

محاسبه‌ی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی پروسکایت مضاعف

FP-LAPW در دو فاز با استفاده از روش Sr_2NiWO_6

نوع مقاله: علمی پژوهشی

حمدالله صالحی*، راضیه میرسالاری، پیمان امیری

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

salehi_h@scu.ac.ir*

چکیده:

در این مقاله ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و اپتیکی پروسکایت مضاعف Sr_2NiWO_6 در دو فاز ساختاری تتراگونال و مکعبی مورد مطالعه قرار گرفته است. محاسبات با استفاده از روش امواج تخت تقویت شده‌ی خطی با پتانسیل کامل در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی با استفاده از تقریب GGA و اعمال پارامتر هابارد با کد محاسباتی Wien2k انجام شد. در این تحقیق خواص ساختاری ترکیب مورد نظر از جمله ثابت شبکه، مدول حجمی و مشتق آن محاسبه شده است. بررسی ساختار نواری وجود شکافی به اندازه‌ی ۲/۸۰ eV الکترون ولت را برای فاز تتراگونال و ۲/۷۶ eV الکترون ولت برای فاز مکعبی را نشان می‌دهد که با شکاف اپتیکی آن همخوانی دارد. همچنین ضریب شکست آن برابر ۲/۲ به دست آمد، که تطابق خوبی با نتایج تجربی دارد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۷ خرداد ۱۳۹۹

پذیرش: ۱۳ تیر ۱۴۰۰

صفحه ۶۴ تا صفحه ۸۰

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۳۰۰۳-۲۷۸۳

کلیدواژه:

پروسکایت مضاعف، نظریه‌ی

تابعی چگالی، مدول حجمی،

ساختار نواری.

20.1001.1.23222352.1400.10.2.8.5

کد DOR:

پروسکایت‌ها به دلیل داشتن ویژگی‌های فیزیکی وسیع، جذابیت‌های زیادی در بلورشناسی ایجاد کردند. اغلب یون های فلزی و تعداد قابل توجهی از آنیون‌های جدول تناوبی در ساختار پروسکایت جای می‌گیرند. اکسیدهای پروسکایت

نام ساختار پروسکایت بعد از کشف ماده‌ی معدنی کلسیم تیتانات با فرمول شیمیایی CaTiO_3 نام‌گذاری شد.

۱- مقدمه



با فرمول شیمیایی ABO_3 دارای ترکیبات متنوعی هستند که خصوصیت‌های ساختاری، الکترونی و مغناطیسی جالبی دارند. اگر مکان B توسط دو کاتیون مختلف B و B' اشغال شود پروسکایت مضاعف با فرمول شیمیایی $A_2BB'O_6$ تشکیل می‌شود. پروسکایت‌های مضاعف دارای فرمول شیمیایی $A_2BB'O_6$ هستند که عناصر زیادی می‌توانند در مکان B و B' قرار بگیرند [۱]. در ساختارهای پروسکایت مضاعف فلزات قلیایی (A) و فلزات واسطه (B و B') می‌توانند به روش‌های مختلفی با هم ترکیب و به مواد فرومغناطیس، پادفرومغناطیس، نیم‌فلز و ابررسانا تبدیل شوند. باتوجه به نوع ساختار مشترک این ترکیبات، سازگاری شبکه در سرتاسر ساختار پروسکایت‌های مضاعف قابل مشاهده است. ویژگی‌های پروسکایت‌های مضاعف عمده‌تاً توسط مکان B و B' به دست می‌آید [۲]. این ترکیبات دارای خواص فیزیکی متنوع و انعطاف‌پذیری شیمیایی بالایی هستند. در طول دهه‌های گذشته مشخص شد با تغییر تعداد الکترون‌های d کاتیون B یا تغییر در اندازه‌ی کاتیون‌ها خواص ساختاری و مغناطیسی پروسکایت‌های مضاعف $A_2BB'O_6$ تغییر می‌کند [۳].

تعدادی از پروسکایت‌های مضاعف $A_2BB'O_6$ عایق هستند که این ترکیبات به عنوان مواد دی‌الکتریک استفاده می‌شوند. به عنوان مثال در دی‌الکتریک‌های ماکروویو که در ارتباطات کاربرد دارند. ترکیبات عایق پروسکایت‌های مضاعف می‌توانند دی‌الکتریک‌های خوبی باشند و ثابت شده پروسکایت‌های مضاعف دارای ثابت دی‌الکتریک بالا هستند. هم چنین ترکیبات نیم‌رسانایی با شکاف انرژی کوچک در پروسکایت‌های مضاعف وجود دارند که می‌توانند

به عنوان الکتروود سلول‌های سوختی مفید باشند. پروسکایت‌های مضاعف دارای خواص مغناطیسی جالبی هستند و اکثر آن‌ها با ساختار پادفرومغناطیس گزارش شده‌اند. تعداد بسیار کمی از این ترکیبات فرومغناطیس هستند، حدود ۳۰ عضو فرومغناطیس در این ترکیبات شناسایی شده است با این حال در پروسکایت‌های مضاعف با دو مکان مختلف B و B' ابرتبادل فرومغناطیسی بین کاتیون‌های همسایه اتفاق می‌افتد. همچنین ۳۰ ترکیب با چینش فری مغناطیس در این پروسکایت‌ها کشف شده که بسیاری از آن‌ها نیم‌فلز هستند [۳].

مطالعه‌ی اکسیدهای فلزات واسطه با ساختار پروسکایت مضاعف در سال ۱۹۵۰ شروع و بسیاری از آن‌ها در اواخر دهه‌ی ۱۹۵۰ تا اواسط دهه‌ی ۱۹۷۰ مورد مطالعه قرار گرفتند، اما به دلیل ویژگی‌های مغناطیسی این ترکیبات در دمای اتاق در اواخر دهه‌ی ۱۹۹۰ دوباره مورد توجه پژوهشگران قرار گرفت.

اولین مطالعات تجربی روی این خانواده در سال ۱۹۵۹ توسط فری و همکاران انجام شد [۴]. Sr_2NiWO_6 عضوی از خانواده‌ی بزرگ پروسکایت‌های مضاعف است که در دسته‌ی عایق‌های پادفرومغناطیس جای می‌گیرد. این ترکیب در دمای اتاق دارای ساختار تتراگونال [۵]، اما در دماهای بالا دارای گذار فاز است و مشخص شده است که ترکیب‌های Sr_2MgWO_6 و Sr_2NiWO_6 در دماهای بالا (۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) از ساختار تتراگونال به ساختار مکعبی تغییر شکل می‌دهند [۶]. فاز مکعبی این ترکیب در سال ۲۰۰۵ توسط ژائو و همکاران شرح داده شد [۷]. در سال



۲- روش انجام محاسبات

محاسبات با استفاده از نظریه ی تابعی چگالی (DFT)^۴ و روش امواج تخت تقویت شده ی خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW)^۵ و با استفاده از کد محاسباتی Wien2k [۱۰]، انجام شده است. پارامتر همگرایی $RK_{max}=7$ در نظر گرفته شده است، این پارامتر اندازه ی اتم های پایه را در محاسبات کنترل می کند و تعداد نقاط فضای k برای انتگرال گیری در منطقه ی اول بریلوئن ۵۰۰ نقطه در نظر گرفته شد. برای جداسازی الکترون های ظرفیت از مغزه، انرژی جدایی بین الکترون های ظرفیت و مغزه ۶- ریدبرگ در نظر گرفته شده است. پس از بررسی ساختار بلور، شعاع کره ی مافین-تین برای عناصر Sr، Ni، و W برابر با ۲/۴۰، ۱/۹۰، و ۱/۷۰ آنگستروم در نظر گرفته شد. هم چنین با تعیین مبنای همگرایی ۰/۰۰۰۱ ریدبرگ برای انرژی، بعد از ۱۵ چرخه همگرایی مورد نظر به دست آمد. در این محاسبات مقدار ثابت شبکه برای فاز تتراگونال برابر $a=b=5/63$ و $c=7/93$ ، و برای فاز مکعبی $a=b=c=7/89$ آنگستروم استفاده شده است. در این ترکیب به دلیل وجود الکترون های جایگزیده f و d ، و وجود برهم کنش قوی، نیروی کولنی بین این الکترون ها توسط تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) به خوبی توصیف نمی شود. پس باید جمله ی جایگزیدگی هابارد^۶ (ایده ی اصلی این روش به این صورت است که الکترون ها را به دو زیرگروه تقسیم می کنند. یک زیرگروه الکترون های جایگزیده ی d و f که اندرکنش

۲۰۰۶ تیان^۱ و همکاران ساختار و مشخصات پروسکایت های مضاعف Sr_2NiWO_6 و Sr_2CoWO_6 را به روش سل-ژل بررسی کردند و موفق شدند با استفاده از این روش هر دو ترکیب را تهیه و ساختار بلوری و خواص مغناطیسی شان را بررسی کنند. آن ها دمای نیل را برای این ترکیبات به دست آوردند. علاوه بر این گشاور مغناطیسی اسپینی مؤثر Sr_2NiWO_6 را ۲/۸۷ به دست آوردند که تقریباً برابر با اسپین Ni^{2+} ، ۲/۸۲ است که نشان دهنده ی عدم وجود گشاور در W است. نتایج کار آن ها نشان داد گشاور مغناطیسی در پروسکایت های مضاعف از واکنش بین یون های Ni و Co با W انجام می شود [۸]. هم چنین در سال ۲۰۱۰ و ۲۰۱۲ منون^۲ و همکاران با استفاده از اسپکتروسکوپی رامان در دمای بالا گذارهای فاز پروسکایت های مضاعف از جمله Sr_2NiWO_6 بررسی و یک انتقال فاز برای Sr_2NiWO_6 (از $m/14$ به $Fm3m$ در دمای حدود ۳۰۰ درجه ی سانتیگراد) پیدا کردند [۶]. در سال ۲۰۱۴ بلام^۳ و همکاران افزایش شار و مشخصات Sr_2NiWO_6 را به صورت تجربی مورد بررسی قرار دادند و توانستند تک بلور این ترکیب را بسازند هم چنین خواص ساختاری، مغناطیسی و ترمودینامیکی آن را بررسی کنند [۹] و ثابت کرد که این ترکیب در دمای ۵۴ کلون به صورت پادفرم مغناطیس رفتار می کند. در این مقاله خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی ترکیب Sr_2NiWO_6 در دو فاز تتراگونال و مکعبی در فاز مغناطیسی پایدار پادفرم مغناطیس محاسبه شده است.

^۴Density Functional Theory

^۵Full Potential Linear Augmented plane wave

^۶Hubbard

^۱S. Z. Tian

^۲B. Manoun

^۳C.G.F. Blum



کولنی d-d یا f-f برای آن‌ها از طریق یک هامیلتونی مدل وارد می‌شود و زیرگروه دیگر الکترون‌های غیرجایگزیده‌ی s و p هستند که با استفاده از پتانسیل تک‌ذره‌ای مستقل از اربیتال توصیف می‌شوند. در این روش، اندرکنش کولنی استتار شده، (جایگزیده) عامل قطبش اسپینی و قطبش اربیتالی است. به تقریب شیب تعمیم‌یافته اضافه شود. به این صورت که الکترون‌های جایگزیده‌ی d و f به وسیله‌ی جمله‌ی هابارد و الکترون‌های غیرجایگزیده‌ی s و p با استفاده از تقریب شیب تعمیم‌یافته محاسبه می‌شوند.

در این کار مقادیر مختلف پارامتر هابارد برای ترکیب محاسبه و با مقایسه‌ی مقادیر مختلف شکاف انرژی^۱ با مقدار تجربی، مقدار $U=6$ الکترون را برای هر دو فاز ساختاری انتخاب شد. با توجه به این که ترکیب عایق پادفرومغناطیس است، و همچنین با مقایسه‌ی انرژی در دو فاز مغناطیسی فرومغناطیس و پادفرومغناطیس، فاز پایدار پادفرومغناطیس برای محاسبات انتخاب شده است. همچنین در تجزیه و تحلیل داده‌های به دست آمده و جفت و جور کردن آن‌ها با خواص اپتیکی مختلط از تبدیلات کرامرز-کرونیگ (KK) استفاده شد. تبدیلات کرامرز-کرونیگ این امکان را می‌دهد که سهم حقیقی تابع پاسخ نوری را با علم به سهم موهومی در تمام بسامدها و بالعکس تعیین کرد.

۳- نتایج

۳-۱- پارامترهای ساختاری

نمودار تغییرات انرژی نسبت به حجم (E-V) علاوه بر

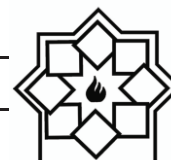
پارامترهای ساختاری، بینشی نسبت به پایداری سامانه در اختیار قرار می‌دهد. همچنین مدول حجمی بیانگر سختی و مقاومت مواد در برابر فشار و شکنندگی است، هر چه این کمیت بیش‌تر باشد بلور سخت‌تر و خاصیت تراکم‌پذیری آن کم‌تر است. تراکم‌پذیری (K) و ارون مدول حجمی (B_0) است، و با سختی بلور رابطه‌ی عکس دارد. با استفاده از پارامترهای بهینه شده، ثابت شبکه‌ی تعادلی توسط تقریب GGA+U محاسبه شده است. همچنین مدول حجمی و مشتق مدول حجمی با محاسبه‌ی سامانه در حجم‌های مختلف و سپس برازش منحنی‌های انرژی-حجم استخراج شده‌اند. با مقایسه‌ی انرژی مربوط به حجم‌های مختلف سلول واحد می‌توان پایداری حالت را شناسایی و به کمک آن مؤلفه‌های ساختاری بهینه را به دست آورد. تغییرات انرژی بر حسب حجم با استفاده از معادله‌ی مورناگون^۲ به صورت زیر محاسبه می‌شود [۱۱].

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

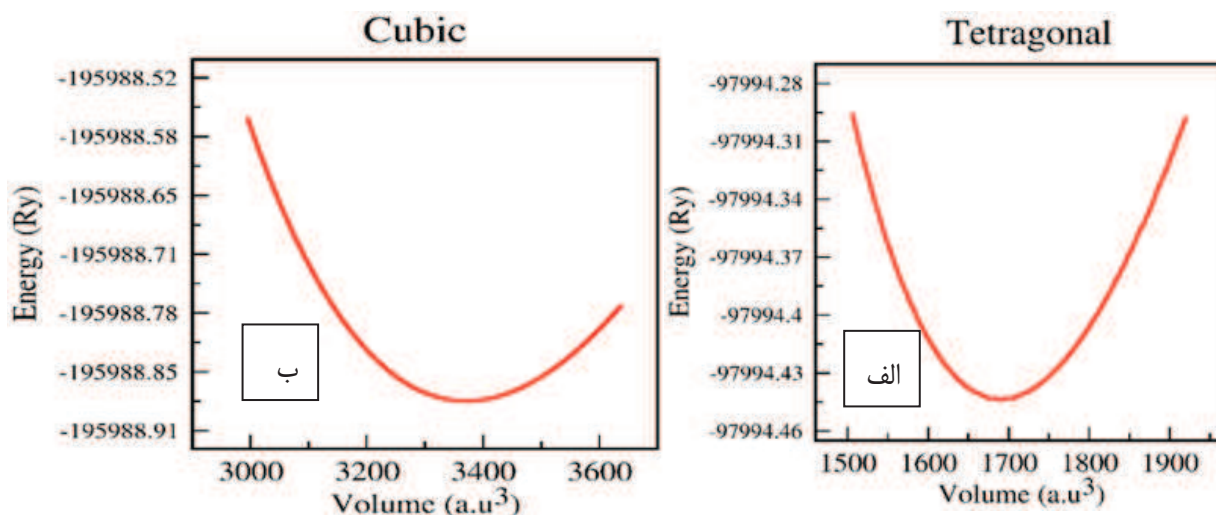
که در آن V_0 حجم سلول اولیه، E انرژی حالت پایه در دما و فشار صفر، B مدول حجمی و B' مشتق آن (نسبت به فشار است و بیانگر معیاری از تغییر سختی بلور با اعمال فشار است و بیانگر وابستگی مدول حجمی به فشار است) می‌باشد. نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم در دو فاز تتراگونال و مکعبی به ترتیب در شکل ۱ (الف) و (ب) نشان داده شده است. نتایج حاصل از محاسبه‌ی ثابت شبکه‌ی تعادلی، مدول حجمی و مشتق آن با اعمال پارامتر هابارد ($U=6$) در جدول ۱ آورده. نتایج به دست آمده سازگاری

^۲ Francis Dominic Murnaghan

^۱ Band gap



خوبی با نتایج تجربی دارد [۹].



شکل ۱- نمودار تغییرات انرژی بر حسب حجم (الف) تتراگونال و (ب) مکعبی.

جدول ۱- نتایج حاصل از پارامترهای ساختاری ترکیب Sr_2NiWO_6

فاز ساختاری	ثابت شبکه a ($\text{\AA}$)	ثابت شبکه c ($\text{\AA}$)	B(GPa)	B'	$K(\text{GPa})^{-1}$
تتراگونال	۵٫۶۲	۷٫۹۲	۱۷۲٫۹۷	۴٫۶۹	۰٫۰۰۵۸
مقدار تجربی [۹]	۵٫۶۳	۷٫۹۳	—	—	—
مقدار نظری [۱۲]	۵٫۶۱	۷٫۹۳	—	—	—
مکعبی	۷٫۹۳	۷٫۹۳	۱۷۱٫۵۸	۵٫۰۰	۰٫۰۰۵۸
مقدار تجربی [۷]	۷٫۹۰	۷٫۹۰	—	—	—
مقدار نظری	—	—	—	—	—

نمودار ساختار نواری در بازه ی انرژی ۱۰ تا ۱۰- الکترون ولت برای ترکیب Sr_2NiWO_6 در هر دو فاز ساختاری تتراگونال و مکعبی پادفرومغناطیس با استفاده از تقریب GGA+U در شکل های ۳ و ۴ نشان داده شده است. در فاز تتراگونال در حالت اسپین بالا و پایین یک شکاف انرژی غیرمستقیم در مسیر $X \rightarrow \Gamma$ مشاهده می شود و برای فاز مکعبی در حالت اسپین بالا و پایین، شکاف

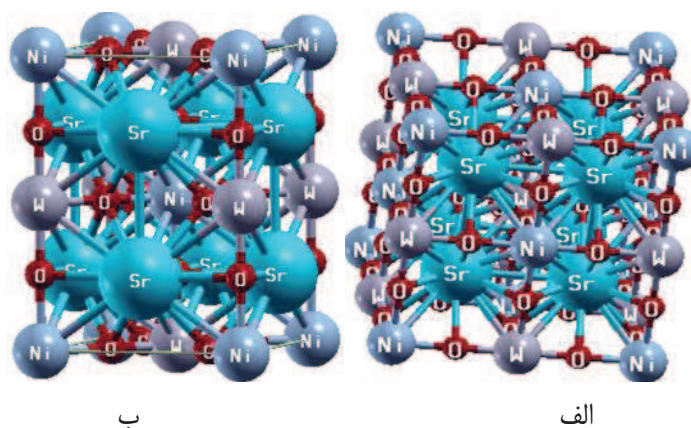
۳-۲- ساختار نواری

ترکیب Sr_2NiWO_6 دارای گروه فضایی $m/14$ با شماره ی ۸۷ است [۵]، و فاز مکعبی دارای گروه فضایی $\text{Fm}3m$ با شماره ی ۲۲۵ است [۷]. در شکل ۲ ساختار Sr_2NiWO_6 در هر دو فاز ساختاری توسط نرم افزار Xcrysden نمایش داده شده است.

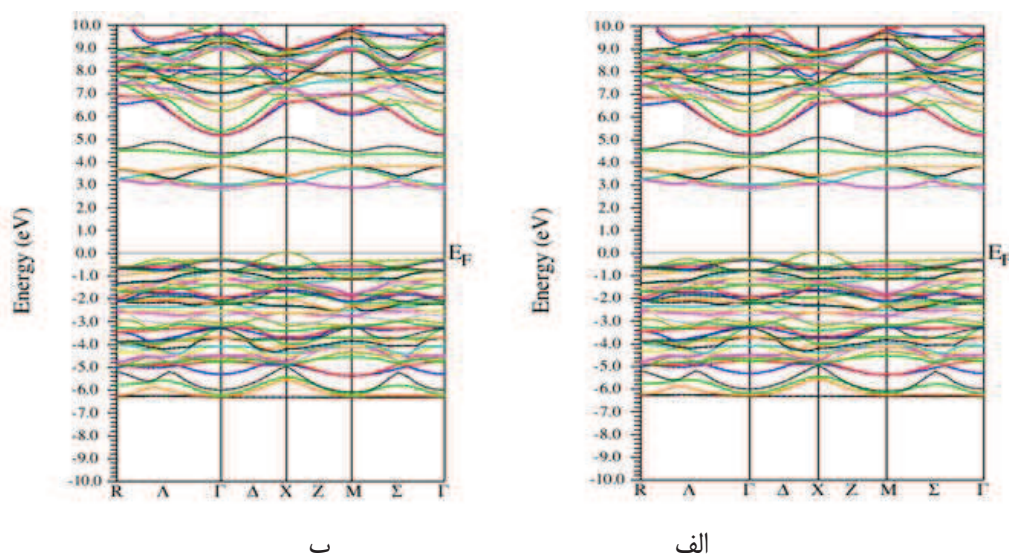


الکترون علاوه بر این که باید از این شکاف عبور کند باید در مسیری افقی با انرژی ثابت اما به ازای مقادیر مختلف k حرکت نماید که این امر با جذب و یا گسیل فوتون همراه است. پهنای نوار ظرفیت در هر دو فاز ساختاری ۵/۵ الکترون ولت است. پهنای نوار رسانش تقریباً ۷ الکترون ولت است. با توجه به نمودارهای ساختار نواری در دو فاز ساختاری مشاهده شد که شکاف انرژی در کانال اسپینی بالا و پایین وجود دارد.

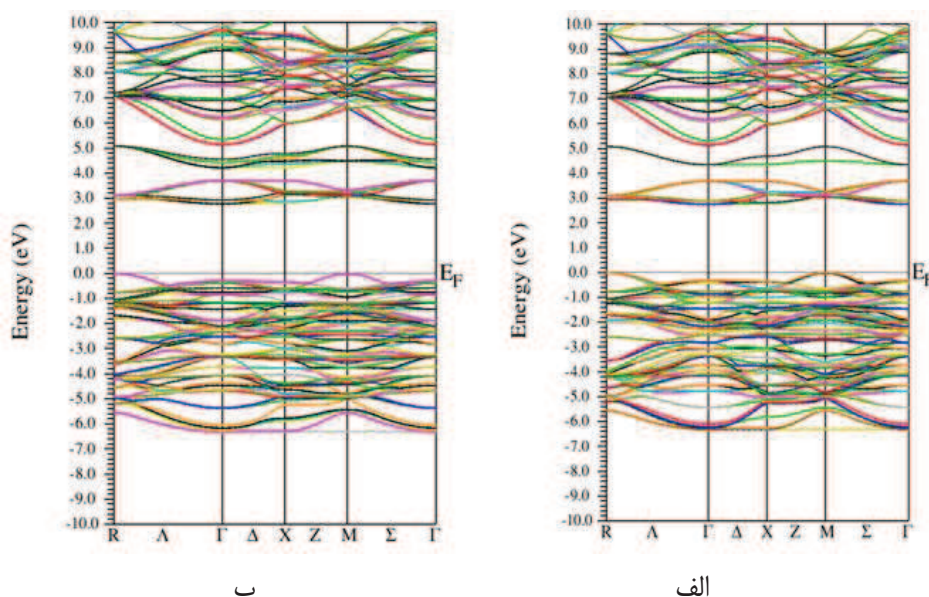
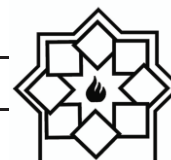
انرژی $X \rightarrow \Gamma$ غیرمستقیم در مسیر مشاهده می شود. شکاف انرژی این ترکیب در فاز تتراگونال در نتایج تجربی ۳/۱ الکترون ولت به دست آمده است، اما در فاز مکعبی مقدار شکاف انرژی ۲/۷۶ الکترون ولت برآورد شد، که داده‌ی تجربی در این مورد وجود ندارد. بنابراین شکاف انرژی در این فاز با ترکیبات مشابه مقایسه شده است. نتایج حاصل از ساختار نواری تطابق خوبی با داده‌های تجربی دارد [۱۳]. غیرمستقیم بودن این شکاف نیز به این معناست که،



شکل ۲- ساختار بلوری پروسکایت مضاعف Sr_2NiWO_6 (الف) فاز تتراگونال و (ب) فاز مکعبی.



شکل ۳- نمودار ساختار نواری ترکیب Sr_2NiWO_6 در فاز تتراگونال در حالت (الف) اسپین بالا و (ب) اسپین پایین.

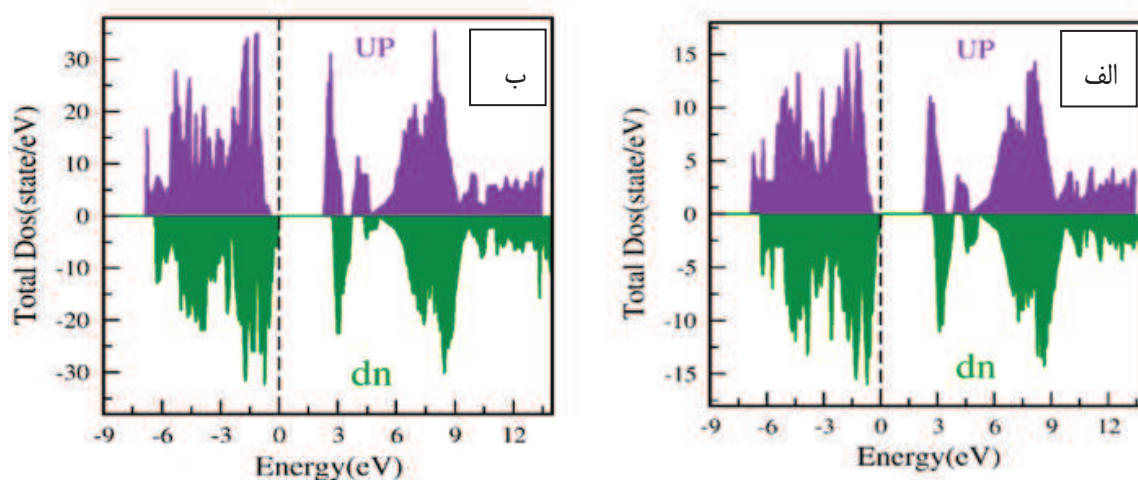


شکل ۴- نمودار ساختار نواری ترکیب Sr_2NiWO_6 در فاز مکعبی در حالت (الف) اسپین بالا و (ب) اسپین پایین.

۳-۳- چگالی حالت ها

می توان با رویکردی متفاوت به مقدار شکاف انرژی دست یافت و یا مشارکت اتم ها و هریک از اربیتال های آن ها را در ایجاد توزیع الکترونی مذکور مورد بررسی قرار داد [۱۴]. در شکل ۵ چگالی حالت های کل ترکیب Sr_2NiWO_6 برای اسپین بالا و پایین در هر دو فاز ساختاری نمایش داده شده است.

چگالی حالت های الکترون در یک نوار برابر با تعداد الکترون ها در یک بازه ی معین انرژی است. این تابع در فرآیندهای الکترونی به ویژه در پدیده های تراپردی بسیار مهم است. با استفاده از چگالی حالت های مربوط به الکترون



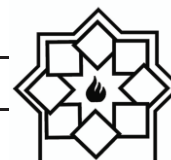
شکل ۵- نمودار چگالی حالت های کلی ترکیب Sr_2NiWO_6 (الف) ساختار تتراگونال و (ب) ساختار مکعبی.



مهم‌ترین پارامتری که می‌توان از نمودار چگالی حالت‌ها برداشت کرد شکاف انرژی است با توجه به شکاف به دست آمده در نتایج تجربی که $3/1$ الکترون ولت است، با اعمال پارامتر هابارد، $U=6$ ، الکترون ولت، به شکافی نزدیک به مقدار شکاف تجربی رسید. همچنین لازم به توضیح است روش مورد بررسی در این جا به دلیل عدم وجود مقدار تجربی پارامتر هابارد، روشی کیفی است به همین دلیل مقادیر مختلف 1 تا 7 الکترون ولت را برای این پارامتر امتحان و مشاهده شد که مقدار 6 الکترون ولت برای بررسی خواص این ترکیب در هر دو فاز تتراگونال و مکعبی می‌تواند مناسب‌ترین مقدار ممکن باشد و مقدار شکاف انرژی مورد انتظار را برآورده می‌سازد. لذا محاسبات با اعمال پارامتر هابارد به بزرگی 6 الکترون ولت در هر دو فاز انجام شد. لازم به ذکر است که در محاسبات نظری با افزایش مقدار پارامتر هابارد شکاف انرژی بزرگ‌تر شده و وارد کردن تصحیح هابارد دقت محاسبه‌ی شکاف انرژی را بهبود می‌بخشد. چگالی حالت‌ها برای هر دو فاز ساختاری در بازه $9-14$ الکترون ولت رسم شده است، سطح فرمی بر روی انرژی صفر قرار دارد که با خطچین رسم شده است. در هر دو فاز ساختاری برای کانال اسپین بالا و اسپین پایین خط فرمی نمودار چگالی حالت‌ها را قطع نمی‌کند. با توجه به شکل 5 (الف)، در حالت اسپین بالا و پایین، در فاز تتراگونال شکاف انرژی به پهنای $2/80$ الکترون ولت وجود دارد. شکل 5 (ب)، فاز ساختاری مکعبی در حالت اسپین بالا و پایین شکاف انرژی به اندازه $2/76$ الکترون ولت را نشان می‌دهد، نتایج به دست آمده شکاف انرژی در هر دو فاز ساختاری، با نتایج تجربی موجود سازگاری خوبی دارد. این

شکاف انرژی نشان دهنده‌ی رفتار عایق این ترکیب در هر دو فاز ساختاری است. از آن جا که تشخیص اربیتال‌هایی که در ایجاد شکاف، نقش بیشتری دارند از روی نمودار چگالی حالت‌های کلی امکان‌پذیر نیست به منظور بررسی دقیق‌تر و تفکیک اربیتال‌های ظرفیت، نمودار چگالی حالت‌های جزئی نیز با تقریب $GGA+U$ در شکل 6 در بازه‌ی $7-13$ الکترون آورده شده است. در شکل 6 (الف) و (ب) چگالی حالت‌های جزئی اربیتال $5d$ اتم نیکل در حالت اسپین بالا و پایین همراه با چگالی حالت‌های کلی نشان داده شده است. همچنین در شکل 6 (پ) چگالی حالت‌های جزئی اربیتال d اتم تنگستن و در شکل 6 (ت) چگالی حالت‌های جزئی اربیتال p اتم اکسیژن نشان داده شده است. با توجه به این که نمودار چگالی حالت‌های جزئی در هر دو فاز ساختاری تتراگونال و مکعبی مشابه است، لذا در این جا تنها چگالی حالت‌های جزئی در فاز مکعبی رسم شده است. همچنین با توجه به بررسی فاز پایدار پادفرومغناطیس ترکیب مورد نظر، اتم $Ni1$ و $Ni2$ اتم‌های قطبیده‌ی اسپینی در راستای اسپین بالا و پایین هستند.

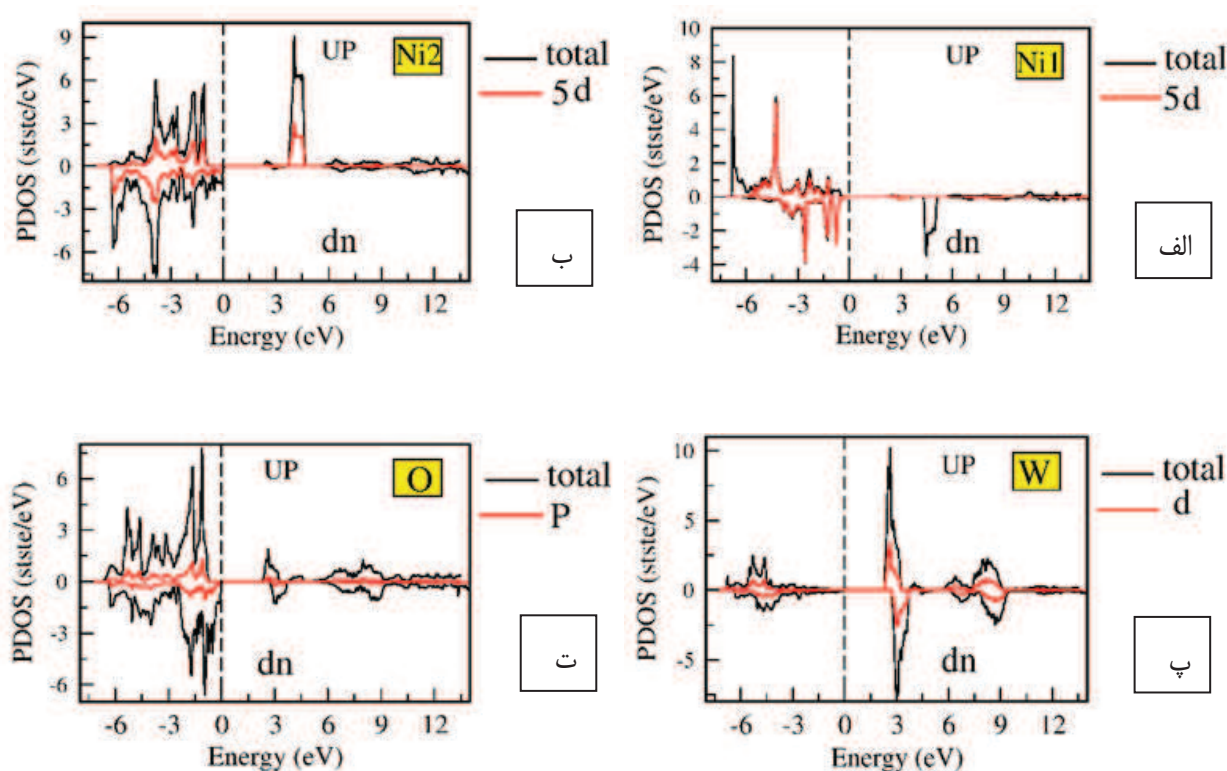
اربیتال‌های نزدیک تراز فرمی به دلیل نقش آن‌ها در ایجاد پیوند بین اتم‌ها و همچنین ایجاد شکاف انرژی از اهمیت بیشتری برخوردار هستند. الکترون‌های اتم نیکل به دلیل گستردگی اربیتالی که اشغال می‌کنند، مسئول خواص مغناطیسی سامانه هستند. با توجه به شکل 6 در می‌یابیم اربیتال d اتم نیکل در نوار ظرفیت در حالت اسپین بالا و پایین دارای مشارکت عمده‌ای است. اما در نوار رسانش در حالت اسپین پایین شاهد مشارکت بیش‌تر اربیتال d هستیم که با توجه به آرایش اربیتالی اتم نیکل که پنج الکترون در



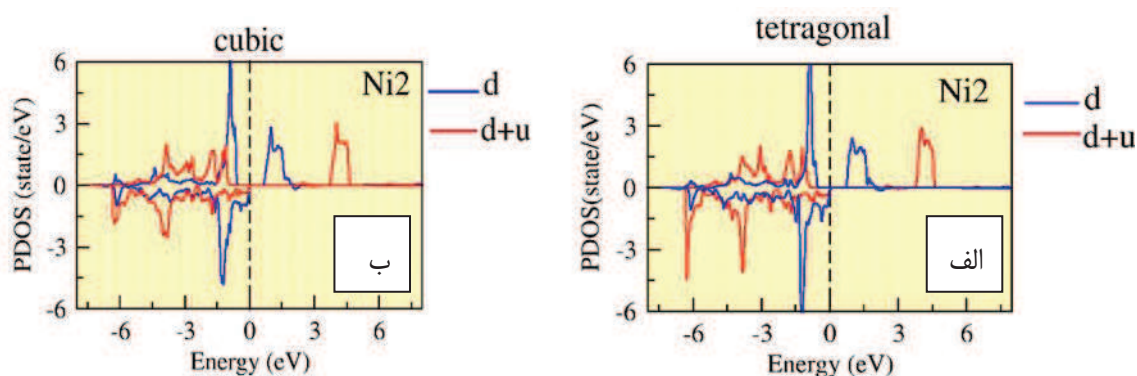
ترتیب نمودار اربیتال d اتم نیکل با اعمال پارامتر هابارد و بدون پارامتر هابارد برای فاز تتراگونال و مکعبی رسم شده است.

در محاسبه ی خواص یک ترکیب الکترون های غیرجایگزیده ی S و p به وسیله ی تقریب GGA و الکترون های جایگزیده ی d و f به وسیله ی پارامتر هابارد محاسبه می شود. با توجه به شکل ۷ مشاهده می شود که پارامتر هابارد نقش تأثیرگذاری در اربیتال d عناصر دارد. علاوه بر این در شکل ۸ چگالی ابر الکترونی این ترکیب در فاز ساختاری تتراگونال در صفحه ی (۱۰۰) با استفاده از تقریب GGA+U نشان داده شده است.

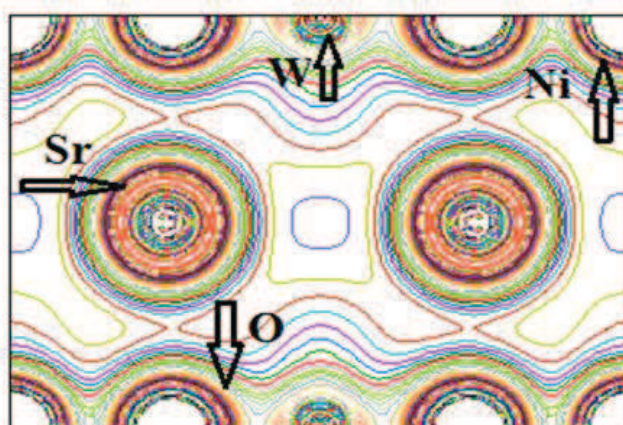
حالت اسپین بالا و سه الکترون در حالت اسپین پایین جایگاه های اربیتال d را پر می کنند قابل قبول است. با توجه به قله های نزدیک خط فرمی در شکل ۵ و مقایسه با شکل ۶ مشاهده می شود اتم اکسیژن و نیکل دارای بیشترین سهم در ایجاد شکاف انرژی هستند. با توجه به این که تنگستن در حالت غیرمغناطیسی در نظر گرفته شد، با اعمال پارامتر هابارد شاهد جابه جایی حالت های آن هستیم که این جابه جایی ناشی از تأثیر غیرمستقیم هیبرید شدن اربیتال 3d اتم نیکل با اربیتال 2p اتم اکسیژن است. علاوه بر این برای درک بهتر نقش پارامتر هابارد در افزایش شکاف انرژی، و تأثیر این پارامتر بر اربیتال d در شکل ۷ (الف) و (ب) به



شکل ۶- چگالی حالت های کلی و جزئی در فاز مکعبی برای مقدار $U=6$ الکترون ولت (الف) $Ni1:d$ ، (ب) $Ni2:d$ ، (پ) $W:d$ و (ت) $O:p$



شکل ۷- نقش پارامتر هابارد بر ارییتال d اتم نیکل در (الف) فاز تتراگونال و (ب) فاز مکعبی



شکل ۸- نمایش دو بعدی چگالی ابر الکترونی در صفحه‌ی (۱۰۰) برای ساختار تتراگونال.

در نمایش دوبعدی چگالی ابرالکترونی در گوشه جای گرفته‌اند، اتم نیکل و اتم‌هایی که در کنار اتم نیکل قرار دارند اتم اکسیژن می‌باشند. اتم‌هایی که در مرکز هر ضلع واقع شده‌اند اتم‌های تنگستن می‌باشند. با توجه به الکترونگاتیوی این عناصر که برای نیکل ۱/۹۱ و برای اکسیژن ۳/۴۴ است، اختلاف الکترونگاتیوی ۱/۵۳ به دست می‌آید که نشان دهنده‌ی پیوند کووالانسی است و در مقایسه با شکل ۸ نیز در تطابق کامل است، زیرا تراکم خطوط اطراف اتم اکسیژن بیش‌تر از نیکل است. همچنین با توجه به الکترونگاتیوی استرانسیوم که ۰/۹۵ است، اختلاف

طبق مقیاس الکترونگاتیوی ارائه شده توسط پائولینگ هر چه اختلاف الکترونگاتیوی بین دو عنصر کم‌تر باشد (صفر تا ۱/۷) پیوند بیش‌تر از نوع کووالانسی است و اگر این اختلاف بزرگ باشد (۱/۷ تا ۳/۳) پیوند یونی است. تراکم زیاد الکترون بین اتم‌ها نشان‌دهنده‌ی قوی‌بودن پیوند و تراکم کم‌تر الکترون بین دو اتم نشان‌دهنده‌ی ضعیف بودن پیوند است.

با توجه به موقعیت اتم‌ها در شکل ۲ پایین‌ترین لایه انتخاب شد، که در نمایش دوبعدی صفحه‌ی رسم شده در شکل ۸ می‌باشد، در نتیجه برای ترکیب Sr_2NiWO_6 اتم‌هایی که



ریشه ی $\varepsilon_1(\omega)$ ، یا به بیان دیگر مقدار انرژی که به ازای آن کمیت $\varepsilon_1(\omega)$ صفر می گردد دارای مفهوم فیزیکی می باشد و در واقع شرط لازم برای پلاسمون های حجمی در ماده هستند ولی شرط کافی برای آن ها، وجود اتلاف انرژی است.

با توجه به شکل ۹ مشاهده می شود نمودار تابع دی الکتریک در هر دو فاز ساختاری کاملاً شبیه به هم است. سهم حقیقی تابع دی الکتریک ترکیب Sr_2NiWO_6 در انرژی ۵ الکترون ولت دارای یک کمینه است که در این انرژی باید سهم موهومی این تابع بیشینه شود، و همچنین در محدوده ی انرژی ۲۴ الکترون ولت نیز سهم حقیقی تابع دی الکتریک دارای یک کمینه می باشد که در محدوده ی این نقطه سهم موهومی این تابع بیشینه شده است.

در هر دو فاز همان گونه که مشاهده می شود سهم موهومی تقریباً تا انرژی ۲/۷ الکترون ولت به آرامی پیش می رود که ناشی از جذب فوتون های کم انرژی است که منجر به گذارهای درون نواری می شود، اما بعد از ۲/۷ الکترون ولت سهم موهومی به صورت ناگهانی افزایش می یابد که این امر بیانگر جذبی است که به دنبال آن گذارهای میان نواری رخ می دهد. همچنین بعد از انرژی ۲۷ الکترون ولت دارای تغییرات آرام است که ناشی از جذب فوتون های کم انرژی است و منجر به گذارهای درون نواری می شود.

شکاف اپتیکی با استفاده از سهم موهومی تابع دی الکتریک قابل محاسبه است، با توجه به سهم موهومی تابع دی الکتریک در شکل ۹ در فاز تتراگونال می توان مقدار ۲/۸ الکترون ولت برای شکاف انرژی اپتیکی و در فاز مکعبی نیز مقدار ۲/۷ الکترون ولت را تشخیص داد.

الکترونگاتیوی این اتم با اکسیژن ۲/۴۹ است که نشان دهنده ی پیوند یونی است. همچنین از شکل ۸ چنین بر می آید که میان دو اتم استرانسیوم و اکسیژن تراکم بار بسیاری وجود دارد که این تراکم زیاد نشانه ی پیوند یونی است، و با توجه به اختلاف الکترونگاتیوی دو اتم نتیجه ی درستی است. از آن جا که الکترونگاتیوی اکسیژن بیش تر از استرانسیوم است، الکترون های بیش تری را در پیوند به خود جذب می کند. پیوند میان سایر اتم های ترکیب نیز از نوع کووالانسی است.

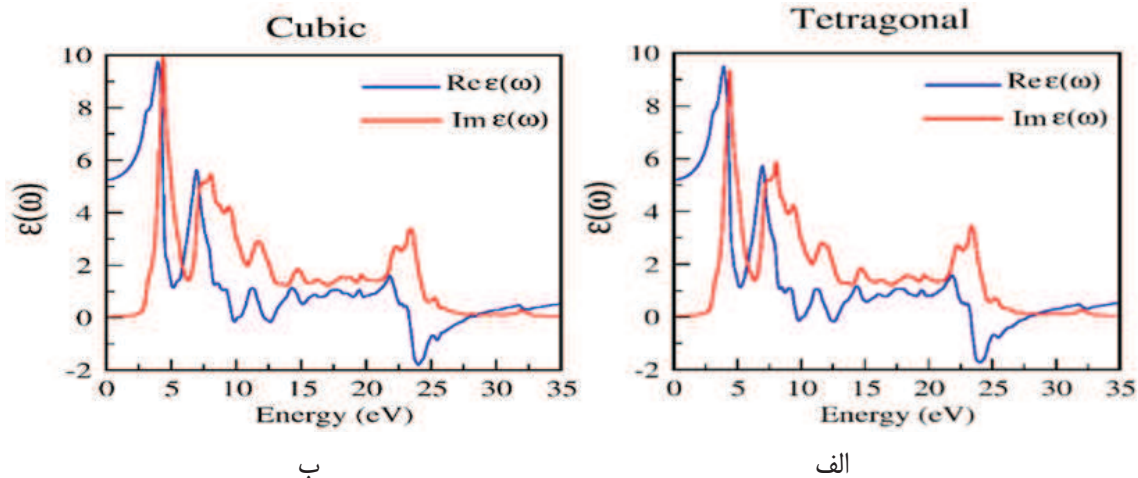
۳-۴- خواص اپتیکی

۳-۴-۱- تابع دی الکتریک

تابع دی الکتریک برای توصیف پاسخ بلور به میدان الکترومغناطیسی به کار می رود. و با استفاده از آن می توان ویژگی های اپتیکی ماده، رسانندگی الکتریکی و کاربردهای تکنولوژیکی بسیاری را تعیین کرد. یکی از مهم ترین کمیت های اپتیکی، تابع دی الکتریک مختلط است که با رابطه ی زیر تعریف می شود [۱۵]:

$$\varepsilon = \varepsilon_L + \frac{4\pi i \sigma}{\omega} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (2)$$

در این رابطه سهم حقیقی و سهم موهومی تابع دی الکتریک است، که داشتن هر دو سهم برای درک دقیق سایر توابع اپتیکی مانند ضریب شکست و ضریب خاموشی ضروری است. یکی از مهم ترین ثابت های اپتیکی تابع دی الکتریک مختلط است. این تابع نقطه شروع مناسبی برای دستیابی به سایر خواص اپتیکی است. سهم حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک ترکیب Sr_2NiWO_6 در فاز تتراگونال و مکعبی به ترتیب در شکل ۹ (الف) و (ب) نشان داده شده است.



شکل ۹- نمودار تابع دی‌الکتریک ترکیب Sr_2NiWO_6 (الف) ساختار تتراگونال و (ب) ساختار مکعبی.

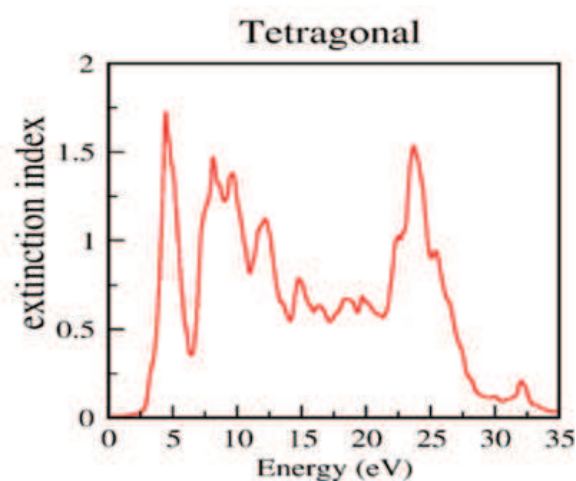
۳-۴-۲- ضریب شکست و ضریب خاموشی

ضریب شکست پارامتر فیزیکی مهمی است که وابسته به اثر متقابل میکروسکوپی اتمی است، ضریب خاموشی برای یک ماده نیز سنجشی از میزان جذب پرتو الکترومغناطیسی توسط آن ماده است. اگر پرتو الکترومغناطیسی به آسانی از داخل آن عبور کند، ماده ضریب خاموشی پایینی دارد. برعکس اگر پرتو به سختی درون ماده نفوذ کند، دارای ضریب خاموشی بالایی است. از طرف دیگر با توجه به مشابهت ضریب شکست و ضریب خاموشی در هر دو فاز، در ادامه این نمودارها برای یکی از فازها آورده شده است. نمودار ضریب شکست و ضریب خاموشی برای فاز تتراگونال در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده است. مقدار ضریب شکست استاتیک بر طبق شکل ۱۰ برابر با مقدار $2/2$ می باشد که در بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک نیز ذکر گردیده است. با افزایش انرژی فوتون فرودی، ضریب شکست ابتدا تا انرژی در بازه‌ی شکاف انرژی دارای تغییرات بسیار محدود است اما بعد از محدوده‌ی شکاف انرژی با توجه به این که گذار الکترون‌ها به نوار رسانش آغاز می‌گردد سرعت

در توصیف این حالت می‌توان گفت با بررسی ویژگی اپتیکی یک ماده به دلیل این که حالت‌های اسپین بالا و پایین قابل تفکیک نمی‌باشند، حالت کلی ماده در نظر گرفته می‌شود. از مقایسه‌ی نمودارهای چگالی حالت‌های کلی با سهم موهومی تابع دی‌الکتریک، برای هر دو فاز ساختاری در حالت‌های اسپینی بالا و پایین برای ترکیب Sr_2NiWO_6 شکاف انرژی مشاهده شده است، و این نتیجه با نتیجه‌ی حاصل از خواص اپتیکی که در حالت کلی شکاف انرژی $2/7$ و $2/8$ الکترون‌ولت مشاهده شد سازگار است. همچنین در ناحیه‌ای که $\epsilon_1(\omega)$ منفی است، امواج منتشر نمی‌شوند و فرآیندهای جذب و اتلاف صورت می‌گیرد. با توجه به شکل ۹ و با بررسی $\epsilon_1(\omega)$ ، مشاهده می‌شود که در انرژی حدود 22 الکترون‌ولت سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک صفر می‌شود و می‌تواند یکی از انرژی‌های لازم برای پلاسمون حجمی است و به ازای موج الکترومغناطیس با انرژی بیش‌تر از 22 الکترون‌ولت موج در ترکیب انتشار نمی‌یابد اما با افزایش انرژی موج فرودی به ازای فوتون‌هایی با انرژی بزرگ‌تر از 25 الکترون‌ولت دوباره موج قادر به انتشار در ترکیب است.



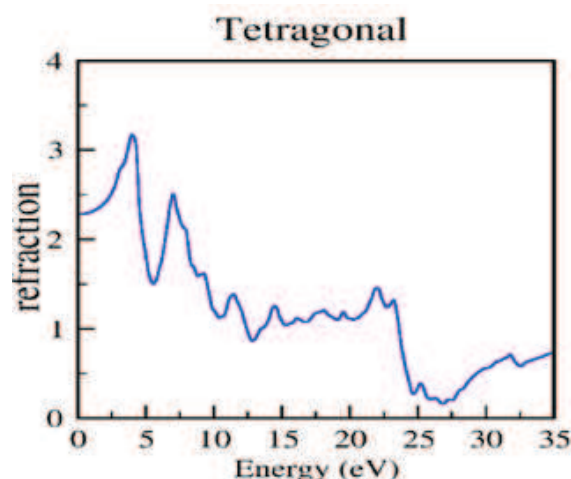
درون ترکیب است اما با افزایش انرژی فوتون های فرودی رفته رفته گذار آغاز می شود و عبور موج به سادگی قبل از آن نخواهد بود که این امر با افزایش ضریب خاموشی همراه است. تا در نهایت پس از انجام گذارهای اولیه تا قبل از انرژی حدود ۵ الکترون ولت، ضریب خاموشی کاهش می یابد.



شکل ۱۱- نمودار ضریب خاموشی ترکیب Sr_2NiWO_6 در فاز ساختاری تتراگونال.

با نگاهی گذرا به نمودارهای بالا در هر دو فاز ساختاری می توان به تشابه آنها با نتایج حاصل از تابع دی الکتریک پی برد، که ضریب شکست رفتاری مشابه با سهم حقیقی و ضریب خاموشی رفتاری مشابه با سهم موهومی تابع دی الکتریک از خود نشان می دهند. با توجه به نمودار سهم حقیقی تابع دی الکتریک برای ترکیب Sr_2NiWO_6 که در محدوده ی انرژی ۵ و ۲۴ الکترون ولت دارای کمینه بود، انتظار می رود که نمودار ضریب شکست در همین محدوده ی انرژی، دارای کمینه باشد، از طرفی نمودار مربوط به سهم موهومی تابع دی الکتریک در محدوده ی ۵ الکترون ولت

نور در ترکیب کاهش می یابد و به دنبال آن ضریب شکست ترکیب افزایش می یابد. با انجام گذارهای اولیه که انرژی آنها هم در ساختار نواری و هم در سهم موهومی تابع دی الکتریک نشان داده شد الکترون هایی که در لبه ی بالایی نوار ظرفیت قرار دارند گذار انجام می دهند و الکترون های بعدی که جایگزیدگی بیش تری در اتم دارند به انرژی های بالاتری برای گذار احتمالی خود نیاز دارند لذا میزان گذار الکترون ها کاهش یافته و سرعت نور در ترکیب افزایش می یابد و به دنبال آن ضریب شکست روند نزولی در پیش می گیرد تا این که در انرژی ۲۵ الکترون ولت سرعت نور در بلور با سرعت آن در خلأ برابری می کند.



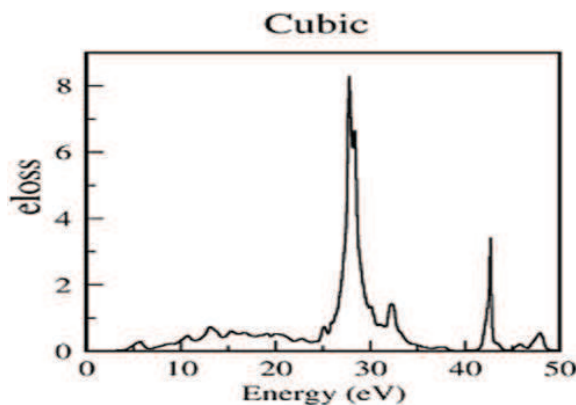
شکل ۱۰- نمودار ضریب شکست ترکیب Sr_2NiWO_6 در فاز ساختاری تتراگونال.

اگر ضریب خاموشی در یک بلور پایین باشد موج الکترومغناطیس به آسانی از آن عبور می کند. در نتیجه همان طور که در شکل ۱۱ نشان داده شده است تا انرژی هایی در بازه ی شکاف انرژی که هنوز گذار الکترون ها آغاز نشده است موج الکترومغناطیسی قادر به عبور آسان تر از



$$EELS(\omega) = \text{Im} \left| \frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right| = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (3)$$

این رابطه بیان می‌کند که تابع اتلاف انرژی با سهم موهومی تابع دی‌الکتریک نسبت عکس دارد؛ به این معنا که در بازه‌هایی که تابع اتلاف دارای قله است، سهم حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک مقادیر بسیار کوچکی دارند. در شکل ۱۲ نمودار تابع اتلاف برای ترکیب Sr_2NiWO_6 در فاز ساختاری مکعبی رسم شده است.



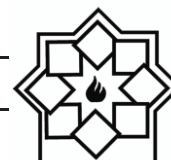
شکل ۱۲ - نمودار ضریب اتلاف ترکیب Sr_2NiWO_6 ساختار مکعبی.

با توجه به شکل ۱۲ انرژی پلاسمون حجمی برای ترکیب Sr_2NiWO_6 در هر دو فاز ساختاری ۲۷/۷۶ الکترون ولت است که این قله ی اصلی در نمودار افت، همان قله ی پلاسمونی است و ترکیب در بسامدهای بالاتر از آن به صورت شفاف رفتار می‌کند و با توجه به نمودارهای مربوط به سهم حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک که نسبت عکس با نمودار تابع اتلاف دارند نیز در تطابق است چرا که نمودار سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک ترکیب Sr_2NiWO_6 بعد از ۲۷ الکترون ولت تقریباً هموار شده و مقدار بسیار کمی را نشان می‌دهد.

دارای یک بیشینه بود که با نمودار ضریب خاموشی در تطابق است. از طرفی در نقاطی که نمودار ضریب شکست دارای بیشینه است نمودار ضریب خاموشی کمینه می‌شود. جذر سهم حقیقی تابع دی‌الکتریک در انرژی صفر منجر به ضریب شکست استاتیکی می‌شود [۱۵]، که با توجه به نمودارهای شکل ۹ در هر دو فاز ساختاری محل برخورد نمودار تابع دی‌الکتریک در سهم حقیقی با محور عمودی عدد ۵/۱ را نشان می‌دهد در نتیجه مقدار ۲/۲ برای ضریب شکست در هر دو فاز پیش‌بینی می‌شود که با نتیجه شکل ۱۰ در تطابق کامل است.

۳-۴-۳- تابع اتلاف انرژی

تابع اتلاف (EELS) انرژی یکی از کمیت‌های مهم برای بررسی خواص میکروسکوپی و ماکروسکوپی جامدات می‌باشد. این تابع متناسب با احتمال اتلاف انرژی E در واحد طول برای الکترون در حال عبور از محیط است. شاخص قله در نمودار تابع اتلاف انرژی به عنوان قله ی پلاسمونی شناخته می‌شود که بیانگر برانگیختگی‌های حجمی چگالی بار الکترون‌های در حال عبور است. در یک بلور امکان حضور چند قله ی پلاسمونی وجود دارد، مقدار بیشینه ی آن متناظر با پلاسمون حجمی است و بسامد منطبق با آن بسامد پلاسما نامیده می‌شود. وجود قله‌های پلاسمونی در این نقاط، چندان دور از انتظار نیست، زیرا در این نقاط سهم‌های موهومی و حقیقی تابع دی‌الکتریک بسیار کوچک هستند، بنابراین در این انرژی‌ها منحنی‌های مربوط به تابع اتلاف انرژی الکترون با قله‌هایی مواجه خواهند شد. رابطه ی بین تابع دی‌الکتریک و تابع اتلاف انرژی به صورت زیر است [۱۶]:

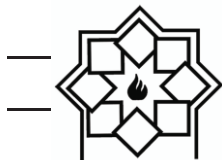


۴- نتیجه گیری

در این مقاله با استفاده از نرم افزار Wien2k و روش FP-LAPW خواص ساختاری، الکترونی و اپتیکی پروسکایت مضاعف Sr_2NiWO_6 در دو فاز ساختاری تتراگونال و مکعبی مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته و اعمال پارامتر هابارد به مقدار ۶ الکترون ولت انجام شد. ابتدا پارامترهای شبکه بهینه سازی و با نتایج دیگران مقایسه شد. نتایج حاصل از محاسبات شکاف انرژی نشان داد که در هر دو فاز ساختاری برای اسپین بالا و پایین شکاف انرژی وجود دارد که مطابق با نتایج تجربی ترکیب رفتار عایق از خود نشان داد. در بررسی ویژگی های اپتیکی ضمن محاسبه ی ضریب شکست استاتیک و مقایسه ی آن با سهم حقیقی تابع دی الکتریک نتایج قابل قبولی با چگالی حالت ها به دست آمد و شکاف اپتیکی در هر دو فاز ساختاری مشاهده شد.

مراجع

- شماره ۲، ۷۵-۱۳۹۵.
- [5] D. Iwanaga, Y. Inaguma, M. Itoh, "Structure and Magnetic Properties of Sr_2NiAO_6 (A=W, Te)", Materials Research Bulletin, Vol.35, pp. 449-457, 2000.
- [6] B.J. Manoun, M. Igartua, P. Lazor, "High Temperature Raman spectroscopy studie of the phase transitions in Sr_2NiWO_6 and Sr_2MgWO_6 double perovskiteoxides", journal of Molecular structure, Vol. 971, pp. 18-22, 2010.
- [7] F. Zhao, Z. Yue, Z. Gui, L. Li, "Preparation, Characterization and Microwave Dielectric Properties of A_2BWO_6 (A=Sr, Ba; B=Ci, Ni, Zn) Double Perovskite Ceramics", Japanese Journal if Applied physics, Vol. 11, pp. 8066-8070, 2005.
- [8] S. Z. Tian, J. C. Zhao, C. D. Qiao, X. L. Ji and B. Z. Jiang, "Structure and properties of the ordered double perovskites Sr_2MWO_6 (M=Co, Ni) by sol-gel route", Materials Letter, Vol. 60, pp. 2747-2750, 2006.
- [9] C.G.F. Blum, A. Holcombe, M. Gellesch, M. I. Sturza, S. Rodan, R. Morrow, A. Maljuk, P. Woodward, P. Morris, A.U.B. Wolter, B. Büchner, S. Wurmehl, "Flux growth and characterization of Sr_2NiWO_6 single crystals", Journal of Crystal Growth, Vol. 421, pp. 39-44, 2015.
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, H.D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2K, "An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties", Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Vienna, Austria, 2013.
- [11] F.D. Murnaghan, "Acad-sci", USA, pp. 30244-30256, 1994.
- [12] Y.P. Liu, H.R. Fuh, Y.K. Wang, "Expansion research on half-metallic materials in double perovskites of $\text{Sr}_2\text{BB'O}_6$ (B = Co, Cu, Ni; B'O = Mo, W,
- [1] T. Hashemifar. A. Mokhtari. V. Soleymanian, "Electronic, Structural and Magnetic Properties of the Sr_2CoWO_6 Doubleperovskite Using GGA(+U)", J Supercond Nov Magn, Vol. 948, 016, pp.3793-7, 2016.
- [2] A.H. Johnson, "Growth and Characterization of Double Perovskite Buffer Materials for Thin Film Applications", The Ohio State University, pp. 1-287, 2014.
- [3] S. Vasala, "M. Carppinen, $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ Perovskite", Progress in Solid State Chemistry, 2014.
- [۴] ط. هاشمی فروع. مختاری، بررسی خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیس پروسکایت مضاعف Sr_2NiWO_6 با استفاده از



- Tc, Re, BB0 =FeTc)", Computational Materials Science, Vol. 92, pp. 63–68, 2014.
- [13] T. Kumar Mandal and J. Gopalakrishnan, "New Route to Ordered Double Perovskites: Synthesis of Rock Salt Oxides, Li_4MWO_6 , and Their Transformation to Sr_2MWO_6 (M = Mg, Mn, Fe, Ni) via Metathesis", Chemistry of Materials, Vol. 17, pp. 2310-2316, 2005.
- [14] M. A. Omar, "Elementary solid state physics: principles and applications", Addison-Wesley, 1975.
- [15] G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, "Optical properties of solids", Proceedings of the International School of Physics, 1966.
- [16] M.P. Michael, "Condensed matter physics". John Wiley & Sons, 2010.

Calculation of Electronic, Structural and Optical Properties of Sr_2NiWO_6 in Two Phase by FP-LAPW Method

Salehi Hamdollah*, Mirsalari Raziye, AmiriPeyman

Department of physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

*salehi_h@scu.ac.ir

Abstract: In this paper, we investigate the structural, electronic and optical properties of tetragonal and cubic phase of Sr_2NiWO_6 . The calculations have been performed using the FP-LAPW method in the framework of perturbation density functional theory with GGA+U approximation by Wien2k package. In this research structural properties of Sr_2NiWO_6 such as lattice constants, bulk modulus and its derivative properties are investigated during structural calculations. The result of band structures show that there is bandgap 2.80 eV for tetragonal and 2.73 eV for cubic phase. The calculated are in good agreement with theoretical and experimental results.

Keywords: Double perovskites, density functional theory, bulk modulus, bandstructure.