

شبیه‌سازی خواص فیزیکی ترکیب پروسکایت ($X=0$ و 0.5 و 1) $BaMn_xMo_{1-x}O_3$ با استفاده از نظریه تابعی چگالی و تصحیح هابارد

ریحانه ابراهیمی جابری و علی مختاری

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد

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

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۳/۲۵؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۹/۰۵)

چکیده

در این مقاله خواص فیزیکی ترکیب پروسکایت ($x=0$ و 0.5 و 1) $BaMn_xMo_{1-x}O_3$ را با نظریه تابعی چگالی و مدل هابارد توسط بسته محاسباتی اسپرسو شبیه‌سازی کرده‌ایم. برای محاسبه انرژی تبادلی-همبستگی در دسته معادلات کوهن-شم، از تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA)، استفاده شده است. همچنین از آنجایی که نتایج کارهای محاسباتی انجام شده بیانگر نقش مهم پارامتر هابارد (U) در تعیین خواص الکترونی است، محاسبات خود را با به کارگیری تقریب LDA+U به جای تقریب GGA تکرار نمودیم. با هر دو رهیافت GGA و LDA+U فاز مکعبی مغناطیسی ترکیب مورد نظر را مورد مطالعه قرار دادیم. سپس رفتار پارامتر شبکه، انرژی همدوسی، مغناطش کل و مدول حجمی ترکیب مورد نظر را نسبت به ضرایب x مورد بررسی قرار دادیم. پس از آن با برازش نتایج توسط منحنی درجه دوم، دلایل انحراف از قانون ویگارد برای هر یک از ضرایب‌های مورد نظر را بررسی کرده‌ایم.

واژه‌های کلیدی: پروسکایت، نظریه تابعی چگالی، مدل هابارد، قانون ویگارد

۱. مقدمه

نوع یونی (در بیشتر موارد اکسیژن) می‌باشد [۲]. این مواد دارای تنوع بسیار زیادی در زمینه‌های خواص مغناطیسی، الکتریکی و غیره بوده و بر حسب عناصر تشکیل دهنده‌شان، می‌توانند در حالت‌های فرومغناطیس، آنتی‌فرومغناطیس، دیامغناطیس و ... ظاهر شوند. در سامانه پروسکایت‌های اکسیدی که یک دسته بسیار مهم از پروسکایت‌ها هستند، اکسیژن به عنوان آنیون قرار می‌گیرد. گذار فاز در سامانه پروسکایت‌های اکسیدی به آسانی

با کشف خاصیت ابررسانایی ترکیب پروسکایت $MgCNi_3$ در سال ۲۰۰۱ [۱]، کارهای تجربی و نظری زیادی روی خانواده ترکیبات پروسکایت انجام شده است. فرمول کلی مواد پروسکایت ABX_3 می‌باشد که A و B به ترتیب نماینده کاتیون‌های فلزات قلیایی (کلسیم، استرانسیم، باریم و ...) و فلزات عناصر واسطه (آهن، تیتانیوم، نیکل و ...) و X نماینده هر

$BaMn_{0.5}Mo_{0.5}O_3$ را نشان می‌دهد.

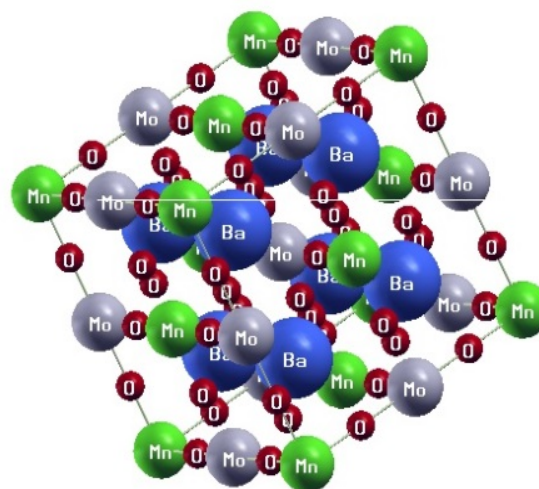
۲. روش کار

کلیه محاسبات مربوط به ترکیب مورد بررسی با استفاده از بسته محاسباتی اسپرسو انجام شده است. این برنامه محاسباتی بر مبنای نظریه تابعی چگالی استوار است و در آن از تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA)، برای محاسبه بخش تبادل همبستگی انرژی کل استفاده شده است. محاسبات صورت گرفته روی فاز مکعبی مغناطیسی ترکیب پروسکایت $BaMn_xMo_{1-x}O_3$ انجام شده است. برای سامانه مکعبی ترکیب مورد بحث به ازای مقادیر مختلف x ، تعداد نقاط بهینه k در فضای وارون $6 \times 6 \times 6$ انتخاب شد. همچنین با در نظر گرفتن دقت همگرایی 10^{-6} (eV) در محاسبات خودسازگار، انرژی قطع تابع موج پس از بهینه‌سازی 60° ریدبرگ به دست آمد و انرژی قطع چگالی نیز شش برابر آن انتخاب شد. شبه پتانسیل‌های فوق هموار را برای اتم‌های مختلف به کار گرفتیم که در آنها پیکربندی الکترون‌های ظرفیت اتم‌ها به صورت: $Ba:6s^2$ ، $Mn:3d^5 4s^2$ ، $Mo:4d^5 5s^2$ و $O:2s^2 2p^4$ انتخاب شده است.

سپس از آنجایی که در ترکیب پروسکایت مورد بررسی الکترون‌های اوربیتال d ، وجود دارد و روش AGG برای توضیح رفتار این الکترون‌ها مناسب نیست، محاسبات خود را با کمک تقریب تصحیحی LDA+U، با در نظر گرفتن $U=4$ (eV) [۵]، نیز تکرار نمودیم.

۳. نتایج و بحث

ابتدا با کمک معادله حالت مورناگون [۶] در هر دو تقریب GGA و LDA+U، مدول حجمی و پارامتر تعادلی شبکه در فشار صفر را به دست آوردیم که مقادیر آنها در جدول ۱، قابل مشاهده است. سپس با استفاده از مقادیر انرژی به ازای واحد مولکول برای x های مختلف و مقادیر انرژی اتم‌های منزوی Ba، Mn، Mo و O، انرژی همدوسی را محاسبه نمودیم (جدول ۱). برای محاسبه انرژی اتم‌های منزوی از ابر یاخته‌های بزرگ



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) فاز مکعبی ترکیب $BaMn_{0.5}Mo_{0.5}O_3$

انجام می‌شود و همین امر سبب جذب علاقه بسیاری از دانشمندان و محققان به مطالعه آنها شده است. این ترکیبات به دلیل دارا بودن خواص الکتریکی و فری الکتریکی متفاوت، کاربرد گسترده‌ای نیز در ساخت وسایل الکترونیکی پیدا کرده‌اند [۳]. علاوه بر جایگاه پروسکایت‌ها در زمینه علوم نظری، مواد دارای این ساختار توانسته‌اند توجه بسیار زیادی را در زمینه‌های تجربی به خود جلب کنند. به طور مثال دو ترکیب پروسکایت $BaSnO_3$ و $SrSnO_3$ به دلیل حساسیت بالا نسبت به رطوبت، در حسگرهای رطوبتی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴]. همچنین پروسکایت‌هایی همانند $BaMnO_3$ و $SrMnO_3$ را می‌توان به عنوان کاتالیزور در صنعت مورد استفاده قرار داد [۴]. با این کار می‌توان اکسیدهای نیترویدی که عمدتاً ناشی از سوختن انرژی در کارخانه‌های صنعتی بوده و برای انسان و محیط زیست بسیار مضر می‌باشند را از میان برد.

در کار حاضر ما به بررسی خواص فیزیکی ترکیب $BaMn_xMo_{1-x}O_3$ (با استفاده از برنامه محاسباتی PWSCF پرداخته‌ایم. برای تعیین مکان اولیه اتم‌ها در فاز مکعبی، از اطلاعات ترکیبات مشابه موجود در کتاب وایکوف [۵] بهره گرفته‌ایم. شکل ۱ ساختار مکعبی ترکیب

جدول ۱. کمیت‌های محاسبه شده در مقایسه با کار دیگران.

BaMoO _۶	BaMn _{۰.۵} Mo _{۰.۵} O _۶	BaMnO _۳	تقریب	کمیت‌های مورد بررسی
۷,۶۶۹	۷,۶۵۱	۷,۳۷۹	GGA	پارامتر تعادلی شبکه (a.u.)
۷,۶۳۵ [۱۰]	۷,۷۳۰ [۸]	۷,۳۶۳ [۷]	GGA	
-	۷,۷۱۸ [۹]	۷,۳۷۰ [۴]	GGA	
۷,۷۲۰	۷,۸۰۳	۷,۵۳۹	LDA+U	مدول حجمی (Mbar)
۱,۷۲۸	۰,۶۵۱	۱,۳۹۶	GGA	
۱,۳۱۸	۱,۱۶۶	۰,۹۷۵	LDA+U	
-۲,۵۳۵	-۲,۲۲۲	-۲,۲۸۴	GGA	انرژی هم‌دوسی (Ryd)
-۲,۲۳۴	-۲,۴۳۶	-۲,۰۸۱	LDA+U	
۰,۰۱۱	۱,۹۱۲	۲,۹۹۲	GGA	
-	۱,۴۵۰ [۱۲]	۳,۰ [۱۱ و ۴]	GGA	مغناطش (μB)
۱,۹۸۲	۲,۴۹۴	۲,۹۸۹	LDA+U	

$$Q(x) = xQ_{AB} + (1-x)Q_{AC} - bx(1-x) \quad (۳)$$

که در آن b (پارامتر خم شدگی) معرف میزان انحراف از قانون ویگارد است. در کار حاضر این دو رابطه را برای ترکیب پروسکایت $BaMn_xMo_{1-x}O_6$ به ازای x های ۰ و ۰.۵ و ۱ به کار گرفته‌ایم و کمیت‌هایی همچون پارامتر شبکه (شکل ۲ و ۳)، انرژی هم‌دوسی (شکل ۴ و ۵)، مغناطش کل (شکل ۶ و ۷) و مدول حجمی (شکل ۸ و ۹) را با هر دو رهیافت GGA و LDA+U مورد بررسی قرار داده‌ایم. به‌طور کلی می‌توان گفت در همه موارد انحراف از قانون ویگارد مشاهده شده است. در ادامه رفتار هر یک از این پارامترها را به‌طور جداگانه مورد بررسی قرار می‌دهیم.

با توجه به منحنی رفتار پارامتر شبکه با تغییر x ، مقدار پارامتر خم‌شدگی برای این کمیت در دو تقریب GGA و LDA+U به ترتیب -0.508 و -0.696 به دست آمد. علامت منفی نشانگر خم‌شدگی به سمت بالا نسبت به قانون ویگارد است. یکی از علت‌های مهم انحراف پارامتر شبکه از حالت خطی، اختلاف بین شعاع اتمی اتم‌های (۱,۲۶Å) Mn و (۱,۴۰ Å) Mo است. نتایج حاصل از تقریب GGA نشان می‌دهد که پارامتر شبکه نقطه وسط به پارامتر شبکه ترکیب $BaMoO_6$ نزدیک‌تر است و در واقع با جایگزین کردن اتم‌های

حاوی یک اتم با اندازه‌های بهینه شده ۲۳، ۲۰، ۲۱ و ۱۹ واحد اتمی به ترتیب برای Ba، Mn، Mo و O استفاده کرده‌ایم.

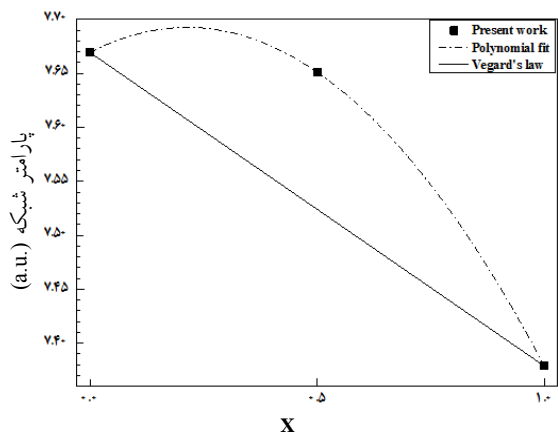
$$E_{coh} = E_{Ba_2MnMoO_6} - 2E_{Ba} - E_{Mn} - E_{Mo} - 6E_{O} \quad (۱)$$

این کمیت بیانگر انرژی لازم برای تفکیک یک ساختار به اتم‌های منزوی می‌باشد و هر چه مقدار عددی آن بزرگ‌تر باشد، ترکیب مورد نظر استحکام بیشتری دارد. همچنین با کمک منحنی چگالی حالت‌ها مقدار مغناطش کل ترکیب مورد بررسی به ازای واحد مولکول را محاسبه نمودیم که مقادیر آن نیز در جدول ۱ قابل مشاهده است.

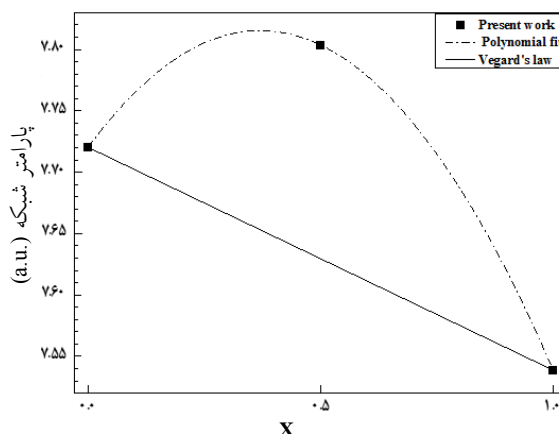
طبق قانون ویگارد [۱۳] وقتی دو ترکیب AB و AC را با هم مخلوط می‌کنیم و ترکیب سه تایی AB_xC_{1-x} را به صورت آلیاژی می‌سازیم، انتظار اولیه این است که رفتار هر یک از کمیت‌های فیزیکی نسبت به تغییرات x به صورت خطی تغییر کند.

$$Q(x) = xQ_{AB} + (1-x)Q_{AC} \quad (۲)$$

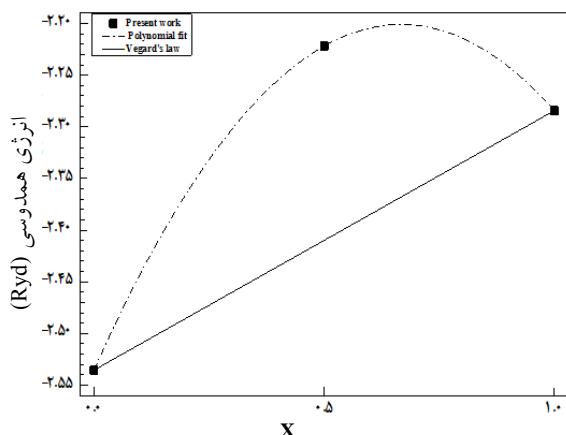
که در این رابطه Q می‌تواند هر یک از کمیت‌های پارامتر شبکه، مدول حجمی، گاف انرژی، مغناطش و ... باشد. در اکثر موارد این رابطه خطی ساده جوابگوی رفتار این کمیت‌ها بر حسب x نیست و معمولاً نتایج را بر حسب x با یک منحنی درجه دوم به صورت زیر برازش می‌کنند.



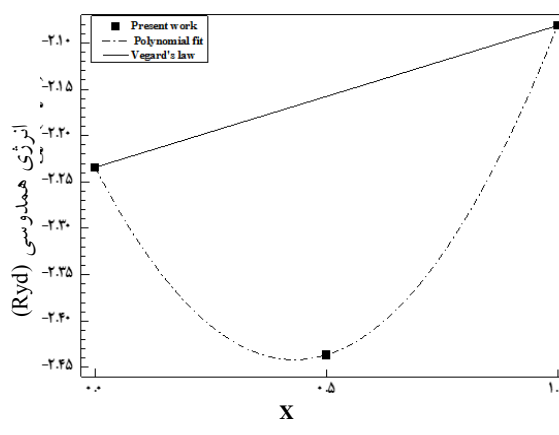
شکل ۳. رفتار پارامتر شبکه با تغییر x در تقریب LDA+U.



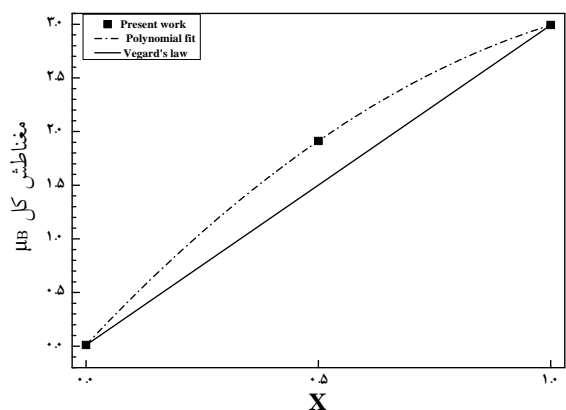
شکل ۴. رفتار پارامتر شبکه با تغییر x در تقریب GGA.



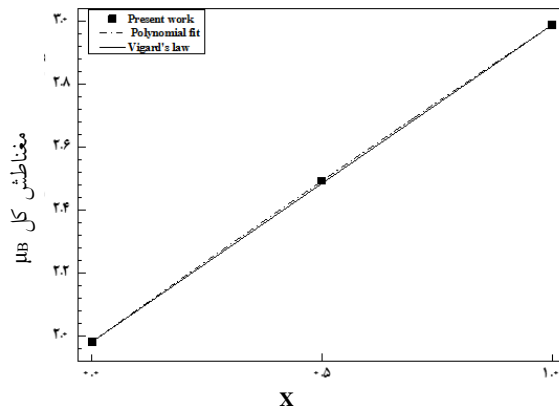
شکل ۵. رفتار انرژی همدموسی با تغییر x در تقریب LDA+U.



شکل ۶. رفتار انرژی همدموسی با تغییر x در تقریب GGA.



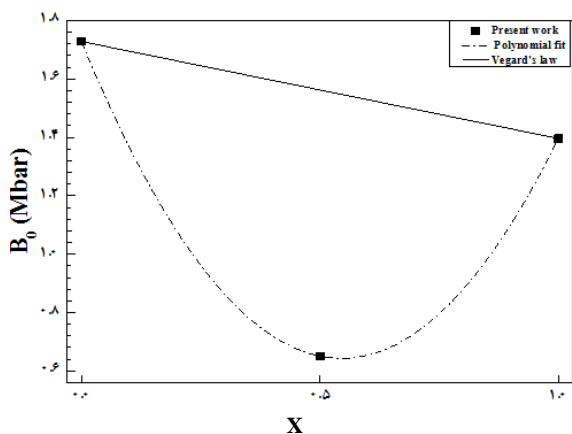
شکل ۷. رفتار مغناطش کل با تغییر x در تقریب LDA+U.



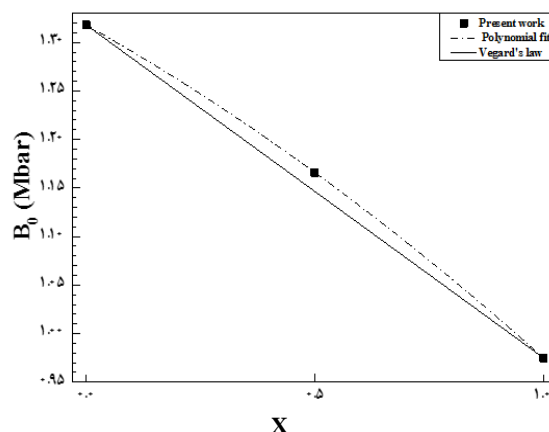
شکل ۸. رفتار مغناطش کل با تغییر x در تقریب GGA.

نتایج الکترونی را بهبود می‌بخشد و گاه نتایج ساختاری با خطای بیشتری نسبت به تجربه با این تقریب پیش‌بینی می‌شود [۱۴]. در کار حاضر نیز به نظر می‌رسد که رفتار حاصله از

بزرگ Mo با اتم‌های کوچک‌تر Mn پارامتر شبکه تغییر محسوسی نمی‌کند، که دلیل این رفتار نیز به خاطر اختلاف شعاع اتمی اتم‌های Mn و Mo است. معمولاً تقریب LDA+U



شکل ۹. رفتار مدول حجمی با تغییر x در تقریب LDA+U.



شکل ۸. رفتار مدول حجمی با تغییر x در تقریب GGA.

پیوندها و پارامتر شبکه از حالت خطی به سمت بالا تغییر پیدا کند و نتیجه آن پیوندهای ضعیف‌تر و سختی کمتر خواهد شد. رفتار این کمیت سازگار با کمیت‌های قبلی می‌باشد. برای این کمیت پارامتر خم شدگی برابر با $3/644$ و $0/078$ - به ترتیب برای تقریب‌های GGA و LDA+U به دست آمده است.

۴. نتیجه‌گیری

برای سامانه مکعبی مغناطیسی ترکیب $BaMn_xMo_{1-x}O_6$ به ازای مقادیر $x=0$ و 0.5 و 1 با کمک معادله حالت مورناگون در هر دو تقریب GGA و LDA+U، مدول حجمی، انرژی حالت پایه به ازای واحد مولکول و پارامتر تعادلی شبکه در فشار صفر را به دست آوردیم. سپس با استفاده از مقادیر انرژی کل و انرژی مربوط به اتم‌های منزوی، انرژی همدوسی برای این ترکیب محاسبه شده است. لازم به ذکر است که پارامترهای بهینه اولیه برای انجام محاسبات مربوط به اتم‌های منزوی نیز طوری انتخاب شده است که انرژی‌ها با دقت یکسان محاسبه شوند. همچنین مقادیر مغناطش کل را نیز با کمک منحنی چگالی حالت‌ها محاسبه نمودیم و مقادیر عددی آن را گزارش کردیم. سپس رفتار پارامتر شبکه، انرژی همدوسی، مغناطش کل و مدول حجمی ترکیب مورد بررسی را به ازای مقادیر مختلف x مورد بررسی قرار دادیم. مقایسه نتایج به دست آمده با قانون ویگارد بیان‌گر انحراف از این قانون در همه موارد مورد بررسی

تقریب GGA نسبت به LDA+U برای پارامتر شبکه منطقی‌تر باشد. در مورد انرژی همدوسی، مقدار پارامتر خم شدگی در دو تقریب GGA و LDA+U به ترتیب برابر با $-0/752$ و $1/115$ محاسبه شده است. با توجه به این که ویژه مقادیرهای انرژی در تقریب LDA+U (به خصوص برای اوربیتال‌های d و f) نسبت به تقریب GGA بهتر به دست می‌آید، می‌توان استدلال کرد که نتیجه تقریب LDA+U نسبت به GGA در خصوص انرژی همدوسی منطقی‌تر باشد. به بیان دیگر وقتی پارامتر شبکه، خم شدگی به سمت بالا دارد یعنی طول پیوند متوسط بیشتر شده است و بنابراین با انرژی کمتری می‌توان اتم‌های این ترکیب را از هم تفکیک کرد.

در ترکیب‌های سه‌تایی و چهارتایی مورد بحث، مغناطش کل بیشتر ناشی از وجود اتم‌های Mn می‌باشد، به همین دلیل جایگزینی اتم‌های Mn به جای اتم‌های Mo تغییرات زیادی در مغناطش کل ایجاد می‌کند. در مطالعات صورت گرفته مقدار پارامتر b برای این ترکیب در تقریب‌های GGA و LDA+U به ترتیب $-1/644$ و $-0/33$ برآورد شده است. با توجه به این که مغناطش ناشی از الکترون‌های d است می‌توان نتیجه‌گیری کرد که رفتار این پارامتر با تقریب LDA+U بهتر پیش‌بینی می‌شود. در خصوص مدول حجمی مشابه با پارامتر شبکه می‌توان استدلال کرد که نتایج تقریب GGA بیشتر مورد تأیید می‌باشد و وقتی دو ترکیب را با هم مخلوط می‌کنیم انتظار می‌رود که طول

فیزیک دانشگاه شهرکرد می‌باشد و نویسندگان از این دانشگاه به سبب حمایت‌های مالی در راستای تحقیقات صورت گرفته، نهایت تشکر و سپاسگزاری را دارند.

است که می‌توان آن را به اختلاف حدود ۱۰ درصدی شعاع اتمی اتم‌های Mn و Mo نسبت داد.

قدردانی

کار حاضر نتایج مستخرج از پایان‌نامه کارشناسی ارشد گروه

مراجع

1. T He, Q Huang, A P Romirez, Y Wang, K A Regan, N Rogado, M A Hayward, M K Hass, J S Slusky, K Inumara, H W Zandbergen, N P Ong, and R J Cava, *Nat. Phys.* **411** (2001) 54.
2. S G Javed, As Khan, A Majid, A M Mirza, and J Bashir, *Comp. Mater. Sci.* **39** (2007) 627.
3. N Hamdad and B Bouhafs, *Physica B* **405** (2010) 4595.
4. G Gokoglu and H Yildirim, *Comp. Mater. Sci.* **50** (2011) 1212.
5. R W G Wyckoff, "Crystal Structure" 2nd edn., Interscience Publisher: John Wiley & Sons, New York (1986).
6. V G Tyuterer and N Vast, *Comp. Mater. Sci.* **38** (2006) 350.
7. N Li, K I Yao, G Y Gao, L Zhu, and Y Y Wu, *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 12.
8. M J Martinez-Lope, J A Alonso, and M T Casias, *Z Naturforsch. B* **58** (2003) 571
9. A K Azad, S G Eriksson, S A Ivanov, R. Mathieu, P Svedlindh, J Eriksen, and H Rundlof, *J. Alloy. Compd.* **364** (2004) 77.
10. R L Moreira and A Dias, *J. Phys. Chem. Solids* **68** (2007) 1617.
11. N Li, K L Yao, Z Y Sun, L Zhu, and G Y Gao, *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 21.
12. S Lv, X Liu, H Li, Z Wu, and J Meng, *Comp. Mater. Sci.* **49** (2010) 266.
13. A R Denton and N W Ashcroft, *Phys. Rev. A* **43** (1991) 3161.
14. V I Anisimov, J Zaanen, and O K Anderson, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 943.