

مقاله پژوهشی

مقایسه ساختار الکترونی و مغناطیسی ابرشبکه A/B نسبت به تغییر لایه‌های اتمی تشکیل دهنده آن (A=LaMnO₃, LaTiO₃ & B=SrTiO₃, SrMnO₃)

فاطمه پیروند بوری و آزاده اعظمی*

گروه فیزیک، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۱۰/۲۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۰۱/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۲/۰۴

چکیده

در این تحقیق محاسبات ابتدا به ساکن ساختار الکترونی و مغناطیسی ابرشبکه‌های LaMnO₃/SrTiO₃، LaMnO₃/SrMnO₃ و LaTiO₃/SrTiO₃ با تقریب LDA+U و با استفاده از روش شبه پتانسیل فوق نرم بر پایه نظریه تابعی چگالی انجام شده است. بسته محاسباتی مورد استفاده در این تحقیق Pwscf است که برای بررسی ساختار الکترونی مناسب تر است. استفاده از تقریب LDA+U در دستگاه‌های همبسته قوی منوط به داشتن مقدار پارامتر هابارد است. با استفاده از روش پاسخ خطی مقدار پارامتر هابارد برای اتم منگنز ۳/۵ eV و برای اتم تیتانیوم ۵ eV بدست آمده است که در توافق خوبی با نتایج تجربی است. برای ساخت ابرشبکه‌های LaMnO₃/SrTiO₃، LaMnO₃/SrMnO₃ و LaTiO₃/SrTiO₃ از زیرلایه SrTiO₃ استفاده شده است. محاسبات چگالی حالات، فاز فرومغناطیس و نیم فلز را برای ترکیب بلوری LaMnO₃، فاز پارامغناطیس و عایق برای ترکیب SrTiO₃ و فاز پاد فرومغناطیس نوع G و عایق را برای ترکیب‌های بلوری SrMnO₃ و LaTiO₃ نشان می‌دهد. با محاسبه چگالی حالات جزئی ترکیب‌های بلوری اولیه و محاسبه چگالی حالات ابرشبکه‌ها دیده شد که با وجود شباهت ساختاری ترکیب‌های بلوری LaMnO₃، SrTiO₃، SrMnO₃ و LaTiO₃ اما با قرار دادن لایه‌های اتمی آن‌ها به صورت متناوب، در فصل مشترک لایه‌های اتمی در ابرشبکه‌ها از نظر ساختار الکترونی، خواص مغناطیسی و الکتریکی نسبت به حالت‌های بلوری تشکیل دهنده آن‌ها تفاوت‌های چشمگیری از خود نشان می‌دهند. پیش‌بینی پیکربندی مغناطیسی ابرشبکه‌ها، انرژی برهمکنش تبادل بین نزدیک‌ترین همسایه‌ها محاسبه شده است. انرژی تبادل بین اتم‌های Mn-Mn، از مرتبه $4/01 \times 10^{-3}$ eV، بین اتم‌های Ti-Mn از مرتبه $2/01 \times 10^{-3}$ eV و همچنین انرژی برهمکنش تبادل بین اتم‌های Ti-Mn از مرتبه $3/10 \times 10^{-3}$ eV در فصل مشترک لایه‌ها و منفی بدست آمد که نتایج محاسبات انرژی برهمکنش تبادل نشان می‌دهد که پیکربندی ناشی از اتم‌های فصل مشترک لایه‌ها در ابرشبکه‌ها فرومغناطیس است که نتیجه گذار الکترون در لایه‌های فصل مشترک است که سبب بهینه‌سازی پیکربندی در فصل مشترک ابرشبکه‌ها می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: نظریه تابعی چگالی، DFT، ابرشبکه، LaMnO₃/SrTiO₃، LaMnO₃/SrMnO₃، LaTiO₃/SrTiO₃.

۱- مقدمه

پوشش‌های نانو ساختاری دارای چندین فاز فلزی و سرامیکی بوده و برخی نیز از لایه‌های چندگانه نانومتری و یا ابرشبکه‌های نانومتری تشکیل شده‌اند [۱]. اکسیدهای فلزی پروسکایت بخاطر دارا بودن فیزیک غنی، برای بکارگیری از

امروزه محققان تلاش‌های بسیاری در جهت استفاده از پوشش‌دهی توسط نانو ساختارها انجام داده‌اند. برخی از این

* عهده‌دار مکاتبات: آزاده اعظمی

نشانی: گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی اهواز، اهواز، ایران

تلفن: ۰۶۱-۳۳۳۴۸۴۲۰، دورنگار: ۰۶۱-۳۳۳۲۹۲۰۰، پست الکترونیکی: a.ezami@gmail.com

می دهد که خواص الکترونی اینگونه ابرشبکه ها به تغییر ضخامت لایه های اتمی نشانده شده روی هم به شدت وابسته است و رسانندگی در فصل مشترک بین لایه ها به شدت تغییر می کند [۸]. ساخت ابرشبکه $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ به روش PLD نیز یک فاز فرومغناطیس در دمای 360 K را نشان می دهد که سبب گذار الکترون از لایه های اتمی LaMnO_3 به لایه های اتمی SrMnO_3 در فصل مشترک لایه های اتمی می شود [۶]. اگرچه پیشرفت های اخیر در تکنیک های لایه نشانی از جمله PLD، Sputtering، MBE امکان تولید ابرشبکه ها را در آزمایشگاه فراهم کرده است [۹]، ساخت نمونه های ابرشبکه متشکل از لایه های اتمی نازک بسیار پرهزینه و نیازمند تجهیزات گران قیمت و پیشرفته آزمایشگاهی است. از این روی با استفاده از محاسبات کوانتومی با دقت بالایی خواص الکترونی و مغناطیسی ابرشبکه ها را بدون نیاز به تولید فیزیکی این سیستم ها می توان مورد بررسی قرار داد. با این روش می توان اثر ضخامت لایه ها بر خواص الکتریکی و مغناطیسی در مرز مشترک لایه های اتمی را بررسی کرد و پس از شناسایی و تعیین ضخامت های بهینه، به تولید و بررسی آزمایشگاهی این ترکیبات پرداخت. با وجود انجام آزمایش های تجربی فراوان بر روی ابرشبکه های ساخته شده از بلورهای اکسید پروسکایت، از دیدگاه نظری توصیف خواص الکترونی آن ها هنوز جای سوال های فراوانی دارد. اغلب محاسبات بر روی ابرشبکه ها با کدهای مختلفی از جمله vasp گزارش شده است به عنوان مثال در ابرشبکه سه گانه $\text{LaTiO}_3/\text{RO}/\text{LaNiO}_3$ ضریب الکترون گاتیوی متفاوت بین عناصر Ti و Ni سبب گذار بار در فصل مشترک لایه ها خواهد شد و این گذار بار سبب ایجاد پیکربندی مغناطیسی و خواص رسانندگی متفاوتی نسبت به حالت حجمی هر یک از نمونه های بکار برده می شود که بررسی حالت های الکترونی مختلف ایجاد شده بین لایه های اتمی ابرشبکه ها با کدهای محاسباتی متفاوت بسیار مورد توجه پژوهشگران در سال های اخیر گشته است [۱۰،۱۱]. برخی از محققین که این سیستم ها

خواص بلوری، الکتریکی و مغناطیسی آن ها در ساختارهای لایه ای و خلق حالت های بلوری جدید در مرز مشترک لایه ها بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. به عنوان مثال می توان به تغییر نظم مغناطیسی گزارش شده در فصل مشترک لایه های ترکیب $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ با SrTiO_3 به صورت ابرشبکه $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ اشاره کرد که یکی از نتایج بسیار مطلوب تغییر نظم مغناطیسی در ترکیب فوق و افزایش مقاومت مغناطیسی تا حدود 1800% است [۲]. یکی از زمینه های تحقیقاتی جدید در لایه های اکسید پروسکایت بررسی خواص این ترکیبات به صورت ساختارهای چندگانه و ساخت ترکیبات لایه ای به صورت ابرشبکه است که خواص فیزیکی بسیار جالبی را نشان می دهند. یک ابرشبکه، ساختاری متشکل از لایه های اتمی متناوب از دو یا چند ساختار مختلف است. یکی از قابلیت های ارزشمند دیده شده در ابرشبکه ها، امکان کنترل و تنظیم خواص مغناطیسی و الکترونی بسیار خوب این ترکیبات با استفاده از کنترل تعداد لایه ها است. برای مثال کنترل جفت شدگی الکتریکی و مغناطیسی در این ترکیبات سبب اصلاح نظم مغناطیسی در ساختارهای لایه ای می شود [۳،۴]. اکسیدهای پروسکایت با فرمول ABO_3 با جایگاه های A و B مشابه و غیرمشابه اگر به صورت لایه ای بر روی هم قرار بگیرند، در مرز مشترک لایه ها خواص بسیار متفاوتی نسبت به حالت بلوری آن ها مشاهده می شود [۵،۶]. به عنوان نمونه قرارگیری لایه های اتمی ابرشبکه هایی مثل $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ سبب بوجود آمدن گاز الکترونی دوبعدی در فصل مشترک لایه های اتمی می گردد. همچنین رسانندگی بسیار بالا در این ابرشبکه مشاهده شده است که بررسی خواص الکترونی آن نیز این مطلب را تایید می کند. انجام آنالیزهای مغناطیسی و مقاومت مغناطیسی و افزایش آن در مرز مشترک لایه ها در ابرشبکه $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ را نشان می دهد [۷].

ساخت ابرشبکه $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ بر روی زیرلایه SrTiO_3 به روش MBE و نتایج آنالیزهای XPS، TEM، XRD نشان

را به صورت تجربی مورد بررسی قرار داده‌اند اذعان دارند که درک دقیق خواص این ابرشبکه‌ها نیاز به محاسبات ساختار الکترونی دارند [۶،۱۲،۱۳]. به همین منظور، در این تحقیق هدف اصلی ساخت، مقایسه و بررسی الکترونی خواص ابرشبکه‌های $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ ، $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ و $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ به روش ابتدا به ساکن است. همان‌طور که در قسمت‌های قبل ذکر شد، بیشتر کارهای انجام شده بر روی هر یک از این ابرشبکه‌ها به صورت تجربی یا با استفاده از کدهای محاسباتی دیگری مانند vasp بوده است در این تحقیق سعی شده است از روش نظریه تابعی چگالی (DFT) و بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو استفاده شود زیرا این نرم‌افزار مبتنی بر تکنیک شبه پتانسیل و امواج تخت است و برای شبیه‌سازی کوانتومی در ابعاد اتمی و بررسی ساختارهای بلوری تشکیل دهنده لایه‌های اتمی ابرشبکه‌ها و بهینه‌سازی آن‌ها پرداخته که شامل ترکیب‌های LaMnO_3 ، SrTiO_3 ، SrMnO_3 و LaTiO_3 است و سپس با ساخت ابرشبکه‌های $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ ، $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ و $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ و بهینه‌سازی این ابرشبکه‌ها ساختار الکترونی و مغناطیسی آن‌ها را با استفاده از تقریب LDA+U و محاسبه انرژی برهمکنش تبادل‌ی نزدیک‌ترین همسایه‌ها بررسی و مورد مقایسه قرار دادیم. از آنجائیکه محاسبات انجام شده در این کار ابتدا به ساکن بوده تمام محاسبات با کد مذکور از جمله محاسبه پارامتر هابارد برای اتم‌های Ti و Mn به صورت مستقل و با استفاده از روش پاسخ خطی انجام گرفته است. همچنین جهت پیش‌بینی پیکربندی مغناطیسی ابرشبکه‌ها نیز از محاسبات انرژی برهمکنش تبادل‌ی استفاده شده و نتایج با سایر نتایج گزارش شده با روش‌های دیگر، مورد مقایسه قرار گرفته است.

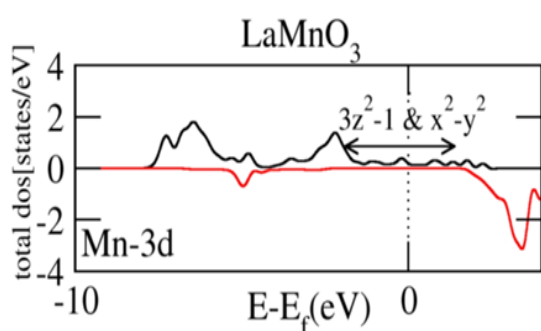
۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق به بررسی و مقایسه خواص الکترونی و مغناطیسی ابرشبکه‌های مواد بلوری $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$

گزارش شده است [۱۷-۱۵].
 هر سه ابرشبکه $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ ، $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ و $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ به ترتیب از ترکیب‌های بلوری اولیه LaMnO_3 ، SrTiO_3 ، SrMnO_3 و LaTiO_3 ساخته شده است که از نظر ساختار بلوری همگی پروسکایت مکعبی و دارای پارامترهای شبکه نزدیک به هم هستند. برای ساخت هر سه ابرشبکه فوق از زیرلایه SrTiO_3 که دارای پارامترهای شبکه نزدیک به سایر ترکیب‌ها برای ساخت ابرشبکه‌ها است، استفاده شده است. پارامتر شبکه درون صفحه $xy(a=b)$ در هر سه ابرشبکه را برابر ثابت شبکه زیرلایه در نظر می‌گیریم \AA $9.05/3$ و c پارامتر ابرشبکه در جهت محور z را طوری محاسبه کردیم که حجم محاسبه شده در هر بلور ثابت باقی بماند [۱۶،۱۸]. برای لایه‌های LaMnO_3 و SrTiO_3 در ابرشبکه $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ پارامترهای شبکه در راستای محور z به ترتیب $c_{\text{LMO}}=3/789$ و $c_{\text{STO}}=3/911$ (\AA)، در

۳- نتایج و بحث

با توجه به اینکه ابرشبکه‌های $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ ، $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ و $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ از لایه‌های اتمی متناوب ترکیب‌های بلوری LaMnO_3 ، SrTiO_3 ، SrMnO_3 و LaTiO_3 ساخته شده‌اند، بنابراین برای مقایسه ابرشبکه‌ها با ترکیب‌های بلوری سازنده آن‌ها ابتدا به بررسی و مقایسه خواص الکترونی و مغناطیسی ترکیب‌های بلوری تشکیل دهنده ابرشبکه‌ها می‌پردازیم.

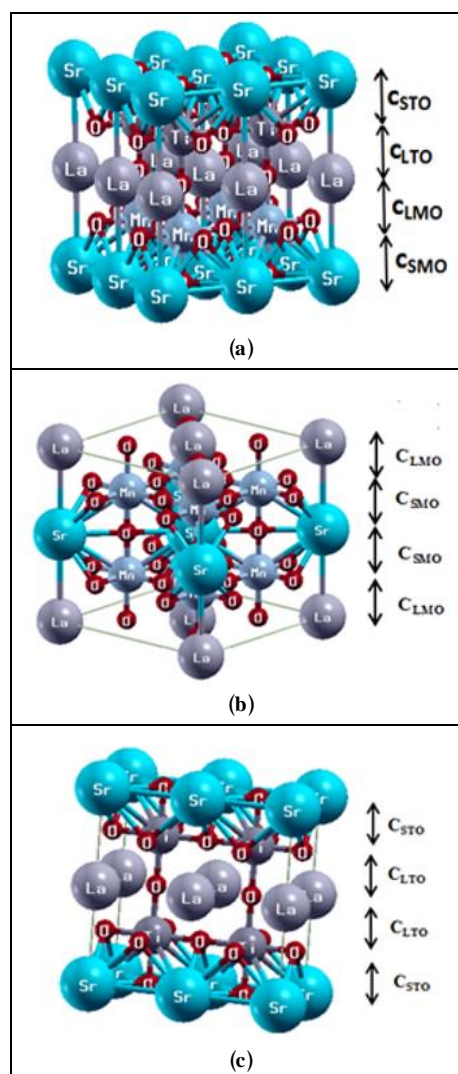


شکل ۲: چگالی حالت جزئی اتم‌های Mn را در حالت بلوری ترکیب LaMnO_3 را نشان می‌دهد. در حالت بلوری LaMnO_3 محدوده حالت e_g ، e_g $3/813$ eV است که به دو ارییتال d_{3z^2-1} ، $d_{x^2-y^2}$ شکافته شده است.

پس از بررسی ساختار الکترونی و مغناطیسی ترکیب‌های بلوری LaMnO_3 ، SrTiO_3 ، SrMnO_3 و LaTiO_3 دریافتیم که اگرچه این ترکیب‌ها همگی دارای ساختار بلوری پروسکایت هستند اما از نظر الکترونی و مغناطیسی دارای ساختارهای بسیار متفاوتی می‌باشند.

ترکیب پایه منگنات‌ها، ترکیب بلوری LaMnO_3 است که دارای برهمکنش‌های شبکه‌ای، آشفستگی‌ها و گذارهای ساختاری و مغناطیسی مختلفی است در این ترکیب یون‌های منگنز به صورت Mn^{3+} با حالت الکترونی $t_{2g}^3 e_g^1$ است که این نوع پیکربندی الکترونی در نتیجه اثر آشفستگی یان تیلر ایجاد می‌شود و سبب شکسته شدن تقارن هشت‌وجهی MnO_6 و از بین رفتن تبهگنی e_g به دو حالت ارییتال d_{3z^2-1} و $d_{x^2-y^2}$ می‌گردد [۱۹، ۲۰]. شکل ۲ چگالی حالت‌های جزئی محاسبه شده برای اسپین‌های اکثریت و اقلیت اتم Mn

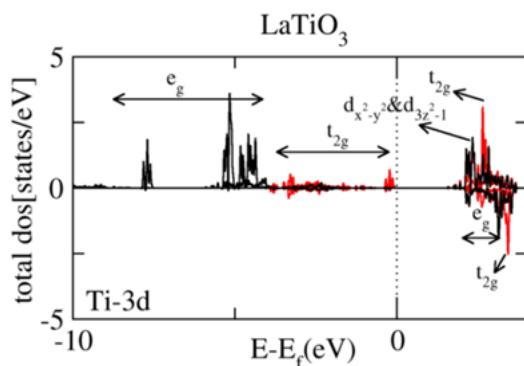
ابربشکه $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ برای لایه‌های LaMnO_3 و SrMnO_3 به ترتیب $\text{CLMO}=3/878$ و $\text{CSMO}=3/650$ و در ابرشبکه $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ برای لایه‌های LaTiO_3 و SrTiO_3 به ترتیب $\text{CLTO}=3/905$ و $\text{CSTO}=4/103$ محاسبه شد. انرژی قطع برای هر سه ابرشبکه 30 Ry و نقاط ویژه k به ترتیب 512 ، 64 و 216 برای ابرشبکه‌های $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ ، $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ و $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ بهینه گردید. نوع تابع پهن‌شدگی برای ابرشبکه‌های $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ و $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ با مقدار 0.15 mp و برای ابرشبکه $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ با مقدار 0.15 mV بدست آمد.



شکل ۱: بطور شماتیک، (a) لایه‌های ابرشبکه $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ (b) لایه‌های ابرشبکه $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ و (c) لایه‌های ابرشبکه $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ را نشان می‌دهد.

بلوری ترکیب SrTiO_3 محدوده ارییتال های t_{2g} (d_{zx} , d_{zy}) برابر $1/808 \text{ eV}$ و محدوده ارییتال t_{2g} d_{xy} برابر $1/798 \text{ eV}$ در اطراف انرژی فرمی است.

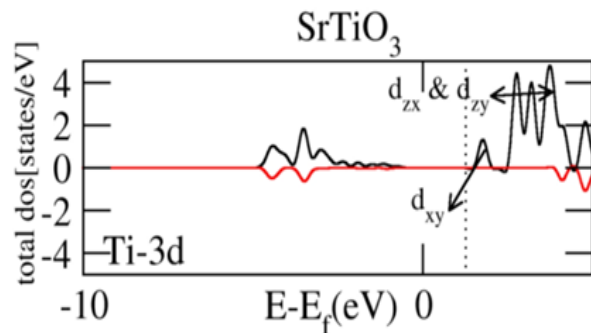
ترکیب SrMnO_3 دارای ساختار پروسکایت مکعبی است که در حالت پایه یون های منگنز به صورت Mn^{4+} با حالت ارییتال $t_{2g}^3 e_g^0$ سبب بوجود آمدن نظم مغناطیسی پادفرومغناطیس نوع G می گردند. الکترون های اتم Mn در نزدیک سطح فرمی کاملاً جایگزیده نیستند و گستردگی اشغال آنها در ارییتال ها دلیل اصلی ایجاد خواص مغناطیسی در سیستم می گردند. چگالی حالت های جزئی ارییتال های e_g و t_{2g} در شکل ۴ نشان می دهند که الکترون های تراز e_g به صورت گسترده نزدیک سطح فرمی در نوار رسانش قرار دارند که در هر دو حالت اسپین اکثریت و اقلیت ارییتال d_{3z^2-1} ارییتال غالب است و محدوده آن در نزدیکی انرژی فرمی $1/932 \text{ eV}$ است. الکترون های تراز t_{2g} به صورت جایگزیده در نواحی دورتر از خط فرمی قرار دارند.



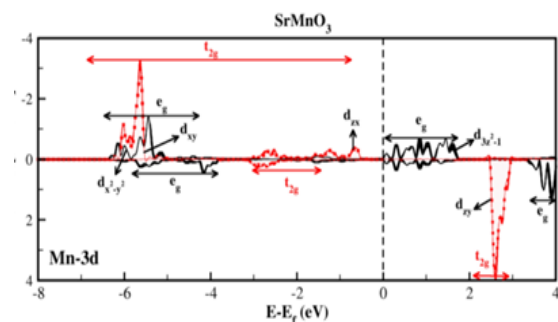
شکل ۵: چگالی حالت جزئی اتم Ti در حالت بلوری ترکیب LaTiO_3 را نشان می دهد، که در نزدیکی سطح فرمی ارییتال t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) و محدوده آن در سطح فرمی $1/112 \text{ eV}$ است.

ساختار ترکیب LaTiO_3 یک ساختار بلوری پروسکایت مکعبی می باشد که حالت الکترونی یون Ti^{3+} با وجود یک الکترون در پوسته ۳d شدیداً تبهگن است، می توان فرض کرد که ترکیب LaTiO_3 توسط یک جفت شدگی الکترون-شبهه قوی توصیف می شود. در این ساختار بلوری پروسکایت مکعبی شش یون O^{2-} به صورت یک هشت وجهی یون

ترکیب بلوری LaMnO_3 را نشان می دهد. نتایج محاسبات در شکل ۲ نشان می دهد که در حالت بلوری LaMnO_3 محدوده حالت e_g در حوالی انرژی فرمی، $3/813 \text{ eV}$ است که به دو ارییتال $d_{x^2-y^2}$ و d_{3z^2-1} شکافته شده است.



شکل ۳: چگالی حالت جزئی اتم Ti در حالت بلوری ترکیب SrTiO_3 را نشان می دهد. در حالت بلوری ترکیب SrTiO_3 محدوده ارییتال های t_{2g} (d_{zx} , d_{zy}) برابر $1/808 \text{ eV}$ و محدوده ارییتال t_{2g} d_{xy} برابر $1/798 \text{ eV}$ است.



شکل ۴: چگالی حالت جزئی اتم Mn در حالت بلوری ترکیب SrMnO_3 را نشان می دهد. در حالت بلوری ترکیب SrMnO_3 محدوده ارییتال های e_g در نزدیکی سطح فرمی $1/932 \text{ eV}$ است.

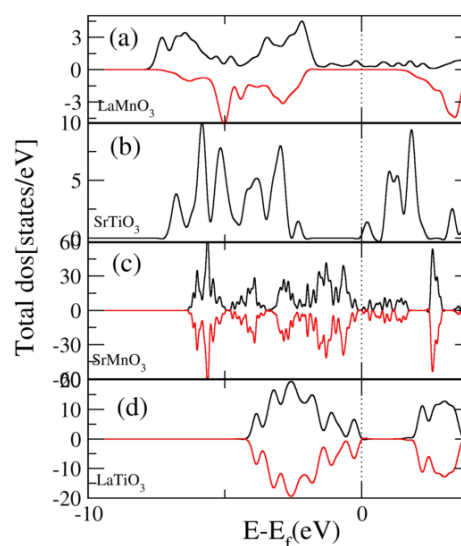
در ساختار پروسکایت مکعبی SrTiO_3 سه یون Sr^{2+} ، Ti^{4+} و O^{2-} وجود دارد. در این ترکیب Ti^{4+} شامل $\text{Ti } 3d t_{2g}^0 e_g^0$ است و صفحات اتمی (Sr^{2+}O) بطور متناوب در کنار صفحات (Ti^{4+}O) قرار دارند و با وجود حالت ارییتال خالی t_{2g} یک ترکیب عایق نواری با فاز پارامغناطیس می سازد [۱۶]. شکل ۳ چگالی حالت جزئی برای اسپین های اکثریت و اقلیت اتم Ti در ترکیب بلوری SrTiO_3 را نشان می دهد. در حالت

مغناطیسی و الکتریکی این ترکیب‌های بلوری به ساخت ابرشبکه‌های متشکل از این ترکیب‌های بلوری به صورت لایه‌های اتمی متفاوت می‌پردازیم.

پس از ساخت ابرشبکه‌های بلوری $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ ، $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ و $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ با توجه به اینکه لایه‌های اتمی تشکیل دهنده ابرشبکه‌ها نسبت به حالت بلوری آن‌ها متفاوت می‌باشند، برای پیش‌بینی پیکربندی مغناطیسی ابرشبکه‌ها، انرژی برهمکنش تبدیلی بین اتم‌های همسایه را در هر ابرشبکه بطور جداگانه محاسبه کردیم. انرژی برهمکنش تبدیلی، حاصل اختلاف انرژی فرومغناطیس و پادفرومغناطیس هر دو اتم همسایه ($E_{\uparrow\uparrow} - E_{\uparrow\downarrow}$) است که از روی انرژی برهمکنش تبدیلی می‌توان نوع پیکربندی مغناطیسی ابرشبکه‌ها را پیش‌بینی نمود. نتایج محاسبات انرژی برهمکنش تبدیلی برای هر یک از ابرشبکه‌ها در جدول ۱ آمده است. در جدول ۱، J_1 انرژی برهمکنش تبدیلی بین اتم Ti-Mn در امتداد محور z ، J_2 انرژی برهمکنش تبدیلی بین اتم Mn-Mn در امتداد محور z ، J_3 انرژی برهمکنش تبدیلی بین اتم Ti-Ti در امتداد محور z ، J_4 انرژی برهمکنش تبدیلی بین اتم Mn-Mn در امتداد محور x و J_5 انرژی برهمکنش تبدیلی بین اتم Ti-Ti در امتداد محور x است.

نتایج محاسبات انرژی برهمکنش تبدیلی ابرشبکه‌های ساخته شده نشان می‌دهد که قرار گرفتن لایه‌های اتمی مختلف بر روی هم در هر سه ابرشبکه، با وجود اینکه ترکیب‌های بلوری سازنده ابرشبکه‌ها دارای نظم‌های مغناطیسی متفاوتی هستند (LaTiO_3 و SrMnO_3 هم هر دو پادفرومغناطیس، LaMnO_3 فرومغناطیس و SrTiO_3 پارامغناطیس) ولی با قرارگیری لایه‌های اتمی به صورت ترکیبی از آن‌ها بر روی هم در فصل مشترک لایه‌ها نظم مغناطیسی تغییر می‌کند. شکل ۷ (a)، (b) و (c) چگالی حالات کلی ابرشبکه‌های $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ ، $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ و $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ را به ترتیب نشان می‌دهد که تاییدی بر نتایج بدست آمده از محاسبه انرژی برهمکنش تبدیلی است.

Ti^{3+} را احاطه می‌کنند که نزدیک‌ترین همسایه‌های دوم آن هشت یون La^{3+} واقع در رئوس مکعب هستند. در واقع سلول واحد ترکیب LaTiO_3 حاوی چهار یون Ti^{3+} است که هر یک توسط هشت وجهی اکسیژن احاطه شده است. نظم مغناطیسی ترکیب LaTiO_3 پادفرومغناطیس نوع G است. نتایج در شکل ۵ نشان می‌دهد که محدوده ارییتال $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ در نزدیکی انرژی فرمی برابر $4/112\text{eV}$ است.



شکل ۶: (a) چگالی حالات کلی ترکیب بلوری LaMnO_3 ، (b) چگالی حالات کلی ترکیب بلوری SrTiO_3 و (c) چگالی حالات کلی ترکیب بلوری SrMnO_3 و (d) چگالی حالات کلی ترکیب بلوری LaTiO_3 را نشان می‌دهد. خط چین محل انرژی فرمی را در نمودارها نشان می‌دهد.

شکل ۶ (a)، (b)، (c) و (d) چگالی حالات کلی ترکیب‌های بلوری LaTiO_3 ، SrMnO_3 ، SrTiO_3 ، LaMnO_3 را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود ترکیب بلوری LaMnO_3 (فرومغناطیس و شبه فلز در ساختار مکعبی ایده‌آل)، ترکیب SrMnO_3 (عایق و پادفرومغناطیس نوع G)، ترکیب SrTiO_3 (عایق و پارامغناطیس) و ترکیب LaTiO_3 (عایق و پادفرومغناطیس نوع G) دارای ساختار الکترونی، نظم‌های مغناطیسی متفاوت و از نظر الکتریکی نیز دارای فازهای مختلفی می‌باشند. با توجه به تفاوت‌های الکترونی،

سبب تولید رسانش در فصل مشترک می‌شوند. در ابرشبکه فوق حالت‌های ظرفیت LaO/TiO_2 با هم تلفیق می‌شوند و به Ti اجازه می‌دهند که یک ساختار الکترونی جدید را بازسازی کند. همان‌طور که در شکل ۱ (a) دیده می‌شود، در ابرشبکه $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ در راستای محور z ، اتم Mn در لایه اول (MnO_2) با اتم Mn در لایه دوم (MnO_2) در مجاورت هم قرار دارند که انرژی برهم کنش تبادل بین اتم‌ها در دو لایه اول منفی بدست آمده است ($J_2 < 0$) به این معنی که طبق تعریف انرژی برهمکنش تبادل، از نظر نظم اسپینی هر دو اتم دارای جهت‌گیری‌های موازی هستند. اتم Mn لایه دوم (MnO_2) با اتم Ti لایه بعدی (لایه سوم TiO_2) در مجاورت هم قرار دارند که نتیجه محاسبه برهمکنش تبادل بین اتم‌ها در این دو لایه در راستای محور z نیز منفی بدست آمده است ($J_1 < 0$). همچنین اتم Ti لایه سوم (TiO_2) با اتم Ti لایه چهارم (TiO_2) در برهمکنش است و انرژی برهمکنش تبادل بین آن‌ها نیز منفی است ($J_3 < 0$). انرژی برهمکنش تبادل بین نزدیک‌ترین همسایه‌ها درون صفحه xy نیز محاسبه شده است. نتایج محاسبات در جدول ۱ نشان می‌دهد، در امتداد محور x نیز جهت‌گیری اسپینی بین اتم‌های Mn-Mn و Ti-Ti موازی است. از نتایج محاسبات می‌توان نتیجه گرفت که پیکربندی مغناطیسی ابرشبکه $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ در همه راستاها فرومغناطیس است. همان‌طور که در ساخت آزمایشگاهی اینگونه ابرشبکه‌ها گزارش شده است با کاهش ضخامت لایه‌های اتمی در حد نانومتر به روش‌های مختلف، فصل مشترک لایه‌ها به سمت پیکربندی فرومغناطیس و تونل‌زنی ساده‌تر الکترون‌ها در فصل مشترک لایه‌های اتمی پیش می‌رود و آرانجائیکه لایه‌های اتمی در فصل مشترک ابرشبکه‌های ساخته شده در کار حاضر در محدوده نانومتری است این مطلب تاییدی بر نتایج این تحقیق می‌باشد [۱۳، ۱۰].

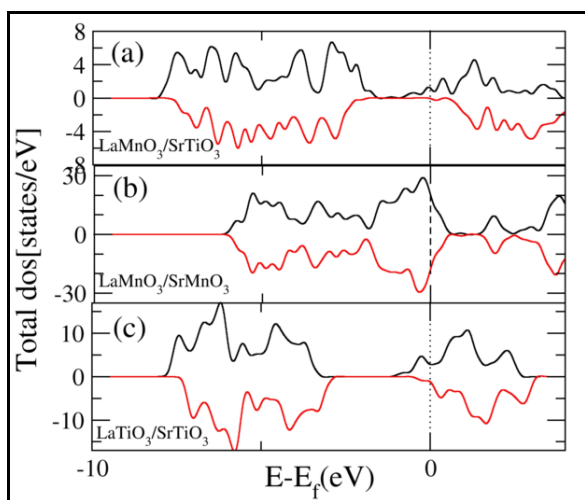
در ابرشبکه $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ انرژی برهمکنش تبادل بین اتم‌های Mn-Mn در راستای محور z ، ($J_2 < 0$) و همچنین در صفحه xy ، ($J_4 < 0$) منفی بدست آمده است که نشان دهنده

جدول ۱: نتایج محاسبات انرژی برهمکنش تبادل برای نزدیک‌ترین همسایه‌ها در هر سه ابرشبکه $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ ، $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ و $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ را نشان می‌دهد که J_1 انرژی برهمکنش تبادل بین اتم Ti-Mn در امتداد محور z ، J_2 انرژی برهمکنش تبادل بین اتم Mn-Mn در امتداد محور z ، J_3 انرژی برهمکنش تبادل بین اتم Ti-Ti در امتداد محور z ، J_4 انرژی برهمکنش تبادل بین اتم Mn-Mn در امتداد محور x و J_5 انرژی برهمکنش تبادل بین اتم Ti-Ti در امتداد محور x است.

eV	$\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$	$\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$	$\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$
J_1	$-2.01 \cdot 10^{-3}$	-----	-----
J_2	$-4.90 \cdot 10^{-3}$	$-4.01 \cdot 10^{-3}$	-----
J_3	$-1.40 \cdot 10^{-3}$	-----	$-0.82 \cdot 10^{-3}$
J_4	$-2.80 \cdot 10^{-3}$	$-7.21 \cdot 10^{-3}$	-----
J_5	$-3.10 \cdot 10^{-3}$	-----	$-1.23 \cdot 10^{-3}$

اکسیدهای پروسکایت در حالت ظرفیت خود به صورت $A^{x+}B^{y+}O_3^{2-}$ هستند که $x+y=6$ [۱۸]. در حالت بلوری، این ترکیبات در جهت محور z دارای صفحات تناوبی هستند که به صورت $A^{x+}O_2^{2-}$ و $B^{y+}O_2^{2-}$ روی هم قرار می‌گیرند. به عنوان مثال در ابرشبکه $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ ساختار یونی ترکیب LaMnO_3 به صورت $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ است که لایه‌های تناوبی آن $(\text{LaO})^+$ و $(\text{MnO}_2)^-$ است و ساختار یونی ترکیب SrTiO_3 به صورت $\text{Sr}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ است که دارای صفحات تناوبی و خنثی $(\text{SrO})^0$ و $(\text{TiO}_2)^0$ است. قرارگیری صفحات در ابرشبکه مذکور بر روی هم در فصل مشترک (همان‌طور که در شکل ۱ ملاحظه می‌شود) سبب ایجاد یک قطبش ناپیوسته می‌شود که به فاجعه قطبش معروف است [۲۱]. انتقال الکترون از LaMnO_3 به SrTiO_3 از ایجاد فاجعه قطبش جلوگیری می‌کند که این الکترون‌های اضافی نوار $\text{Ti}3d$ را اشغال می‌کنند و سبب می‌شوند تا Ti^{4+} در حالت بلوری به Ti^{3+} در فصل مشترک تبدیل شود و سبب رسانش در فصل مشترک گردد. در ابرشبکه ساخته شده از این دو ترکیب قطبش در فصل مشترک می‌تواند سبب ایجاد ساختار مغناطیسی جدیدی شود. در ابرشبکه $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ صفحات تناوبی فصل مشترک که در مجاورت هم قرار می‌گیرند عبارتند از $(\text{LaO})^+ / (\text{TiO}_2)^0$ و $(\text{SrO})^0 / (\text{MnO}_2)^-$ که

جهت گیری اسپینی موازی بین نزدیکترین همسایه‌ها است که در توافق خوبی با نتایج آزمایشگاهی گزارش شده است [۱۶]. در ابرشبکه $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ با اضافه شدن لایه SrO بین لایه‌های ترکیب بلوری LaMnO_3 می‌توان ابرشبکه ساخته شده را معادل با آلیاژ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ در نظر گرفت. بنابراین با این جایشانی تعداد الکترون‌های قرار گرفته در ارییتال‌های t_{2g} e_g Mn کاهش می‌یابد و یون‌های Mn^{3+} به Mn^{4+} تغییر می‌کنند [۲۲]. محاسبات نشان می‌دهد که با این تغییر، ممان مغناطیسی بلور LaMnO_3 با اضافه شدن لایه SrO در این ترکیب به صورت ابرشبکه $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ از $4 \mu_B$ کمتر می‌شود. دیاگرام فازی ترکیب $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ نشان می‌دهد که آلیاژ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ از نظر الکتریکی فلز و از نظر مغناطیسی فرومغناطیس است [۲۳] که تطابق بسیار خوبی با نتایج بدست آمده ما در ابرشبکه $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ با تغییر لایه‌های اتمی دارد که این مطلب نیز می‌تواند تاییدی بر صحت محاسبات ما با تقریب LDA+U در ساخت ابرشبکه باشد.



شکل ۷: (a) چگالی حالات کلی ابرشبکه $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ ، (b) چگالی حالات کلی ابرشبکه $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ و (c) چگالی حالات کلی ابرشبکه $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ را نشان می‌دهد. خط چین محل انرژی فرمی را در نمودارها نشان می‌دهد.

نتایج محاسبه شده در جدول ۱ نشان می‌دهد که در ابرشبکه $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ انرژی برهمکنش تبدیلی بین اتم‌های Ti-Ti در راستای محور z ، ($J_3 < 0$) و در صفحه xy ، ($J_5 < 0$) منفی است، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که جهت گیری اسپینی بین لایه‌ها در این ابرشبکه نیز در همه راستاها موازی است. بیشترین واهلش ساختاری در لایه TiO_2 در فصل مشترک ابرشبکه $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ اتفاق می‌افتد که یون Ti در لایه بالایی در فصل مشترک به صورت $\text{Ti}^{0.5}$ و در لایه پایینی به صورت Ti^1 است و ابرشبکه رفتار یک آشفستگی شبه فروالکتریک در بار منفی یون O و بار مثبت یون Ti می‌شود. این آشفستگی سبب ایجاد یک گشتاور دوقطبی می‌گردد و یک میدان کولنی توسط جایشانی Sr^{2+} و La^{3+} خلق می‌شود. به عبارت دیگر انتقال الکترون از LaTiO_3 به SrTiO_3 باعث می‌شود تا در فصل مشترک لایه‌های اتمی Ti^{4+} به Ti^{3+} تبدیل شود و سبب رسانش در فصل مشترک می‌گردد که این مطلب در گزارشات تجربی و با کاهش ضخامت لایه‌ها در محدوده نانومتر تایید می‌گردد [۷].

همان‌طور که از محاسبات دیده می‌شود با تغییر لایه‌ها در ابرشبکه‌های مذکور خواص پایه ترکیب‌های بلوری تغییر خواهند کرد. جایگاه A و B ترکیب بلوری پروسکایت ABO_3 در ساختار لایه‌ای ابرشبکه عناصری قابل جایشانی هستند به عنوان مثال اگر ترکیب مولد منگنیت‌ها یعنی ترکیب بلوری LaMnO_3 را در ابرشبکه $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ و $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ به صورت پایه در نظر بگیریم، هر دو ابرشبکه $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ و $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ معادل با آلیاژی هستند که در آن اتم Sr با درصد ۰/۵ در جایگاه La جایشانی شده و علاوه بر آن در ابرشبکه بلوری $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ ، Ti نیز با درصد ۰/۵ به جای Mn جایشانی شده است. همچنین در ابرشبکه $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ علاوه بر جایشانی اتم Sr در جایگاه La اتم Ti نیز به جای اتم Mn جایشانی گردیده است. در نظر گرفتن ابرشبکه‌ها در مقایسه با آلیاژ متناظر آن‌ها نشان می‌دهد که ابرشبکه بلوری $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ با آلیاژ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ، ابرشبکه

۴- نتیجه گیری

را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز بواسطه پشتیبانی فنی از این کار اعلام می‌دارند.

مراجع

- [1] A. Erdemir, *Tribology International*, **38**, 2005, 249.
- [2] S. Piskunov, E. Heifets, R. Eglitis, G. Borstel, *Computational Materials Science*, **29**, 2004, 165.
- [3] H. Liu, C. Ma, P. Zhou, S. Dong, J.M. Liu, *Journal of Applied Physics*, **113**, 2013, 17D902.
- [4] F. Cossu, N. Singh, U. Schwingenschlogl, *Applied Physics Letters*, **102**, 2013, 2013042401.
- [5] S. Okamoto, A.J. Millis, N.A. Spaldin, *Physical Review Letters*, **97**, 2006, 056802.
- [6] M. Keuncke, F. Lyzwa, D. Schwarzbach, V. Roddatis, N. Gauquelin, K. MullerCaspary, *Advanced Functional Materials*, **30**, 2019, 1808270.
- [7] N. Lebedev, M. Stehno, A. Rana, N. Gauquelin, J. Verbeeck, A. Brinkman, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **33**, 2020, 055001.
- [8] B.I. Edmondson, S. Liu, S. Lu, H. Wu, A. Posadas, D.J. Smith, X.P.A. Gao, *Journal of Applied Physics*, **124**, 2018, 185303.
- [9] T. Yu, P. Chen, L. Zhou, X. Ning, B. Deng, X. Shi, *Materials Letters*, **242**, 2019, 95.
- [10] T.C. Kaspar, P.V. Sushko, S.R. Spurgeon, M.E. Bowden, D.J. Keavney, R.B. Comes, *Advanced Materials Interfaces*, **6**, 2019, 1801428.
- [11] F. Yao, L. Zhang, J. Meng, X. Liu, X. Zhang, W. Zhang, *Journal of Applied Physics*, **123**, 2018, 115304.
- [12] W.S. Choi, D. Jeong, S.S.A. Seo, Y. Lee, T. Kim, S. Jang, *Physical Review B*, **83**, 2011, 195113.
- [13] M. Li, C. Tang, T.R. Paudel, D. Song, W. Lu, K. Han, *Advanced Materials*, **31**, 2019, 1901386.
- [14] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, *Journal of physics: Condensed Matter*, **21**, 2009, 395502.
- [15] A. Ohtomo, D. Muller, J. Grazul, *Nature*, **419**, 2002, 378.
- [16] B. Nanda, S. Satpathy, *Physical Review B*, **79**, 2009, 054428.
- [17] W. Gao, A. Wei, J. Sun, D. Shang, J. Wang, T. Zhao, *Applied Physics Letters*, **96**, 2010, 262503.
- [18] K. Janicka, J.P. Velev, E.Y. Tsymlal, *Journal of Applied Physics*, **103**, 2008, 07B508.
- [19] B. Nanda, S. Satpathy, *Physical Review B*, **78**, 2008, 054427.
- [20] H. Yamada, M. Kawasaki, T. Lottermoser, T. Arima, Y. Tokura, *Applied Physics Letters*, **89**, 2006, 052506.
- [21] K. Janicka, J.P. Velev, E.Y. Tsymlal, *Physical Review Letters*, **102**, 2009, 106803.
- [22] R.E. Cohen, H. Krakauer, *Ferroelectrics*, **136**, 1992, 65.
- [23] Y. Tokura, *JSAP International*, **2**, 2000, 12.

در این تحقیق به دلیل وجود عناصر با همبستگی قوی از محاسبات با تقریب LDA+U استفاده کردیم و با استفاده از روش پاسخ خطی مقدار پارامتر هابارد را برای اتم منگنز $U_{Mn}=3/5$ eV (Mn) و برای اتم تیتانیوم $U_{Ti}=5$ eV بدست آوردیم که در توافق خوبی با نتایج تجربی است. خواص الکتریکی و مغناطیسی ابرشبکه‌های بلوری $LaTiO_3/SrTiO_3$ و $LaMnO_3/SrMnO_3$ ، $LaMnO_3/SrTiO_3$ با استفاده از کد محاسباتی کوانتوم اسپرسو و بر پایه نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار دادیم. با محاسبه چگالی حالات جزئی ترکیب‌های بلوری اولیه و محاسبه چگالی حالات ابرشبکه‌ها دیده شد که با وجود شباهت ساختاری ترکیب‌های بلوری $LaTiO_3$ ، $SrMnO_3$ ، $SrTiO_3$ ، $LaMnO_3$ و $SrTiO_3$ اما با قرار دادن لایه‌های اتمی به صورت متناوب در فصل مشترک در ابرشبکه‌ها از نظر ساختار الکترونی، خواص مغناطیسی و الکتریکی نسبت به حالت‌های بلوری تشکیل دهنده آن‌ها تفاوت‌های چشمگیری از خود نشان می‌دهند. محاسبه انرژی برهمکنش تبادل ابرشبکه‌های $LaTiO_3/SrTiO_3$ و $LaMnO_3/SrMnO_3$ ، $LaMnO_3/SrTiO_3$ نشان می‌دهد که پیکربندی مغناطیسی هر سه ابرشبکه در فصل مشترک لایه‌ها فرومغناطیس بوده که با نتایج تجربی مطابقت خوبی دارد.

سپاسگزارى

نویسندگان این مقاله بدینوسیله مراتب قدردانی و تشکر خود