

## بررسی تأثیر نظم مغناطیسی بر خواص ساختاری و الکترونی پروسکایت‌های دوگانه Sr<sub>2</sub>BWO<sub>6</sub> (B = Co, Cu, Ni) در فاز تتراگونال با روش ابتدا به ساکن

طیبه‌سادات هاشمی‌فر و علی مختاری

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد

پست الکترونیکی: mokhtari@sci.sku.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۶/۱۱؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۲/۱۶)

### چکیده

خواص ساختاری و الکترونی پروسکایت‌های دوگانه Sr<sub>2</sub>BWO<sub>6</sub> (B = Co, Ni, Cu) در سه نظم غیرمغناطیسی، فرومغناطیس و پادفرومغناطیس، با استفاده از نظریه تابعی چگالی، در تقریب‌های شیب تعمیم یافته (GGA) و تصحیح همبستگی قوی (GGA+U) مورد مطالعه قرار گرفت. با از بین رفتن نظم پادفرومغناطیس و گذار به فاز غیرمغناطیسی در ساختار تتراگونال Sr<sub>2</sub>CoWO<sub>6</sub>، یک گذار الکترونی از حالت نیم‌فلز به فلز و در دو ساختار تتراگونال Sr<sub>2</sub>NiWO<sub>6</sub> و Sr<sub>2</sub>CuWO<sub>6</sub> از عایق به فلز صورت می‌گیرد. علاوه بر این در Sr<sub>2</sub>CoWO<sub>6</sub> گذار الکترونی دیگری تحت تأثیر چرخش هشت‌وجهی کبالت و احتمالاً در اثر تغییرات برهم‌کنش‌های مغناطیسی ناشی از آن، از حالت فلز به نیم‌فلز رخ می‌دهد. به لحاظ ساختاری، با حذف برهم‌کنش‌های مغناطیسی پارامترهای شبکه در Sr<sub>2</sub>CoWO<sub>6</sub> و Sr<sub>2</sub>NiWO<sub>6</sub> کوچک‌تر می‌شوند، اما پارامترهای شبکه Sr<sub>2</sub>CuWO<sub>6</sub> به دلیل غلبه انحراف یان-تلا، با از بین رفتن نظم مغناطیسی بزرگ‌تر می‌شوند.

**واژه‌های کلیدی:** پروسکایت دوگانه، نظریه تابعی چگالی، تصحیح همبستگی قوی، برهم‌کنش مغناطیسی، نیم‌فلز

### ۱. مقدمه

می‌توان خواص فیزیکی ترکیب را کنترل کرد. از یک طرف کاربرد پارامترهایی مثل فشار و دما، خواص فیزیکی پروسکایت‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد و از طرف دیگر خواص مختلف بر هم اثرگذار هستند. بنابراین بررسی تغییرات ساختاری و الکترونی مواد بر اثر گذار فازهای مغناطیسی جذاب و مفید خواهد بود. به عنوان نمونه محققان یک گذار فاز ساختاری از راست‌گوشه به تک‌شیب را همزمان با گذار فاز مغناطیسی از فرومغناطیس به غیرمغناطیسی در ترکیب

در ساختار پروسکایت با فرمول عمومی ABX<sub>3</sub> کاتیون‌های فلزات خاکی کمیاب، قلیایی و قلیایی خاکی در جایگاه A، کاتیون فلزات واسطه در مکان B و یک آنیون غیر فلزی در جایگاه X قرار می‌گیرند. اگر مکان B را دو فلز واسطه با اندازه و ظرفیت متفاوت به طور یک در میان اشغال کنند، پروسکایت دوگانه تشکیل می‌شود. فرمول عمومی اکسیدهای پروسکایت دوگانه A<sub>2</sub>BB'O<sub>6</sub> بوده و با گذاشتن فلزات مختلف در مکان‌های B و B'

در یک دستگاه الکترونی دارای اوربیتال  $3d$  که  $n$  الکترون در اوربیتال  $3d$  هر اتم وجود دارد،  $U$  برابر است با مقدار انرژی لازم برای انتقال یک الکترون از اوربیتال  $3d$  یک اتم به اوربیتال  $3d$  اتم دیگر [۱۲]. طبق نظر مرجع [۱۳] یکی از رهیافت‌های متداول برای تعیین مقدار  $U$  مناسب در  $GGA + U$ ، مقایسه گاف نواری محاسبه شده توسط یک مجموعه از مقادیر  $U$  با گاف تجربی است. ما با بهره‌گیری از این رهیافت، چگالی حالت‌های الکترونی هر ترکیب را برای مقادیر متفاوت  $U$  متعلق به کبالت، نیکل و مس محاسبه کرده و گاف به دست آمده را با تجربه مقایسه کرده‌ایم. مقدار بهینه  $U$  برای دو اتم کبالت و نیکل در مطالعه‌های گذشته به ترتیب ۶ [۹] و ۸ [۱۰] الکترون ولت و برای مس در کار حاضر ۱۰ الکترون ولت به دست آمد. سلول واحد مورد مطالعه در هر سه ترکیب، تتراگونال با گروه تقارنی  $14/m$  بود. پس از بهینه‌سازی‌های اولیه، انرژی قطع تابع موج و چگالی بار به ترتیب ۵۵ و ۴۴۰ ریدبرگ و شبکه نقاط  $k$  در فضای بریلوئن  $3 \times 4 \times 4$  برآورد شدند. آستانه همگرایی انرژی را  $10^{-6}$  الکترون ولت و حداکثر نیروی وارد بر هر اتم را از مرتبه  $10^{-3}$  ریدبرگ بر واحد اتمی انتخاب کردیم.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳.۱. خواص ساختاری

سامانه‌های  $SBWO$  ( $B=C, N, U$ ) در سه پیکربندی غیرمغناطیسی، فرومغناطیس و پادفرومغناطیس نوع I تحت واهلش کامل (واهلش پارامترهای شبکه و موقعیت‌های یونی) قرار گرفتند. در AFMI اسپین اتم‌های  $B$  در صفحه  $ab$  به صورت فرومغناطیس و در صفحه‌های  $ab$  متوالی، پادفرومغناطیس در نظر گرفته شده‌اند (شکل ۱). پارامترهای به دست آمده از واهلش کامل شبکه تتراگونال، میانگین طول پیوندها، مدول حجمی حاصل از مماس کردن منحنی انرژی کل به عنوان تابعی از حجم سلول واحد با معادله حالت مورناگان و گاف نواری در جدول ۱ آورده و با مقادیر تجربی موجود مقایسه شده‌اند.

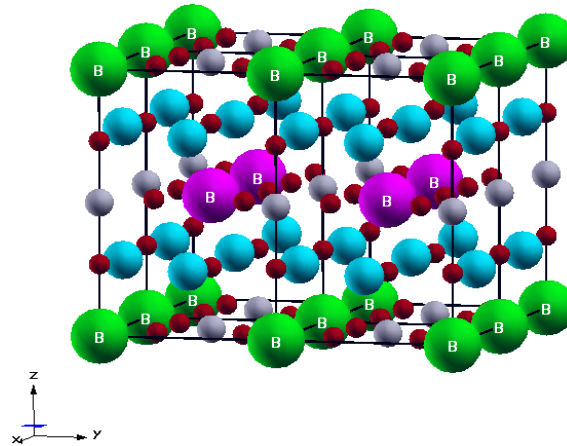
$Gd_5Si_{18}Ge_{27}$  تحت تأثیر دما گزارش دادند [۱]. ما از میان پروسکایت‌های دوگانه، ترکیب  $SCWO$   $Sr_2CoWO_6$  را به خاطر خاصیت نیم‌فلزی [۲ و ۳]،  $SNWO$   $Sr_2NiWO_6$  را به دلیل چندفروئیک بودن [۴] و  $SUWO$   $Sr_2CuWO_6$  را به علت رفتار مغناطیسی شبه دوبعدی [۵] انتخاب کردیم. اولین مطالعه تجربی در مورد ترکیب‌های  $Sr_2BWO_6$  ( $B = Co, Ni$ ) در سال ۱۹۵۹ توسط فرزیا و همکاران [۶] و اولین سنتز  $Sr_2CuWO_6$  در سال ۱۹۶۵ توسط بلیس و همکاران [۷] گزارش داده شد. همچنین مطابق بررسی‌های ما اولین مطالعه‌های محاسباتی روی سه پروسکایت  $SCWO$ ،  $SNWO$  و  $SUWO$  به ترتیب در سال‌های ۲۰۰۸ [۳]، ۲۰۱۴ [۲] و ۲۰۱۲ [۸] انجام گرفت. ما در کار حاضر بخشی از خواص فیزیکی  $SBWO$  ( $B = C, N, U$ ) را در سه فاز غیرمغناطیسی (NM)، فرومغناطیس (FM) و پادفرومغناطیس (AFMI) مطالعه کرده و برای نخستین بار تأثیر نظم مغناطیسی را روی خواص ساختاری و الکترونی آنها با استفاده از تقریب  $GGA + U$  بررسی کردیم. همچنین تأثیر پارامتر هابارد بر خواص ساختاری و الکترونی پروسکایت  $SUWO$  بررسی شد. ما در مطالعات گذشته خود، خواص ساختاری و الکترونی دو پروسکایت دیگر را تحت تأثیر پارامتر هابارد مطالعه کرده و نتایج آن را گزارش دادیم [۹ و ۱۰].

#### ۳.۲. روش محاسبات

محاسبات ابتدا به ساکن بر پایه نظریه تابعی چگالی و با استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو [۱۱] انجام گرفت. برای شبیه‌سازی برهم‌کنش الکترون-یون در دو ترکیب  $SCWO$  و  $SUWO$  از شبه پتانسیل فوق نرم و در  $SNWO$  از شبه پتانسیل  $PAW^1$  استفاده کردیم. تابعی تبادل-همبستگی در هر سه ماده از نوع  $PBE^2$  بود. در اکسیدهای فلز واسطه به دلیل وجود همبستگی‌های قوی الکترونی از تقریب  $GGA + U$  بهره می‌گیریم. در دستگاه‌های همبسته قوی مثلاً

۱. Projector Augmented Wave

۲. Perdew-Burke-Ernzerhof



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نظم پادفرومغناطیس مطالعه شده در این مقاله. B اتم مغناطیسی است که در دو جهت اسپینی بالا (رنگ سبز) و پایین (رنگ بنفش) در نظر گرفته شده است. کره‌های قرمز، خاکستری و آبی به ترتیب اتم‌های اکسیژن، تنگستن و استرانسیم هستند.

جدول ۱. پارامترهای شبکه، طول پیوندها، زاویه پیوندی، مدول حجمی و گاف نواری محاسبه شده برای ساختار تراگونال  $Sr_7CoWO_6$ ،  $Sr_7NiWO_6$  و  $Sr_7CuWO_6$  در نظم‌های مغناطیسی و پارامترهای هابارد مختلف. تمام طول‌ها به آنگستروم بوده و منظور از  $O1$  و  $O2$  به ترتیب اتم‌های اکسیژن در صفحه  $ab$  و در راستای  $z$  هستند.

غیرمغناطیسی		فرومغناطیس		دیگران (AFM)		پادفرومغناطیس		U (eV)
U بهینه ماده*	°	U بهینه ماده*	°	نتایج تجربی	۱°	۸	۶	°
$Sr_7CoWO_6$								
۵,۴۷۷	۵,۴۹۳	۵,۶۱۴	۵,۵۹۴	۵,۵۸۲ <sup>a</sup>	---	---	۵,۵۹۷	۵,۵۶۱
۸,۱۵۸	۷,۹۳۲	۸,۲۲۰	۸,۰۸۰	۷,۹۷۷ <sup>a</sup>	---	---	۸,۲۳۴	۸,۰۹۱
۱,۹۸۷	۱,۹۷۹	۲,۱۱۱	۲,۰۶۳	۲,۰۹۲ <sup>a</sup>	---	---	۲,۰۹۸	۲,۰۴۹
۲,۱۳۶	۲,۰۶۸	۲,۱۴۸	۲,۰۷۹	۲,۰۹۰ <sup>a</sup>	---	---	۲,۱۷۴	۲,۱۳۱
۱۶۲,۶	۱۶۵,۲	۱۵۸,۰	۱۶۲,۸	۱۷۱,۳ <sup>a</sup>	---	---	۱۵۸,۰	۱۶۱,۲
---	---	۱۱۷,۱	---	---	---	---	۲۰۸,۶	---
°	---	۲,۲	---	۲,۷ <sup>c</sup> , ۱,۷ <sup>b</sup>	---	---	۱,۷	°
$Sr_7NiWO_6$								
۵,۶۱۳	۵,۶۴۸	۵,۶۶۱	۵,۶۱۷	۵,۵۶۱ <sup>a</sup>	---	۵,۶۲۳	---	۵,۵۸۳
۷,۹۵۲	۷,۸۲۲	۸,۰۱۱	۷,۹۵۶	۷,۹۱۹ <sup>a</sup>	---	۸,۰۷۰	---	۷,۹۲۵
۲,۰۴۲	۲,۰۶۲	۲,۰۷۷	۲,۰۴۳	۲,۰۲۹ <sup>a</sup>	---	۲,۱۰۳	---	۲,۰۶۴
۲,۰۴۹	۱,۹۸۲	۲,۰۸۰	۲,۰۴۹	۲,۰۲۷ <sup>a</sup>	---	۲,۱۱۱	---	۲,۰۷۵
۱۷۸,۷	۱۷۸,۲	۱۷۸,۷	۱۷۸,۸	۱۷۱,۷ <sup>a</sup>	---	۱۶۰,۲	---	۱۶۱,۹
---	---	۱۳۳,۹	---	---	---	۱۳۲,۱	---	---
°	---	۳,۱↓, ۳,۱↑	---	۳,۱ <sup>d</sup>	---	۳,۰	---	۱,۰
$Sr_7CuWO_6$								
۵,۵۸۳	۵,۶۹۷	۵,۵۷۳	۵,۵۲۶	۵,۴۲۹ <sup>e</sup>	۵,۵۷۳	۵,۵۵۶	۵,۵۴۵	۵,۵۲۶
۸,۳۸۶	۷,۹۰۵	۸,۳۳۵	۸,۴۵۴	۸,۴۱۶ <sup>e</sup>	۸,۳۳۵	۸,۳۷۹	۸,۴۰۸	۸,۴۵۳
۲,۰۲۸	۲,۱۰۴	۲,۰۱۷	۱,۹۸۵	۱,۹۶۵ <sup>e</sup>	۲,۰۱۷	۲,۰۰۶	۱,۹۹۸	۱,۹۸۵
۲,۲۷۱	۲,۰۲۸	۲,۲۴۲	۲,۲۹۸	۲,۳ <sup>e</sup>	۲,۲۴۲	۲,۲۶۳	۲,۲۷۸	۲,۲۹۸
۱۸۰	۱۸۰	۱۸۰	۱۸۰	۱۶۲ <sup>e</sup>	۱۸۰	۱۸۰	۱۸۰	۱۸۰
---	---	۱۳۲,۲	---	۱۸۵ <sup>f</sup>	۱۳۲,۳	---	---	---
°	---	۲,۵↓, ۲,۹↑	---	۲,۶ <sup>g</sup>	۲,۵	۱,۹	۱,۶	۰,۴

<sup>a</sup> مرجع [۱۶]، <sup>b</sup> مرجع [۲] در تقریب GGA، <sup>c</sup> مرجع [۲] در تقریب GGA+U، <sup>d</sup> مرجع [۱۷]، <sup>e</sup> مرجع [۵]، <sup>f</sup> مرجع [۱۸]، <sup>g</sup> مرجع [۸].

\* مقدار پارامتر هابارد بهینه در سه پروسکایت SCWO، SNWO و SUWO به ترتیب برابر با ۶، ۸ و ۱۰ است.

\*\* گاف نواری این ترکیب در مرجع [۹] محاسبه شده است. \*\*\* گاف نواری این ترکیب در مرجع [۱۰] محاسبه شده است.

پارامتر شبکه  $c$  طبق انتظار با افزایش جایگزیدگی الکترون‌ها افزایش می‌یابد. اما بردار شبکه  $a$  کاهش پیدا می‌کند. در این ترکیب هشت‌وجهی  $\text{CuO}$  دارای انحراف یان-تلا به صورت کشیدگی در راستای  $Z$  است که این انحراف بر برهم‌کنش‌های کولنی غلبه می‌کند. با بزرگ شدن  $c$  و دور شدن لیگاندهای اکسیژن از الکترون‌های مس در جهت  $z$ ، اکسیژن‌ها در صفحه  $ab$  به یون‌های مس نزدیک شده و پارامتر شبکه  $a$  کوچک می‌شود. با اعمال پارامتر هابارد، دو نظم  $\text{FM}$  و  $\text{AFMI}$  به جز در مقدار گاف نواری، نتایج کیفی و کمی یکسانی به دست می‌دهند. مقدار پارامتر هابارد بهینه در این پروسکایت بسیار بزرگ بوده و نشان‌دهنده جایگزیدگی بسیار زیاد الکترون‌هاست به طوری که تغییر فاز مغناطیسی از  $\text{FM}$  به  $\text{AFMI}$  نتوانسته خواص ساختاری آن را تحت تأثیر قرار دهد. در هر دو نظم با افزایش  $U$ ، بردار شبکه  $a$  افزایش می‌یابد اما برخلاف دو ترکیب دیگر اثر یان-تلا باعث کاهش پارامتر شبکه  $c$  می‌شود. به عبارت دیگر در این دو نظم مغناطیسی هم، هیچ یک از دو عامل برهم‌کنش کولنی جایگاهی و برهم‌کنش‌های مغناطیسی نمی‌توانند بر جداسازی انرژی ناشی از انحراف یان-تلا غلبه کنند. به همین خاطر میزان انحراف یان-تلا در هر سه فاز تقریباً یکسان بوده و در نظر گرفتن برهم‌کنش‌های مغناطیسی به روش مورد مطالعه ما، میزان این انحراف را تحت تأثیر قرار نمی‌دهد. بنابراین تبهگنی اوربیتال‌های  $d$  در ترکیب  $\text{SUWO}$  عامل مهم و تأثیرگذار در تعیین پارامترهای شبکه و طول پیوندهاست.

مقدار بهینه پارامتر هابارد این پروسکایت با توجه به مقدار گاف نواری به دست آمده،  $10$  الکترون ولت است (دیگران [۱۹]) نیز تا کنون از مقادیر  $8$  و  $9$  الکترون ولت برای مس در اکسیدها استفاده کرده‌اند. در این مقدار  $U$ ، پارامتر شبکه  $a$  و  $c$  به ترتیب حدود  $3$  و  $0.9$  درصد بزرگ‌تر از مقادیر تجربی محاسبه شده‌اند.

#### ۳.۱.۴. مقایسه خواص ساختاری سه پروسکایت مورد مطالعه

در  $\text{SCWO}$  و  $\text{SNWO}$ ، پس از واهلش کامل، اتم‌های اکسیژن در صفحه  $ab$ ، برای جبران کوچکی کاتیون [۱۵] در جهت [۱۱۰] منحرف می‌شوند. این انحراف باعث چرخش

#### ۳.۱.۱. $\text{Sr}_2\text{CoWO}_6$

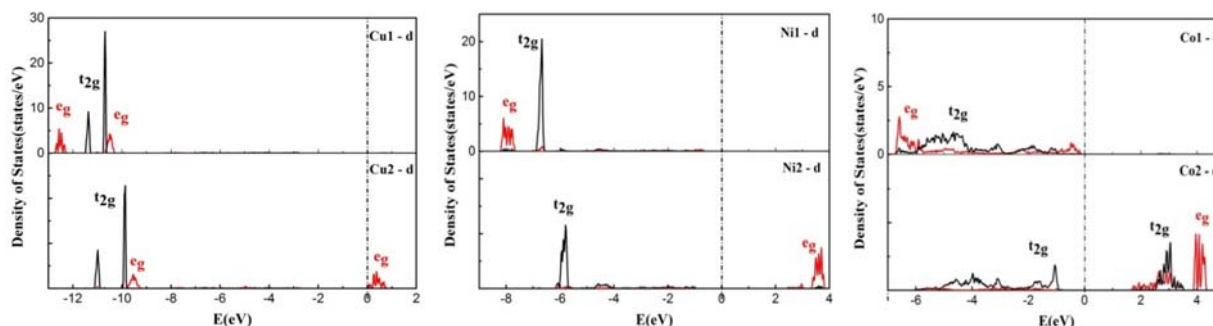
در نظم  $\text{FM}$  با اسپین‌های هم جهت، یون‌ها از هم فاصله گرفته و پارامترهای شبکه  $a$  و  $c$  نسبت به مقادیر متناظر در فاز  $\text{NM}$  بزرگ‌تر می‌شوند. در نظم  $\text{AFMI}$  اسپین‌ها در صفحه  $ab$  هم جهت و در راستای  $Z$  مختلف جهت هستند. در این نظم نسبت به حالت غیرمغناطیسی پارامتر شبکه  $a$  افزایش ولی طول بردار شبکه  $c$  کاهش می‌یابد. مطابق مقادیر جدول ۱ پارامتر شبکه  $c$  در ظاهر مخالف انتظار رفتار می‌کند. اما از یک طرف نظم مغناطیسی پایدار سامانه، پادفرومغناطیس بوده و بنابراین انرژی کمتری از دو حالت دیگر دارد. از طرف دیگر می‌دانیم انرژی الکترون در جعبه با  $L^{-2}$  متناسب است و هر چه طول جعبه بزرگ‌تر باشد، انرژی کمتر و پایداری بیشتر است [۱۴]. بنابراین در گذار از  $\text{NM}$  به  $\text{AFMI}$  نیز با افزایش هر دو پارامتر شبکه روبه‌رو می‌شویم. علاوه بر این انحراف یان-تلا ناشی از تبهگنی اوربیتال‌های  $t_{2g}$  از  $d$  به صورت کشیدگی هشت‌وجهی  $\text{CoO}$  در راستای  $z$ ، در هر سه فاز وجود دارد. در  $\text{FM}$  و  $\text{AFMI}$  نسبت به  $\text{NM}$  این انحراف کمتر می‌شود. زیرا نظم مغناطیسی، تقارن سامانه را کاهش داده و با انحراف یان-تلا کوچک‌تر می‌توان تبهگنی باقیمانده را از بین برد.

#### ۳.۱.۲. $\text{Sr}_2\text{NiWO}_6$

در این ترکیب مشابه  $\text{SCWO}$  در گذار از  $\text{NM}$  به  $\text{FM}$  و  $\text{AFMI}$  با افزایش هر دو پارامتر شبکه  $a$  و  $c$  روبه‌رو می‌شویم. تغییرات طول این بردارهای شبکه نسبت به ترکیب  $\text{SCWO}$  به دلیل جایگزیدگی بیشتر الکترون‌ها در  $\text{SNWO}$ ، کاهش یافته است. زاویه پیوندی  $\langle \text{Ni-O-W} \rangle$  در  $\text{NM}$  و  $\text{FM}$ ، حدود  $19$  درجه از  $\text{AFMI}$  بزرگ‌تر است. در واقع میزان انحراف هشت‌وجهی در  $\text{FM}$  و  $\text{NM}$  ناچیز بوده و از کوچک بودن یون  $\text{Sr}^{2+}$  ناشی می‌شود [۱۵]. اما در گذار از  $\text{NM}$  به  $\text{AFMI}$  و با اعمال برهم‌کنش‌های ابرتبادلی  $180$  درجه به خصوص در راستای  $z$ ، میزان چرخش هشت‌وجهی بیشتر می‌شود.

#### ۳.۱.۳. $\text{Sr}_2\text{CuWO}_6$

در فاز غیرمغناطیسی با اعمال برهم‌کنش‌های کولنی جایگاهی،



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) شکافتگی اوربیتال‌های d ناشی از میدان بلوری هشت‌وجهی برای الکترون‌ها با اسپین بالا و برای یون کبالت پروسکایت SCWO (بالا سمت راست)، یون نیکل پروسکایت SNWO (بالا سمت چپ) و یون مس پروسکایت SUWO (پایین).

### ۲.۳. خواص الکترونی

طبق گزارش لوپز [۲۰]، گاتشکی [۱۶]، لوفاسو [۱۸] و همکارانشان پیکربندی الکترونی در پروسکایت‌های SCWO، SUWO و SNWO به صورت  $W^{6+}$ ،  $Co^{2+}$ ،  $Ni^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  است. بنابراین در نظر گرفتن پارامتر هابارد تنها برای کبالت، نیکل و مس کفایت می‌کند. در هر سه ترکیب با استفاده از چگالی حالت‌های کل، گاف نواری را برای یک مجموعه پارامتر هابارد محاسبه کرده و U بهینه را به دست آوردیم. سپس تأثیر میدان بلوری هشت‌وجهی بر تبهگنی اوربیتال‌های d بررسی شد. در هر سه ماده، میدان بلوری هشت‌وجهی باعث شکافتگی بین اوربیتال‌های d به صورت  $t_{2g}$  و  $e_g$  می‌شود (شکل ۲).

### ۳.۲.۱. $Sr_2CoWO_6$

خواص الکترونی SCWO را برای ۶، ۵، ۴ و ۰ الکترون U در مرجع [۹] محاسبه کرده و مقدار بهینه پارامتر هابارد را برای ۶ الکترون ولت انتخاب کردیم تا رفتار نیم‌فلزی را در پروسکایت SCWO ببینیم. برای این ترکیب گزارش‌های مختلفی در مورد خاصیت الکترونی وجود دارد. در دو مقاله محاسباتی موجود، ویژگی نیم‌فلزی را گزارش داده‌اند [۲] و [۳]، در حالی که در مقاله‌های تجربی، تا کنون در یک مقاله، ایولا و همکاران [۲۱] به طور مستقیم و در مقاله دیگر، تیم تحقیقاتی لوپز [۲۰] به طور ضمنی به عایق بودن این ماده اشاره کرده‌اند اما از مقدار گاف حرفی نده‌اند. با توجه به جدول ۱، در گذار

هشت‌وجهی‌های  $BO_6$  (B = Co, Ni) و  $WO_6$  شده و گروه فضایی را از  $I\bar{4}/mmm$  به  $I\bar{4}/m$  کاهش می‌دهد. به دنبال این چرخش زاویه  $\langle B-O-W \rangle$  کمتر از  $180^\circ$  درجه می‌شود. اما در SUWO چرخشی در هشت‌وجهی  $CuO_6$  مشاهده نشد. در برخی پروسکایت‌های دوگانه استرس وارد شده به بلور می‌تواند به جای چرخش هشت‌وجهی با تغییر طول پیوند از بین برود یا این که هم‌زمان هر دو اتفاق رخ دهد [۱۵].

پارامتر شبکه a در SNWO و پارامتر شبکه c در SUWO بزرگ‌تر از دو پروسکایت دیگر است؛ زیرا وجود انحراف یان-تلا در دو ترکیب SCWO و SUWO باعث کوچکی پارامتر شبکه a و از طرف دیگر کشیدگی پارامتر شبکه c شده است. همچنین بین این دو پروسکایت میزان کشیدگی هشت‌وجهی در راستای z در SUWO بیشتر است.

در بین این سه پروسکایت، میزان تغییرات پارامترهای شبکه تحت تأثیر برهم‌کنش‌های مغناطیسی، در SCWO بیشینه و در SUWO کمینه است. زیرا در SUWO به علت وجود تعداد الکترون بیشتر در اوربیتال d و در نتیجه جایگزیدگی بیشتر آنها، نمی‌توان با ایجاد برهم‌کنش‌های مغناطیسی به روش مورد مطالعه ما بر این جایگزیدگی غلبه کرده و تغییر قابل توجهی در پارامترهای شبکه به وجود آورد.

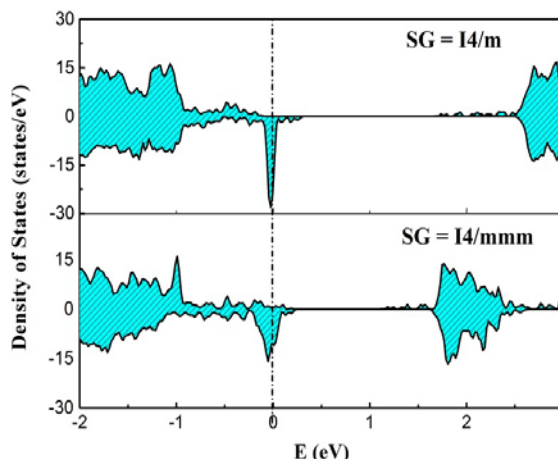
در هر سه ترکیب، مقایسه پارامترهای ساختاری به دست آمده از تقریب‌های GGA و GGA+U با تجربه نشان می‌دهد که نتایج خواص ساختاری حاصل از GGA حتی بدون نیاز به وارد کردن پارامتر هابارد هم می‌تواند قابل اعتماد باشند.

### ۳. ۲. ۲. $\text{Sr}_7\text{NiWO}_6$

خواص الکترونی این ترکیب در مرجع [۱۰] مورد مطالعه قرار گرفت. در این مقاله فقط به منظور تکمیل نتایج، تأثیر چرخش هشت وجهی و شکافتگی ناشی از میدان بلوری آن در اوربیتال‌ها بررسی شد. همان طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود با انحراف اکسیژن‌ها از مکان‌های تقارنی خود، ترازهای انرژی قبل و بعد از تراز فرمی به سمت انرژی‌های بزرگ‌تر جابه‌جا شده و این جابه‌جایی‌ها تنها مقدار گاف را افزایش داده ولی برخلاف SCWO تأثیری در نوع رسانایی آن نداشته است.

### ۳. ۲. ۳. $\text{Sr}_7\text{CuWO}_6$

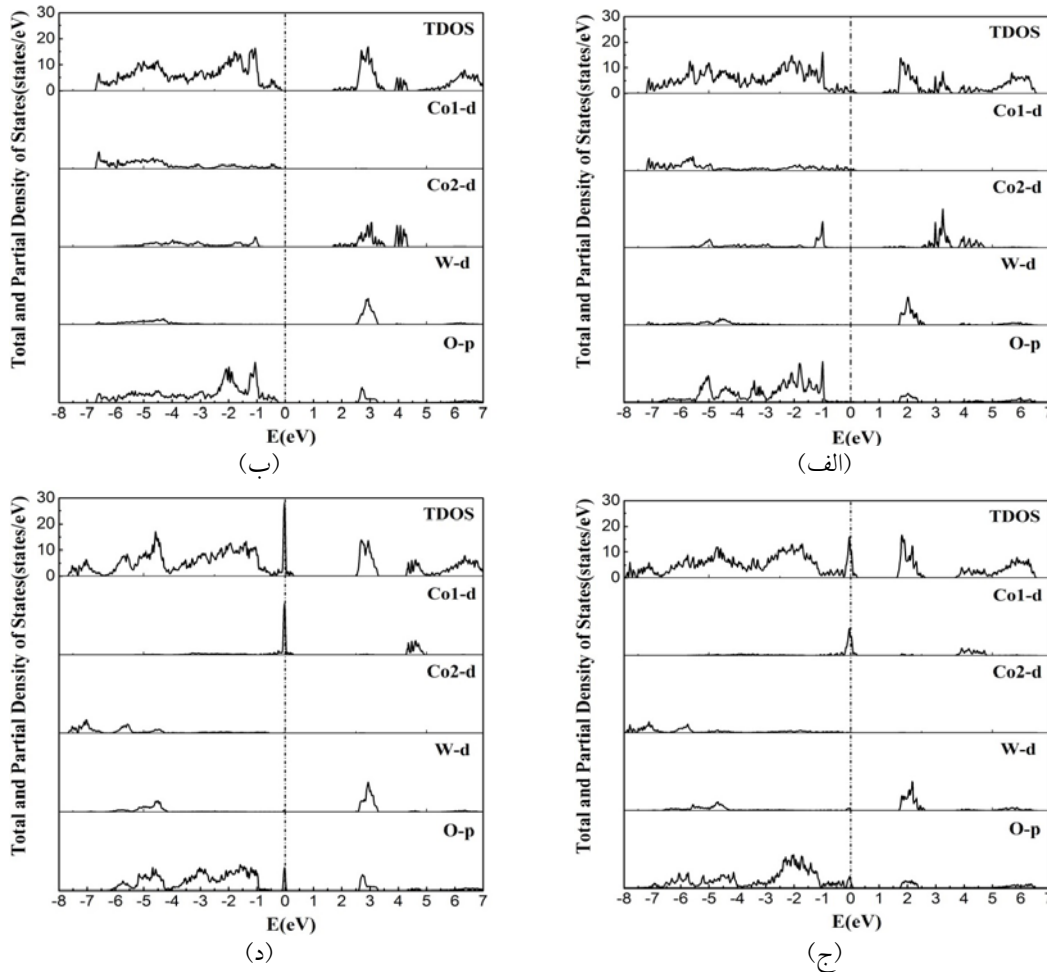
شکل ۶ چگالی حالت‌های الکترونی برای مقادیر مختلف  $U$  و همچنین نزدیک شدن مقدار گاف نواری به مقدار تجربی را با افزایش  $U$  نشان می‌دهد. چگالی حالت‌های جزئی در تقریب‌های  $GGA + U$  و  $GGA$  نیز در شکل ۷ رسم شده است. در تقریب  $GGA$  نوار ظرفیت شامل اوربیتال‌های  $d$  یون مس و اوربیتال  $p$  یون اکسیژن و نوار رسانش شامل اوربیتال  $d$  یون‌های مس با اسپین پایین هستند. ترازهای انرژی مربوط به هر دو یون مس بسیار پهن بوده و موجب کاهش اندازه گاف شده‌اند. اما در تقریب  $GGA + U$  و در  $U = 10$  الکترون ولت حالت‌های پر  $Cu - d$  از سطح فرمی دور شده و به شدت جایگزیده شده‌اند. علاوه بر این اوربیتال‌های  $p$  اکسیژن نیز از طریق هم‌پوشانی با یون‌های مس به اندازه حدود ۲ الکترون ولت از تراز فرمی فاصله گرفته‌اند و بدین ترتیب گاف نواری بزرگ‌تر شده است. مطابق نتایج گزارش شده در جدول ۱ به ازای این مقدار  $U$ ، گاف نواری محاسبه شده فقط حدود ۵ درصد با مقدار تجربی خود، ۲٫۶ الکترون ولت [۸]، اختلاف دارد. در این ترکیب نیز مشابه SCWO مقدار گاف در حالت فرومغناطیس برای اسپین بالا در حدود ۰٫۴۲ الکترون ولت بزرگ‌تر از پادفرومغناطیس است و مشابه SNWO در گذار ماده به فاز غیرمغناطیسی یک گذار از نارسانا به فلز رخ می‌دهد. علاوه بر این چرخش هشت وجهی در SUWO نسبت به دو ترکیب دیگر ناچیز بوده و تأثیر قابل ذکری بر نوارهای انرژی و خاصیت رسانایی ندارد.



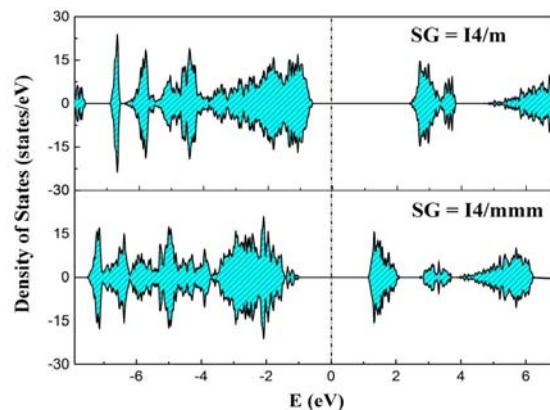
شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چگالی حالت‌های الکترونی کل پادفرومغناطیس SCWO در  $U = 6$  الکترون ولت با در نظر گرفتن چرخش هشت وجهی (گروه تقارنی  $I4/m$ ) و بدون در نظر گرفتن آن (گروه تقارنی  $I4/mmm$ ). منظور از SG در داخل شکل گروه تقارنی (Space Group) است. انرژی فرمی روی صفر تنظیم شده است و در هر مورد، نسبت به محور انرژی، چگالی حالت‌های الکترون‌ها با اسپین بالا (پایین) به سمت بالا (پایین) رسم شده است.

از AFMI و FM به NM در  $U = 6$  الکترون ولت سامانه یک گذار الکترونی از نیم‌فلز به فلز را تجربه می‌کند.

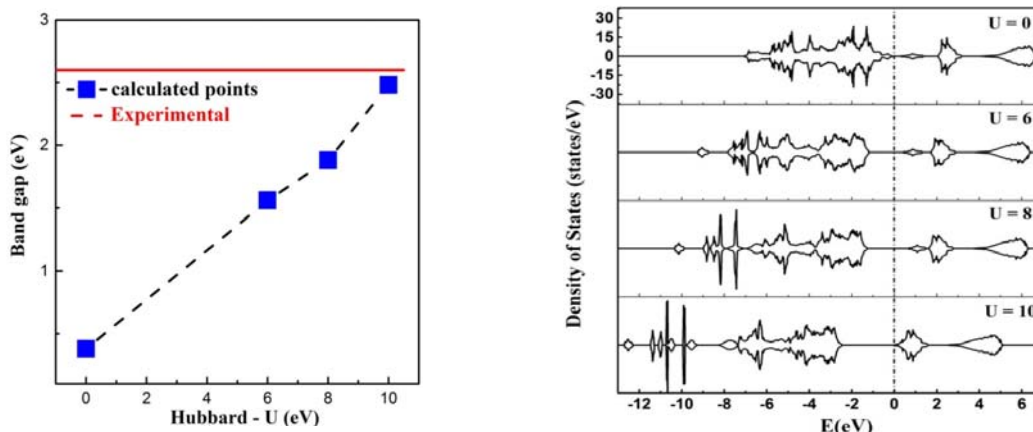
برای بررسی تأثیر چرخش هشت وجهی، چگالی حالت‌های الکترونی کلی SCWO در فاز AFMI با هر دو گروه فضایی  $I4/m$  و  $I4/mmm$  در شکل ۳ رسم شد. با حذف اثر چرخش، ترکیب SCWO در هر دو جهت اسپینی خاصیت فلزی بروز می‌دهد. با توجه به این که مطابق شکل ۴ چرخش هشت وجهی تأثیر کمی در هم‌پوشانی‌ها دارد، به نظر می‌رسد بتوان این رفتار را بیشتر به برهم‌کنش‌های مغناطیسی ابر تبادلی اتم‌های کبالت نسبت داد زیرا چرخش هشت وجهی و به دنبال آن کاهش زاویه پیوندی  $\langle Co - O - W \rangle$  نسبت به  $180^\circ$  درجه، باعث کاهش قدرت این برهم‌کنش می‌شود. در شکل ۲ شکافتگی اوربیتال‌های  $d$  ناشی از میدان بلوری هشت وجهی در SCWO دیده می‌شود. پر بودن کامل اوربیتال  $eg$  در اسپین بالا نشان می‌دهد که یون کبالت با بیشترین اسپین، یعنی به صورت  $t_{2g}^5 e_g^2$  در این ترکیب ظاهر می‌شود.



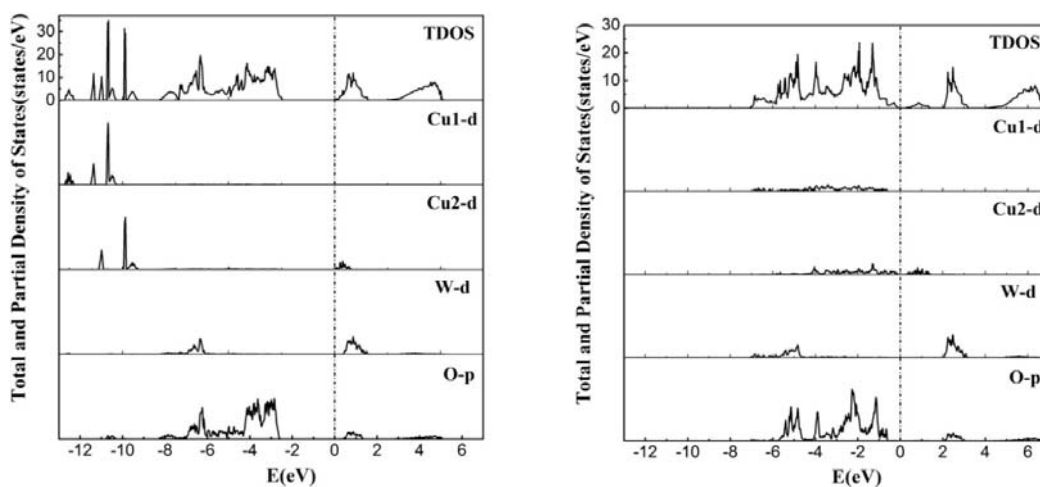
شکل ۴. چگالی حالت‌های الکترونی کلی (TDOS) و جزئی پادفرومغناطیس SCWO در  $U = 6$  الکترون ولت: الف) و ب) در جهت اسپین بالا به ترتیب، بدون و با در نظر گرفتن انحراف هشت‌وجهی، ج) و د) در جهت اسپین پایین به ترتیب، بدون و با در نظر گرفتن انحراف هشت‌وجهی. انرژی فرمی روی صفر تنظیم شده است.



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چگالی حالت‌های کل پادفرومغناطیس SNWO در  $U = 8$  eV با در نظر گرفتن چرخش هشت‌وجهی (گروه تقارنی  $I4/m$ ) و بدون در نظر گرفتن آن (گروه تقارنی  $I4/mmm$ ). منظور از SG در داخل شکل گروه تقارنی (Space Group) است. انرژی فرمی روی صفر تنظیم شده است و در هر مورد، نسبت به محور انرژی، چگالی حالت‌های الکترون‌ها با اسپین بالا (پایین) به سمت بالا (پایین) رسم شده است.



شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چگالی حالت‌های الکترونی پادفرمغناطیس SUWO در دو جهت اسپینی بالا (بالای محور انرژی) و پایین (پایین محور انرژی) برای مقادیر مختلف  $U$  (سمت راست) و نمودار تغییرات گاف نواری بر حسب مقدار  $U$  (سمت چپ). انرژی فرمی روی صفر تنظیم شده است.

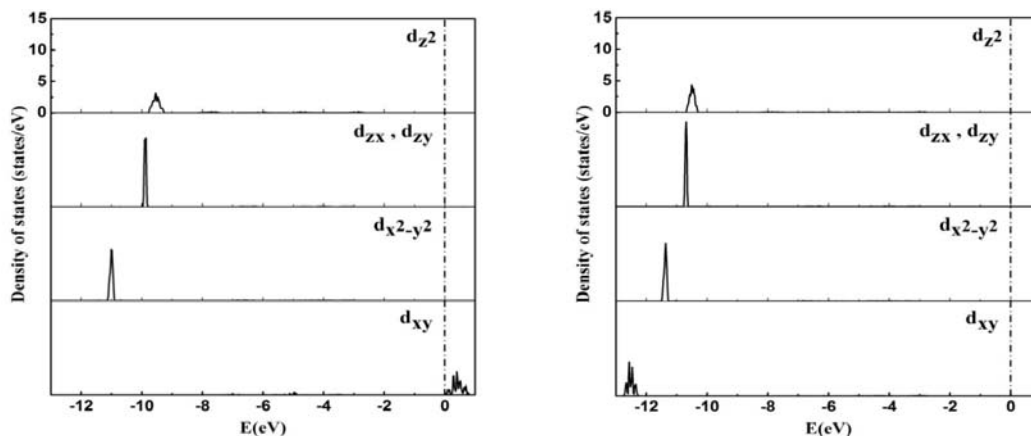


شکل ۷. چگالی حالت‌های کلی (TDOS) و جزئی الکترون‌های ترکیب SUWO در جهت اسپین بالا و در تقریب GGA (سمت راست) و با  $U = 10$  الکترون ولت (سمت چپ). انرژی فرمی روی صفر تنظیم شده است.

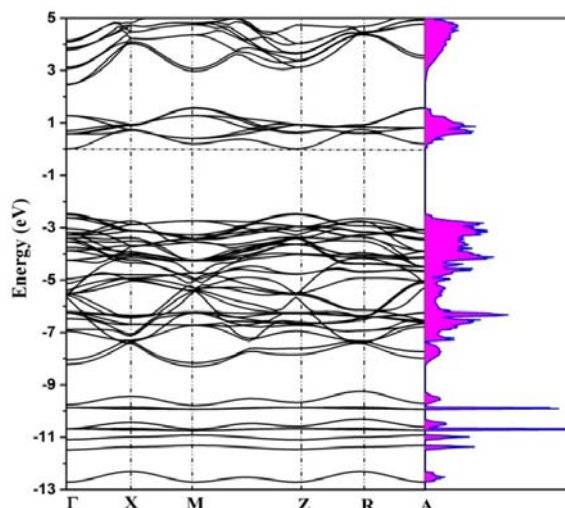
اوربیتال دیگر  $e_g$ ،  $d_{xy}$ ، در اسپین پایین خالی می‌ماند. دافعه بین الکترون  $d_{z^2}$  با الکترون‌های اکسیژن‌های در راستای  $z$  باعث کشیدگی هشت‌وجهی در این راستا می‌شود. در SCWO، تبهگنی بین اوربیتال‌های  $t_{2g}$  بوده و دو الکترون آخر با اسپین پایین بیشتر در زیراوربیتال‌های تبهگن  $d_{yz}$  و  $d_{xz}$  قرار دارند. در نتیجه این الکترون‌ها نسبت به الکترون‌های مس دافعه کمتری احساس کرده و کشیدگی یان-تلر در این ترکیب نسبت به SUWO کمتر خواهد بود.

در SCWO به دلیل تبهگنی اوربیتال‌های  $t_{2g}$  و در SUWO نیز به دلیل تبهگنی دو زیراوربیتال  $e_g$ ، انحراف یان-تلر به وجود می‌آید. میزان این انحراف در SUWO بزرگ‌تر از SCWO است؛ زیرا از یک طرف قدرت میدان بلوری هشت‌وجهی مس نسبت به میدان هشت‌وجهی کبالت بزرگ‌تر است و از طرف دیگر همان‌گونه که در شکل ۸ مشخص است، در SUWO الکترون آخر در اوربیتال  $d_{z^2}$  و در امتداد الکترون‌های اکسیژن‌های در راستای  $z$ ، قرار می‌گیرد و





شکل ۸. چگالی حالت‌های جزئی مربوط به اوربیتال d یون مس در پادفرومغناطیس SUWO در  $U = 10$  eV الکترون ولت در جهت اسپین بالا (سمت راست) و اسپین پایین (سمت چپ). انرژی فرمی روی صفر تنظیم شده است.



شکل ۹. (رنگی در نسخه الکترونیکی) ساختار نواری و چگالی حالت‌های کلی پروسکایت پادفرومغناطیس SUWO در  $U = 10$  eV الکترون ولت. انرژی فرمی روی صفر تنظیم شده است.

تشکیل می‌شود. بنابراین برهم‌کنش‌ها در صفحه  $xy$  نسبت به برهم‌کنش‌های در راستای  $z$  قوی‌تر است. اساساً نیز در سال ۲۰۱۴ پروسکایت SUWO را به عنوان یک ماده شبه دوبرعی مغناطیسی معرفی کرده که از برهم‌کنش‌های مغناطیسی قوی‌تری در صفحه  $ab$  نسبت به راستای  $z$  برخوردار است [۵]. به منظور تکمیل خواص الکترونی، ساختار نواری SUWO را برای فاز پادفرومغناطیس و در  $U = 10$  eV الکترون ولت در شکل ۹ رسم کردیم. در هر دو جهت اسپینی قله نوار ظرفیت و انتهای نوار رسانش هر دو در نقطه  $Z$  از منطقه اول بریلوئن

طبق نتایج ذکر شده در جدول ۱ پروسکایت SUWO برخلاف دو پروسکایت دیگر در دمای صفر کلین بین دو فاز فرومغناطیس و پادفرومغناطیس هم‌زیست است که این نتیجه با نتایج تجربی موجود مطابقت ندارد. البته تیم تحقیقاتی لیو برای این ترکیب فاز فرومغناطیس را پایدارتر از پادفرومغناطیس یافته‌اند [۲]. با توجه به پر بودن اوربیتال  $d_{z^2}$  یون مس (شکل ۸) برهم‌کنش ابر تبادلی در راستای  $z$  ضعیف و از طریق پیوند  $\pi$  است اما در صفحه  $ab$  این پیوندها از نوع سیگما و به وسیله اوربیتال‌های  $p_x$  و  $p_y$  اکسیژن

دو پارامتر شبکه روبه‌رو می‌شویم. خواص الکترونی ترکیب‌های مورد مطالعه ما بیشتر از خواص ساختاری با ایجاد برهم‌کنش‌های مغناطیسی دستخوش تغییرات می‌شود. با از بین رفتن نظم مغناطیسی در فاز تتراگونال ترکیب SCWO، یک گذار الکترونی از حالت نیم‌فلز به فلز و در دو ساختار تتراگونال SNWO و SUWO از عایق به فلز صورت می‌گیرد. به علاوه انحراف هشت‌وجهی و به عبارت دیگر تغییر گروه تقارنی از  $I4/m$  به  $I4/m$ ، با تحت تأثیر قرار دادن برهم‌کنش‌های مغناطیسی در SCWO، نوارهای انرژی را جابه‌جا کرده و باعث گذار از حالت فلزی به نیم‌فلزی می‌شود در حالی که در ترکیب SNWO و SUWO این جابه‌جایی نوارهای انرژی هیچ گذار الکترونی را به دنبال ندارد.

هستند و برخلاف دو ترکیب دیگر موجب تشکیل عایقی با یک گاف مستقیم شده‌اند. واسالا و همکاران نیز در سال ۲۰۱۲ وجود گاف مستقیم را برای این پروسکایت گزارش دادند [۸].

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این مقاله تأثیر ایجاد نظم مغناطیسی بر خواص ساختاری و الکترونی سه ترکیب از اکسیدهای فلزات واسطه و متعلق به خانواده بزرگ پروسکایت‌های دوگانه مورد مطالعه قرار گرفت. در گذار از فاز غیرمغناطیسی به فرومغناطیس و پادفرومغناطیس در SCWO و SNWO، پارامتر شبکه  $a$  و  $c$  به دلیل دافعه ناشی از الکترون‌های دارای اسپین هم جهت و پایداری بیشتر فاز پادفرومغناطیس، افزایش می‌یابند. ولی در SUWO به خاطر غلبه اثر یان-تلر بر برهم‌کنش‌های کولنی و مغناطیسی با کاهش هر

#### مراجع

1. W Choe, V K Pecharsky, A O Pecharsky, K A Gschneidner Jr., V G Young Jr, and G J Miller, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 4617.
2. Y P Liu, H R Fuh, and Y K Wang, *Comput. Mater. Sci.* **92** (2014) 63.
3. M Bonilla, D A Landínez Téllez, J Arbey Rodríguez, J Albino Aguiar, and J Roa-Rojas, *J. Magn. Magn. Mater.* **320** (2008) e397.
4. A Prasatkhetragarn, S Kaowphong, and R Yimnirun, *Appl. Phys. A* **107** (2012) 117.
5. S Vasala, H Saadaoui, E Morenzoni, O Chmaissem, T Sh Chan, J M Chen, Y Y Hsu, H Yamauchi, and M Karppinen, *Phys. Rev. B* **89** (2014) 134419.
6. E J Fresia, L Katz, and R Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 4783.
7. G Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27** (1965) 993.
8. S Vasala, J G Cheng, H Yamauchi, J B Goodenough, and M Karppinen, *Chem. Mater.* **24** (2012) 2764.
9. T S Hashemifar, A Mokhtari, and V Soleimani, *J. Supercond. Nov. Magn.* **30** (2016) 497.
۱۰. ط س هاشمی فر، و ع مختاری، مجله پژوهش سامانه‌های بس‌ذره‌ای، ویژه نامه کنفرانس سامانه‌های بس‌ذره‌ای (کپه‌ای و نانومقیاس) (۱۳۹۴) ۷۵.
11. P Giannozzi *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter.* **21** (2009) 395502.
۱۲. ع فقیهی، و س جلالی اسدآبادی، مجله پژوهش فیزیک
12. A R Faghihi and S Jalali Asadabadi, *Iran. J. Phys. Res.* **8**, 3 (2008) 143.
13. M E Arroyo-de Dompablo, A Morales-García, and M Taravillo, *J. Chem. Phys.* **135** (2011) 54503.
14. S Blundell, "Magnetism in Condensed Matter", Oxford University press, New York (2001).
15. S Vasala and M Karppinen, *Prog. Solid State Chem.* **4** (2015) 1.
16. M Gatahki, J M Igartua, and E Hernández-Bocanegra, *J. Phys. Condens. Matter.* **15** (2003) 6199.
17. T K Mandal and J Gopalakrishnan, *Chem. Mater.* **17** (2005) 2310.
18. M W Lufaso, W R Gemmill, S J Mugavero, Y Lee, T Vogt, and H C zur Loye, *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 3556.
19. H C Walker, O Mustonen, S Vasala, D J Voneshen, M D Le, D T Adroja, and M Karppinen, *Phys. Rev. B* **94** (2016) 064411.
20. C A López, M C Viola, J C Pedregosa, R E Carbonio, R D Sánchez, and M T Fernández-Díaz, *J. Solid State Chem.* **181** (2008) 3095.
21. M C Viola, M J Martínez-Lope, J A Alonso, J L Martínez, J M De Paoli, S Pagola, J C Pedregosa, M T Fernández-Díaz, and R E Carbonio, *Chem. Mater.* **15** (2003) 1655.