Floris, Stefano De Gironcoli, and Matteo Cococcioni. (2014) “Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+ U description of correlated systems” **Int. J. Quantum Chem**, **114**, no. 1, 14-49.
- [٣٤] Cococcioni, M. (2012). The LDA+U approach: a simple Hubbard correction for correlated ground states, pp 84-114, In “**Correlated Electrons: From Models to Materials Modeling and Simulation**” Pavarini, Eva, Erik Koch, Frithjof Anders, and Mark Jarrell, German Research School for Simulation Sciences GmbH, Germany.
- [٣٥] Meyer, B. (2006) “The pseudopotential plane wave approach” **J. Comput.** do it yourself, **31**, 71-83.

- [ΔΛ] Vanpoucke, D. E. P. (2009) “Ab initio study of Pt induced nanowires on Ge (001)” Doctoral dissertation, Ph. D. Dissertation, University of Twente, Enschede, The Netherlands.
- [Δ¶] Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., & Sánchez-Portal, D. (2002) “The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation” **J. Condens. Matter Phys.** **14(11)**, 2745.
- [Ê·] Barreno Beltrán, J. T. (2016) “Análisis de caso de Hepatitis Autoinmune Enfocados con los cuidados de enfermería” (Bachelor's thesis, Universidad Técnica de Ambato-Facultad de Ciencias de la Salud-Carrera Enfermería).
- [Ê¹] Szotek, Z., Temmerman, W. M., Svane, A., Petit, L., & Winter, H. (2003) “Electronic structure of half-metallic double perovskites” **Phys. Rev. B**, **68(10)**, 104411.
- [Ê²] Pickett, W. E. (1998) “Spin-density-functional-based search for half-metallic antiferromagnets” **Phys. Rev. B**, **57(17)**, 10613.
- [Ê³] Park, J. H., Kwon, S. K., & Min, B. I. (2002) “Half-metallic antiferromagnetic double perovskites: LaAVRuO₆ (A= Ca, Sr, and Ba)” **Phys. Rev. B**, **65(17)**, 174401.
- [Ê´] Park, M. S., & Min, B. I. (2005) “Electronic structures and magnetic properties of LaAVMoO₆ (A= Ca, Sr, Ba): Investigation of possible half-metallic antiferromagnets” **Phys. Rev. B**, **71(5)**, 052405.
- [Êµ] Wang, Y. K., Lee, P. H., & Guo, G. Y. (2009) “Half-metallic antiferromagnetic nature of La₂VTcO₆ and La₂VCuO₆ from ab initio calculations” **Phys. Rev. B**, **80(22)**, 224418.
- [Ê¶] Androulakis, J., Katsarakis, N., & Giapintzakis, J. (2002) “Realization of La₂MnVO₆: search for half-metallic antiferromagnetism?” **Solid State Commun**, **124(3)**, 77-81.
- [Ê·] Chen, S. H., Xiao, Z. R., Lee, P. H., Liu, Y. P., & Wang, Y. K. (2011) “Stability of half-metallic antiferromagnet La₂VMnO₆, first-principles calculation study” **Physica B**, **406(14)**, 2783-2787.
- [Ê¹] Zu, N. N., Li, R., Zheng, Y. H., & Chen, L. (2017) “First-principles calculation for the half metallic properties of La₂NbMnO₆” **Chin. Phys. Lett**, **34(10)**, 107101.
- [Ê²] Parrey, K. A., Khandy, S. A., Islam, I., Laref, A., Gupta, D. C., Niazi, A., ... & Rubab, S. (2018) “Electronic Structure, Optical and Transport Properties of Double Perovskite La₂

NbMnO₆: A Theoretical Understanding from DFT Calculations” **J. Electron. Mater.**, **47(7)**, **3615-3621**.

[V•] Jeng, H. T., & Guo, G. Y. (2003) “First-principles investigations of orbital magnetic moments and electronic structures of the double perovskites Sr₂FeMoO₆, Sr₂FeReO₆, and Sr₂CrWO₆” **Phys. Rev. B**, **67(9)**, **094438**.

[V1] Philipp, J. B., Majewski, P., Alff, L., Erb, A., Gross, R., Graf, T., ... & Topwal, D. (2003) “Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A₂CrWO₆ (A= Sr, Ba, and Ca)” **Phys. Rev. B**, **68(14)**, **144431**.

[V2] Solovyev, I. V. (2004) “On the competition between ferromagnetic and antiferromagnetic states in Sr₂MnMoO₆” **J. Magn. Magn. Mater**, **268(1-2)**, **194-197**.

[V3] Song, W., Wang, J., & Wu, Z. (2009) “Half metallic properties of Sr₂CuOsO₆” **Chem. Phys. Lett**, **482(4-6)**, **246-248**.

[V4] Yousif, S. E. A., & Yassin, O. A. (2010) “The electronic and magnetic properties of Sr₂MnNbO₆, Sr₂FeMoO₆ and Sr₂NiRuO₆ double perovskites: An LSDA+U+SOC study” **J. Alloys Compd**, **506(1)**, **456-460**.

[V5] Wang, J., Meng, J., & Wu, Z. (2011) “First principles investigations on the half metallic properties of Sr₂MOsO₆ (M= V, Mn, Fe, Co)” **Chem. Phys. Lett**, **501(4-6)**, **324-329**.

[V6] Liu, Y. P., Chen, S. H., Tung, J. C., & Wang, Y. K. (2012) “Investigation of possible half-metal material on double perovskites Sr₂BB'O₆ (B, B'= 3d transition metal) using first-principle calculations” **Solid State Commun**, **152(11)**, **968-973**.

[V7] Li, L., Gao, Q., Lei, G., Xie, H. H., Deng, J. B., & Hu, X. R. (2016) “First-principles investigations on electronic and thermodynamic properties of double perovskite Sr₂XMoO₆ (X= Ge and Si)” **J. Phys. Chem. Solids**, **94**, **30-36**.

[V8] Saxena, M., Tanwar, K., & Maiti, T. (2017) “Environmental friendly Sr₂TiMoO₆ double perovskite for high temperature thermoelectric applications” **Scr. Mater**, **130**, **205-209**.

[V9] Saxena, M., & Maiti, T. (2017) “Effect of Ba-doping on high temperature thermoelectric properties of Sr₂TiMoO₆ double perovskites” **J. Alloys Compd**, **710**, **472-478**.

- [٨٠] Hui, Y. J., & Qiang, F. (2018) “Promising electronic structure of double perovskite $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$: Spin-polarized DFT+ U approach”. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 382, No. 2, p. 022025). IOP Publishing.
- [٨١] Baettig, P., & Spaldin, N. A. (2005) “Ab initio prediction of a multiferroic with large polarization and magnetization” **Appl. Phys. Lett.**, **86**(1), 012505.
- [٨٢] Nechache, R., Harnagea, C., Pignolet, A., Normandin, F., Veres, T., Carignan, L. P., & Ménard, D. (2006) “Growth, structure, and properties of epitaxial thin films of first-principles predicted multiferroic $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ ” **Appl. Phys. Lett.**, **89**(10), 102902.
- [٨٣] Goffinet, M., Íñiguez, J., & Ghosez, P. (2012) “First-principles study of a pressure-induced spin transition in multiferroic $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ ” **Phys. Rev. B**, **86**(2), 024415.
- [٨٤] Aïssa, B., Nechache, R., Therriault, D., Rosei, F., & Nedil, M. (2011) “High-frequency electromagnetic properties of epitaxial $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ thin films grown by pulsed laser deposition” **Appl. Phys. Lett.**, **99**(18), 183505.
- [٨٥] Nechache, R., Harnagea, C., & Pignolet, A. (2012) “Multiferroic properties—structure relationships in epitaxial $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ thin films: recent developments” **J. Phys. Condens. Matter**, **24**(9), 096001.
- [٨٦] Huang, W., Li, S., Bouzidi, S., Lei, L., Zhang, Z., Xu, P., ... & Nechache, R. (2019) “Epitaxial patterned $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ nanoisland arrays with room temperature multiferroic properties” **Nanoscale**.
- [٨٧] Wei, L., Li, C., Li, X., Guo, J., Ge, D., Guan, L., & Liu, B. (2019) “Origin of lowered bandgap in $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ with alternate stacking of B-site cations by first-principles investigations” **Mater. Res. Express** **6**(9), 096112.
- [٨٨] Wei, L., Guo, J., Guan, L., & Liu, B. (2019) “First-principles investigation of bandgap tailoring in tetragonal $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ by magnetic ordering and B-site-cation ordering” **Funct. Mater. Lett.**, 1950092.
- [٨٩] Moreau, J. M., Michel, C., Gerson, R., & James, W. J. (1971) “Ferroelectric BiFeO_3 X-ray and neutron diffraction study” **J. Phys. Chem. Solids**, **32**(6), 1315-1320.

- [٩٠] Patra, L., & Ravindran, P. (2018) “Magnetoelectric properties of Pb free Bi₂FeTiO₆: A theoretical investigation”. In AIP Conference Proceedings, Vol. 1953, No. 1, p. 120039, AIP Publishing.
- [٩١] Zhang, J. T., Lu, X. M., Yang, X. Q., Wang, J. L., & Zhu, J. S. (2016) “Origins of ↑↑↓↓ magnetic structure and ferroelectricity in multiferroic Lu₂CoMnO₆” **Phys. Rev. B**, **93**(7), 075140.
- [٩٢] Anderson, Mark T., Kevin B. Greenwood, Gregg A. Taylor, and Kenneth R. Poeppelmeier. (1993) "B-cation arrangements in double perovskites" **Prog. Solid State. Ch**, **22**, no. 3: 197-233.
- [٩٣] Masuno, A., Haruta, M., Azuma, M., Kurata, H., Isoda, S., Takano, M., & Shimakawa, Y. (2006) “Epitaxial growth and B-site cation ordering in layered double perovskite La₂Cu SnO₆ thin films”. **Appl. Phys. Lett**, **89**(21), 211913.
- [٩٤] Hao, L., Yang, L., Lee, M. H., Lin, T. H., Zhang, Z., Xie, X., & Zhu, H. (2014) “Layered B-site cation ordering: A key factor in ferrimagnetism of Y₂MnCrO₆” **J. Alloys Compd**, **601**, 14-18.
- [٩٥] Samanta, K., & Saha-Dasgupta, T. (2017) “Rocksalt versus layered ordering in double perovskites: A case study with La₂CuSnO₆ and La₂CuIrO₆” **Phys. Rev. B**, **95**(23), 235102.
- [٩٦] Zhu, X. F., Li, Q. F., & Chen, L. F. (2007) “First-principles study of electron doping and disorder effects on electronic and magnetic properties in Sr_{2-x}Nd_xFeMoO₆ double perovskites” **Solid State Commun**, **144**(5-6), 230-235.
- [٩٧] Kim, B., Choi, H. C., Kim, B. H., & Min, B. I. (2010) “Electronic structure and magnetic properties of hole-carrier-doped La₂MnNiO₆: La_{2-x}Sr_xMnNiO₆”. **Phys. Rev. B**, **81**(22), 224402.
- [٩٨] Zu, N., Wang, J., Wang, Y., & Wu, Z. (2014) “Insulator–half metal transition driven by hole doping: a density functional study of Sr-doped La₂VMnO₆” **Dalton Trans**, **43**(23), 8698-8702.

- [٩٩] Kumar, P. A., Mathieu, R., Vijayaraghavan, R., Majumdar, S., Karis, O., Nordblad, P., ... & Sarma, D. D. (2012) "Ferrimagnetism, antiferromagnetism, and magnetic frustration in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuRuO}_6$ ($0 \leq x \leq 1$)" **Phys. Rev. B**, **86**(9), 094421.
- [١٠٠] Azad, A. K., Eriksson, S. G., Ivanov, S. A., Mathieu, R., Svedlindh, P., Eriksen, J., & Rundlöf, H. (2004) "Synthesis, structural and magnetic characterisation of the double perovskite A_2MnMoO_6 ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$)" **J. Alloys Compd**, **364**(1-2), 77-82.
- [١٠١] Cardona, R., Téllez, D. L., Fajardo, F., & Roa-Rojas, J. (2008) "Structural and magnetic properties of double-perovskite $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ by density functional theory" **J. Magn. Magn. Mater**, **320**(14), e85-e87.
- [١٠٢] Lv, S., Liu, X., Li, H., Wu, Z., & Meng, J. (2010) "Magnetic and electronic structures of $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ from first-principles calculations" **Comput. Mater. Sci**, **49**(2), 266-269.
- [١٠٣] Lv, S., Lv, X., Li, Y., Meng, F., Yang, Q., Han, D., & Duan, Q. (2019) "Effect of electron doping on the magnetic properties and electronic structures of $\text{Ba}_2\text{MnMoO}_6$ " **J. Alloys Compd**, **774**, 618-624.
- [١٠٤] Monkhorst, Hendrik J., and James D. Pack. (1976) "Special points for Brillouin-zone integrations." **Phys. Rev. B**, **13**, no. 12: 5188.
- [١٠٥] Shannon, R. D. (1976) "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography", **32**(5), 751-767.
- [١٠٦] Chen, S. H., Xiao, Z. R., Lee, P. H., Liu, Y. P., & Wang, Y. K. (2011) "Stability of half-metallic antiferromagnet La_2VMnO_6 , first-principles calculation study". **Physica B**, **406**(14), 2783-2787.
- [١٠٧] Pradheesh, R., Nair, H. S., Kumar, C. M. N., Lamsal, J., Nirmala, R., Santhosh, P. N., ... & Sethupathi, K. (2012) "Observation of spin glass state in weakly ferromagnetic $\text{Sr}_2\text{FeCoO}_6$ double perovskite" **J. Appl. Phys.**, **111**(5), 053905.
- [١٠٨] Sasaki, Y., Doi, Y., & Hinatsu, Y. (2002) "Magnetic and calorimetric studies of double perovskites $\text{Ba}_2\text{LnReO}_6$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm-Lu}$)" **J. Mater. Chem.**, **12**(8), 2361-2366.

- [۱۰۹] Nazemi, N., & Ahmadian, F. (2019) “Half-Metallic Characteristic in the New Full–Heusler SrYO_2 (Y= Sc, Ti, V, and Cr)” **Phys. Solid State**, **61**(1), 1-10.
- [۱۱۰] Zhao, Z., Luo, W., Li, Z., & Zou, Z. (2010) “Density functional theory study of doping effects in monoclinic clinobisvanite BiVO_4 ” **Phys. Lett. A**, **374**(48), 4919-4927.
- [۱۱۱] Denton, A. R., & Ashcroft, N. W. (1991) “Vegard’s law” **Phys. Rev. A**, **43**(6), 3161.
- [۱۱۲] Brown, I., & Shannon, R. D. (1973) “Empirical bond-strength–bond-length curves for oxides”. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, **29**(3), 266-282.
- [۱۱۳] Musa Saad H.-E, M., & Anwar K Abdelhalim, M. (2020) “DFT and DFT+U investigation of the effect of spin–orbit interaction and exchange-correlation energy on electronic and magnetic structures of Ir-based double perovskites $\text{Ba}_2\text{TlIrO}_6$ (T= Cr, Mn, and Fe)” **AIP Adv.**, **10**(3), 035027.
- [۱۱۴] Rai, D. P., Shankar, A., Ghimire, M. P., & Thapa, R. K. (2015) “The electronic, magnetic and optical properties of double perovskite A_2FeReO_6 (A= Sr, Ba) from first principles approach” **Comput. Mater. Sci**, **101**, 313-320.
- [۱۱۵] Kanungo, S., Yan, B., Jansen, M., & Felser, C. (2014) “Ab initio study of low-temperature magnetic properties of double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeOsO}_6$ ” **Phys. Rev. B**, **89**(21), 214414.
- [۱۱۶] Musa, S. H. E. (2018) “Half-metallic double perovskites Sr_2CrWO_6 and $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ materials for spintronics applications” **Tissue Eng. Regen. Med**, **4**, 27-32.
- [۱۱۷] Fuh, H. R., Liu, Y. P., Chen, S. H., & Wang, Y. K. (2013) “Electronic structures of compensated magnetism in double perovskites $\text{A}_2\text{CrRu}(\text{Os})\text{O}_6$ (A= Si, Ge, Sn, and Pb) from ab initio calculations” **J. Alloys Compd**, **547**, 126-131.

Abstract

In this thesis, the structural, electronic, magnetic, and optical properties of double perovskites ($A_2MnB'O_6$) were investigated using density functional theory (DFT) with both GGA and GGA+U approaches implemented in SIESTA code.

At the first step, Sr_2MnVO_6 (SMVO) compound as a half-metallic (HM) double perovskite was predicted with the simultaneous presence of ferromagnetism and polar distortion. DFT calculated the structural, electronic, and magnetic properties of SMVO with GGA(+U) approximation. Different orderings of B and B' cationic sites were evaluated, including rocksalt, columnar and layered arrangements for cubic, monoclinic, and tetragonal crystal structures. The calculations showed that the most stable ordering was obtained when Mn and V were placed in a layered type ordering a tetragonal crystal structure with an $I4/m$ space group. The B-site ordering of the Mn^{3+} and V^{5+} ions in a layered configuration led to ferromagnetically coupled magnetic moments of $4.17 \mu_B$ at the Mn site and $0.23 \mu_B$ at the V site. The density of states calculations showed that SMVO is a half metallic compound with a band gap of 0.65 eV for spin down channel. The off-centered displacement of V atoms in the octahedral cage can cause ferroelectricity. By applying $U_{Mn, V} = 4$ eV, the energy gap of the spin down channel and the local magnetic moment of Mn and V increased. Therefore, SMVO was predicted to be a polar HM material and a promising candidate for a multiferroic property with potential application in spintronics.

In following, the structural, electronic and magnetic properties of electron-doped $Sr_{2-x}A_xMnVO_6$ ($A = Sn, Bi$) for $x = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ were investigated. A structural phase transition from tetragonal to monoclinic and triclinic structures was observed for different doped compounds. Calculations demonstrated a half metal semiconductor transition for $Sr_{2-x}A_xMnVO_6$ with $x < 2.0$ and $x > 0.5$ upon Sn and Bi doping, respectively. Ferromagnetic coupling between Mn and V was found to be the ground state for all doping concentrations of Sn and Bi. By substitution of Sr with Sn (Bi), the total magnetic moments increase to 15.73 (12.0) μ_B for $x = 2.0$. Calculated distortion parameters and bond angles indicated that the end members of each series, Sn_2MnVO_6 (SnMVO) and Bi_2MnVO_6 (BiMVO), undergo a significant octahedral tilting and distortion, which may result in a large value of electric polarization and hence, may be suggested as potential multiferroic materials.

In the next step, to investigate the impact of different ions at B site, in SnMVO compound, we substituted Ta with V ion and studied the structural, electronic, and magnetic properties of double perovskite $\text{Sn}_2\text{MnTaO}_6$ (SnMTO). Structural calculations showed that triclinic crystal structure (space group P1) is the most stable structure of SnMTO. Electronic calculations with GGA(+U) method indicated that SnMTO is an antiferromagnetic semiconductor with a band gap of 1.05 (1.10) eV and 1.15 (1.20) eV for the spin up and down channels, respectively.

Finally, to investigate the optical behaviour of studied double perovskites SMVO, SnMVO, BiMVO, and SnMTO, these compounds' optical properties, including dielectric function and absorption coefficient, were calculated using GGA(+U). The calculations showed that in case of the SMVO and SnMVO, due to the metallic behaviour of spin up channels, the absorption starts from small energy values. For BiMVO and SnMTO, the absorption edge starts from the energy of about 1 eV as it covers all the visible spectra; moreover, the value of the absorption coefficient in the energy range of 0-8 eV is in the order of 10^5 cm^{-1} . These results indicated that BiMVO and SnMTO are promising candidates for photovoltaic applications.

Keywords: double perovskite, multiferroics, half-metallic, magnetic properties, electronic properties, SIESTA, density functional theory



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

Ph.D. Thesis in Solid State Physics

**Investigation of Electronic, Magnetic and Optical Properties of
Multiferroic Materials with Double Perovskite Structure
($A_2MnB'O_6$) by First-Principles Calculations**

By:

Neda Rahmani

Supervisors:

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

Dr. Morteza Izadifard

January 2021