Archive of SID

مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران

مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۸، شمارهٔ ۳، پاییز ۱۳۸۷

محاسبهٔ ابتدا به ساکن پارامتر هابارد در بلورهای NiO و Gd

علیرضا فقیهی[۱] و سعید جلالی اسد آبادی[۱و۲]

۱. گروه فیزیک، دانشکدهٔ علوم، دانشگاه اصفهان، خیابان هزار جریب، اصفهان

۲. مرکز تحقیقات علوم و تکنولوژی نانو، دانشگاه اصفهان، خیابان هزارجریب، اصفهان

(دریافت مقاله: ۸۶/۱۱/۱ ؛ دریافت نسخهٔ نهایی: ۸۷/۴/۱۳)

چکیده

در این مقاله پارامتر هابارد در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی (DFT) به روش امواج تخت بهبود یافته خطی به علاوه اربیتالهای موضعی با پتانسیل کامل در ترکیب NiO و بلور Gd به عنوان دستگاههای همبستهٔ قوی که به ترتیب دارای اربیتالهای ۳d و ۴f نیمه پر می‌باشند با ساختن یک ابر سلول انجام شده است. در ترکیب NiO پارامتر هابارد ۵/۹eV و در بلور Gd این پارامتر برابر با، ۵/۷eV محاسبه شده‌اند. مقادیر محاسبه شده در توافق بسیار خوبی با نتایج تجربی و محاسباتی می‌باشند. با استفاده از مقادیر محاسبه شده وتقریبهای GGA و LDA+U خواص ساختاری NiO و Gd مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نتایج محاسبات LDA+U نشان دهندهٔ توافق بسیار خوب با نتایج تجربی و بهبودی قابل توجه نسبت به تقریب GGA و از طرف دیگر مناسب بودن روش به‌کار رفته برای محاسبه پارامتر هابارد در این دستگاههای همبسته قوی است.

واژه‌های کلیدی: DFT، APW+lo، پارامتر هابارد (U)، LDA+U

۱. مقدمه

توصیف و بررسی دستگاههای الکترونی همبستهٔ قوی به دلیل ویژگیهای ساختاری و کاربردهای منحصر به فرد آنها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. اهمیت این موضوع از زمان کشف ابر رساناهای دما بالا که در ساخت آنها از ترکیبات دستگاههای همبستهٔ قوی از جمله عناصر فلزات واسطه مانند Cu و عناصر خاکیهای کمیاب مانند Gd و Yb و Er و La استفاده می‌شود، دو چندان شده است. لذا در ۵۰ سال گذشته جستجو برای رهیافتهایی که بتواند این ساختارها را به خوبی توضیح دهد به صورت ویژه‌ای مورد توجه قرار گرفته است. بررسی این دستگاهها در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی (DFT) نیز از این جمله می‌باشد. تقریبهای گسترده‌ای که در نظریهٔ تابعی چگالی برای محاسبهٔ انرژی تبادلی- همبستگی به‌کار می‌رود اساساً بر ویژگیهای گاز الکترونی همگن بنا شده است. از این رو در برخی موارد ویژگیهای رفتار الکترونی دستگاه مورد بررسی کاملا اشتباه پیش بینی می‌شود. از جمله این تقریبها، تقریبهای LDA و GGA می‌باشند. در همین راستا آنیسیمو در سال ۱۹۹۱رهیافت LDA+U، را ارائه کرد. این رهیافت موفقیتهای قابل توجهی نسبت به تقریبهای LDA و GGA برای دستگاههای همبستهٔ قوی کسب کرده است. چارچوب شکل تابعی انرژی LDA+U بر اساس مدل هامیلتونی هابارد [۱] می‌باشد. نتایجی که از این روش به‌دست می‌آیند به شدت به شناسایی اربیتالهای جایگزیده و انتخاب پارامتر برهم‌کنش کولنی، الکترون ـ الکترون (U) مناسب وابسته‌اند. بنابراین محاسبه پارامتر U (پارامتر هابارد) نقش اساسی در بررسی این دستگاهها ایفا می‌کند. روشهای مختلفی هم به صورت تجربی و هم به صورت ابتدا به ساکن در این زمینه ارائه شده‌اند [۲، ۳ و ۴]. از جملهٔ این روشها انجام محاسبات در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی (DFT) و با استفاده از تقریبهای مختلف است [۵]. ما ابتدا با یک روش ابتدا به ساکن پارامتر هابارد را برای ترکیب NiO و بلور Gd

www.SID.ir

Archive of SID

محاسبه کرده و سپس با بررسی ساختار الکترونی آنها در تقریب LDA+U مناسب بودن این روش ابتدا به ساکن را برای محاسبه پارامتر هابارد نشان می‌دهیم.

۲. روش محاسبهٔ پارامتر U

مفهوم برهم‌کنش کولنی الکترون ـ الکترون (U) در اربیتالهای جایگزیده، دقیقا توسط هرینگ [۶] مورد بحث قرار گرفته است. در دستگاههای همبستهٔ قوی مثلا در یک دستگاه الکترونی دارای اربیتال ۳d که n الکترون در اربیتال ۳d هر اتم وجود دارد، U برابر است با مقدار انرژی لازم برای انتقال یک الکترون از اربیتال ۳d یک اتم به اربیتال ۳d اتم دیگر. به عبارت دیگر میزان انرژی لازم برای این انتقال به صورت

$$2(d^n) \rightarrow d^{n+1} + d^{n-1}, \qquad (1)$$

به عنوان پارامتر هابارد U معرفی می‌شود.

روشی را که ما برای انجام محاسبات از آن استفاده می‌کنیم روشی است که توسط آنیسیمو و گونارسون ارائه شده است و یک روش کاملاً ابتدا به ساکن می‌باشد [۷]. آنیسیمو و گونارسون بر اساس تعریف هرینگ با لحاظ کردن پدیده‌های ناشی از استتار، انتگرال کولنی استتار شده F°_{eff} را که مشابه با انتگرال اسلیتر استتارنشده F° قابل محاسبه می‌باشد ارائه کرده‌اند [۸]. در یک اتم U با F° کاملا هم‌ارزند. اما به دلیل اثرات ناشی از استتار، U موثر در جامدات خیلی کوچکتر از F° برای اتمها می‌باشد. لذا با در نظر گرفتن تغییرات انرژی فرمی، F°_{eff} برای تراز ۳d به صورت زیر قابل محاسبه است [۷].

$$F^{\circ}_{eff} = \varepsilon_{3d\uparrow}\left(\frac{n}{2}+\frac{1}{2},\frac{n}{2}\right) - \varepsilon_{3d\uparrow}\left(\frac{n}{2}+\frac{1}{2},\frac{n}{2}-1\right) - \varepsilon_F\left(\frac{n}{2}+\frac{1}{2},\frac{n}{2}\right) + \varepsilon_F\left(\frac{n}{2}+\frac{1}{2},\frac{n}{2}-1\right), \qquad (2)$$

که در آن ε_{3d}، ویژه مقدار مربوط به تراز ۳d با اسپین بالاست، n تعداد الکترونهای پوسته ۳d و ε_F ویژه مقدار مربوط به تراز فرمی است. با توجه به مفهوم بر هم‌کنش کولنی الکترون ـ الکترون، معادلهٔ (۱) برای تراز جایگزیدهٔ ۴f نیز قابل بیان است. بنابراین از رابطه‌ای مشابه رابطهٔ (۲) می‌توان F°_{eff} را برای تراز ۴f محاسبه نمود. این رابطه به صورت زیر

$$F^{\circ}_{eff} = \varepsilon_{4f\uparrow}\left(\frac{n}{2}+\frac{1}{2},\frac{n}{2}\right) - \varepsilon_{4f\uparrow}\left(\frac{n}{2}+\frac{1}{2},\frac{n}{2}-1\right) - \varepsilon_F\left(\frac{n}{2}+\frac{1}{2},\frac{n}{2}\right) + \varepsilon_F\left(\frac{n}{2}+\frac{1}{2},\frac{n}{2}-1\right) \qquad (3)$$

قابل بیان است. ما F°_{eff} را از رابطهٔ (۲) برای ترکیب NiO و از رابطهٔ (۳) برای بلور Gd به گونه‌ای که توضیح خواهیم داد محاسبه می‌کنیم.

۳. جزئیات محاسبات

ما در این مقاله از کد نرم افزاری WIEN2k و از روش امواج تخت بهبود یافته خطی به علاوه اربیتالهای موضعی (APW+lo) استفاده می‌کنیم. این برنامه بر نظریهٔ تابعی چگالی (DFT) استوار است. با رعایت عدم همپوشانی کرات موفین ـ تین برای NiO مقادیر $R_{MT} = 2/1\ a.u.$ و $R_{MT} = 1/65\ a.u.$ به ترتیب برای Ni و O و مقدار R_{MT}=۲/۵ a.u. برای Gd انتخاب شده‌اند. برای انجام محاسبات تعداد ۲۰۰۰ نقطهٔ K برای NiO و برای Gd در فاز fcc، ۲۰۰۰ نقطه K و در فاز hcp، ۵۰۰۰ نقطهٔ K در منطقه بریلوین انتخاب شده اند. مقدار پارامتر $R_{MT}K_{max}$ برابر با ۷ انتخاب شده است که حاصل‌ضرب شعاع کرهٔ موفین تین در بردار امواج قطع برای بسط تابع موج بر حسب امواج تخت در ناحیه بین جایگاهی می‌باشد. بردار موج قطع برای بسط پتانسیل و چگالی بار در ناحیهٔ بین جایگاهی G_{max}=۱۴ انتخاب شده است. در کلیهٔ محاسبات انجام شده همگرایی روی چگالی بار بوده و دقت همگرایی ۰/۰۰۰۱ انتخاب شده است. ما در این محاسبات از تقریب LDA+U و روش SIC [۹] استفاده کرده‌ایم. در این روش از پتانسیل مؤثر $U_{eff} = U - J$ با J=۰ استفاده می‌شود که بر اساس نتیجهٔ آنسیمو و گونارسون [۷]، $F^{\circ}_{eff} = U - J$ می‌باشد. بنابراین در این محاسبات F°_{eff} محاسبه شده در واقع پتانسیل موثر بوده که با J=۰ در تقریب LDA+U از آن استفاده کرده‌ایم.

۴. نتایج و بحث

۴. ۱. NiO

۴. ۱. ۱. محاسبهٔ F°_{eff} در NiO

بلور NiO یک ترکیب عایق با ساختاری مشابه ساختار سنگ

www.SID.ir

Archive of SID

نمک[1] با گروه فضایی $Fm\bar{3}m$ می‌باشد. در تجربه ثابت شد است که NiO در حالت زمینه یک پاد فرومغناطیس نوع II می‌باشد[۱۰]. اما ما بلور NiO را در فاز فرومغناطیس مورد مطالعه قرار داده‌ایم. با انجام یک محاسبه در تقریب GGA حجم تعادلی و ثابت شبکه به ترتیب ۱۲۲/۱۸ a.u.[3] و ۷/۸۷۷a.u. به‌دست آمده که در ادامهٔ محاسبات ازاین مقادیراستفاده شده است. برای محاسبه F°_{eff} در NiO، یک ابر سلول ۲×۲×۲ با ساختار fcc برای ترکیب NiO ساختیم. سپس یکی از اتمهای Ni را به عنوان ناخالصی انتخاب کردیم. از آنجا که عدد اشغال تراز ۳d اتم Ni، ۸ می‌باشد (n=۸) براساس رابطهٔ (۲) یکبار ۴/۵ الکترون با اسپین بالا و ۴ الکترون با اسپین پایین پوسته ۳d اتم ناخالصی را مقید می‌نماییم. با انجام این کار و یک محاسبه در تقریب GGA مقدار $\varepsilon_{3d\uparrow}(4/5,4)$ و $\varepsilon_F(4/5,4)$ در معادله (۲) به دست می‌آیند. بار دیگر جملات سوم و چهارم یعنی $\varepsilon_{3d\uparrow}(4/5,3)$ و $\varepsilon_F(4/5,3)$ به طور مشابه به دست می‌آیند. ما این محاسبات را انجام داده و جملات اول، دوم، سوم و چهارم را به ترتیب ۰/۱۰۴۰، ۰/۲۹۳۲-، ۰/۵۰۵۲، ۰/۵۴۱۳ ریدبرگ به‌دست آورده‌ایم. با قرار دادن این مقادیر در رابطه (۲) مقدار F°_{eff} =۵/۹ eV برای این ترکیب به‌دست آورده‌ایم. مقدار به‌دست آمده در این محاسبه با مقدار تجربی در توافق بسیار خوبی می‌باشد. مقدار تجربی این پارامتر U=۶/۱eV اندازه‌گیری شده است [۹]. نتایج دیگران نیز به نتیجهٔ ما نزدیک می‌باشد. آنیسیمو و همکاران بر اساس روش LMTO مقدار U= ۷/۱eV را محاسبه کرده‌اند [۹]. در مرجع [۴] نیز این مقادیر U_{eff}=۴/۶ eV محاسبه شده است. اختلاف بین نتایج محاسباتی ذکر شده در مراجع فوق ناشی از تفاوت در پایه‌های به‌کار رفته در محاسبات می‌باشد. لازم به ذکر است فرمول بندی که ما برای انجام محاسبات به‌کار گرفته‌ایم همان فرمول بندی به‌کار رفته درمرجع [۹] می‌باشد اما روش و پایه‌های به‌کار رفته در این محاسبات با یکدیگر متفاوت است.

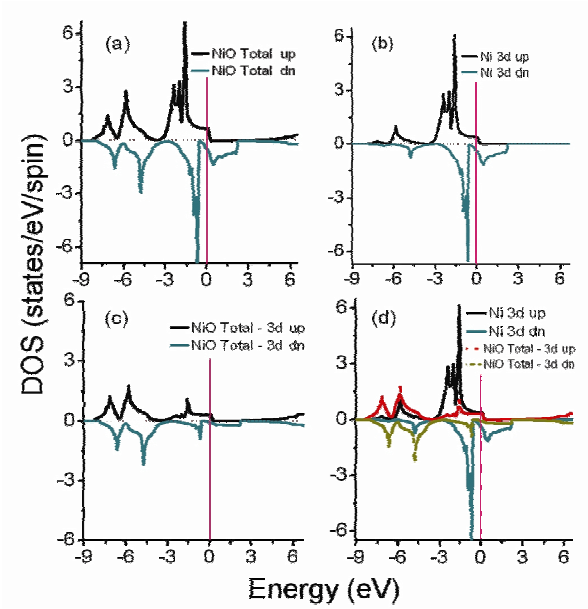
۴. ۱. ۲. چگالی حالتها

چگالی حالتهای کل بلور و دیگر اربیتالهای NiO در شکلهای ۱ و ۲ در فازهای GGA و LDA+U رسم شده‌اند. در هر کدام از این شکلها چگالی حالتهای کل بلور (شکل (a)) و چگالی حالتهای اربیتال ۳d اتم Ni (شکل (b)) رسم شده‌اند. سپس برای نشان دادن سهم اربیتال ۳d در چگالی حالتها، چگالی حالتهای اربیتال ۳d را از چگالی حالتهای کل بلور کم نموده و آن را در شکل (c) رسم نموده‌ایم. همچنین برای بررسی هیبرید شدگی اربیتالها، شکل (b) را همراه شکل (c) در شکل (d) رسم نموده‌ایم. شکل ۳ نیز چگالی حالتهای اتم O را در فازهای GGA (شکل(e)) و LDA+U (شکل (f)) نشان می‌دهد. مقایسهٔ چگالی حالتها در شکلهای (b) و (c) نشان می‌دهد که سهم غالب در چگالی حالتهای NiO مر بوط به اربیتال ۳d می‌باشد و بنابراین رفتار و خصوصیات این ترکیب را اربیتال ۳d در اتم Ni تعیین می‌کند. همچنین از مقایسهٔ چگالی حالتهای اتم O با چگالی حالتهای رسم شده در شکل (c) هم در تقریب GGA و هم در تقریب LDA+U می‌توان نتیجه گرفت که سهم چگالی حالتهای اربیتالهای s و p در چگالی حالتهای کل بلور بسیار ناچیز می‌باشد. می‌توان ملاحظه نمود در تقریب GGA بیشتر الکترونهای ظرفیت در نزدیکی سطح فرمی قرار می‌گیرند، اما پس از اعمال تقریب LDA+U و تاثیر پارامتر هابارد الکترونهای ۳d در مقایسه با تقریب GGA کاملا از سطح فرمی فاصله می‌گیرند و در حدود انرژی ۳- تا ۷- الکترون ولت جایگزیده می‌شوند. در تقریب GGA اربیتال ۳d به طور کامل با چگالی حالتهای اتم O در حدود انرژی صفر تا ۶- الکترون ولت هیبرید شده است. این هیبرید شدگی در نزدیکی سطح فرمی نیز مشاهده می‌شود. با اعمال تقریب LDA+U میزان هیبرید شدگی اتم ۳d در نزدیکی سطح فرمی با چگالی حالتهای اتم O بسیار ناچیز می‌باشد. اما این هیبرید شدگی از انرژی ۲/۵- تا ۷/۵- الکترون ولت مشاهده می‌شود. چگالی حالتهای کل بلور در تقریب GGA سطح فرمی را قطع می‌کند، لذا این تقریب برای بلور NiO خاصیت فلزی پیش بینی می‌کند که این موضوع با مشاهدات تجربی در تناقض می‌باشد. اما در تقریب LDA+U، چگالی حالتهای کل بلور سطح فرمی را قطع نمی‌کند، بنابراین عایق بودن این ترکیب که از خواص تجربی آن می‌باشد، با اعمال این تقریب تأیید می‌شود.

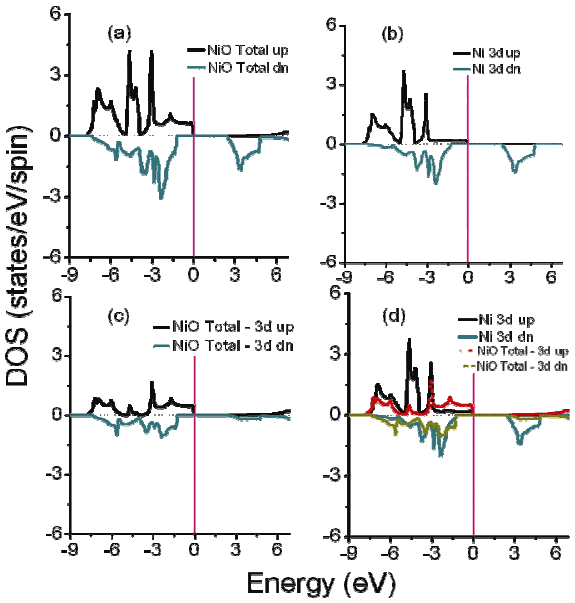
۱. rock-salt type

www.SID.ir

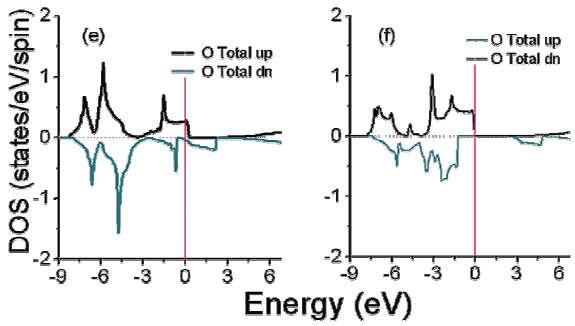
Archive of SID



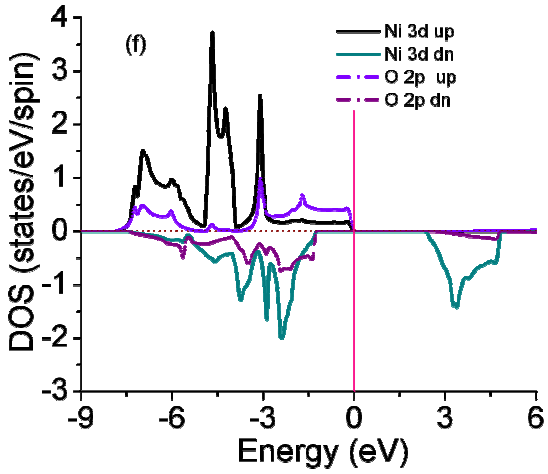
شکل ۱. چگالی حالتهای NiO در فاز GGA. (a) DOS کل بلور NiO، (b) DOS اربیتال ۳d، (c) تفاضل DOS کل بلور و DOS اربیتال ۳d، (d) DOS اربیتال ۳d همراه با تفاضل DOS کل بلور و DOS اربیتال ۳d.



شکل ۲. چگالی حالتهای NiO در فاز LDA+U. (a) DOS کل بلور NiO، (b) DOS اربیتال۳d، (c) تفاضل DOS کل بلور و DOS اربیتال ۳d، (d) DOS اربیتال ۳d همراه با تفاضل DOS کل بلور و DOS اربیتال ۳d.



شکل ۳. چگالی حالتهای اتم O، (e) DOS در فاز GGA، (f) DOS در فاز LDA+U.



شکل ۴. چگالی حالتهای NiO در فاز LDA+U. (منحنی DOS در فاز LDA+U ساختار NiO را ترکیبی از عایق انتقال بار و عایق مات هابارد پیش بینی می‌کند).

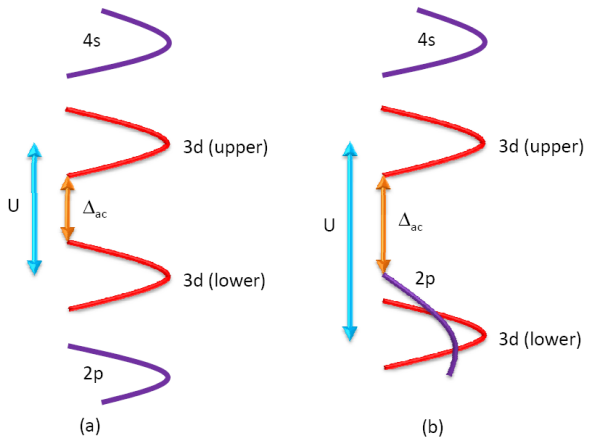
منحنیهای DOS نمایش داده شده در توافق خوبی با محاسبات دیگران است [۴]. ساختار الکترونی که شواهد تجربی و نظری برای NiO پیش بینی می‌کنند، ساختاری از نوع عایق انتقال بار[۱] می‌باشد [۱۳-۱۱]. همچنین اخیرا آزمایشهای XPS[۲] خواص ساختاری NiO را ترکیبی از عایقهای مات ـ هابارد[۳] و انتقال بار پیش بینی کرده است [۱۰] که براساس شکل ۴، محاسبات ما نیز در تقریب LDA+U این موضوع را تأیید می‌کند.

ساختار کلی عایقهای مات- هابارد و انتقال بار در شکل (۵) نمایش داده شده است. در این شکل طرح واره کلی این دو

۱. Charge-transfer insulaor
۲. X-ray photoemission spectroscopy
۳. Mott-Hubbard insulator

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۵. (a) طرح واره عایق مات. (b) طرح واره عایق انتقال بار.

ساختار براساس ساختار اکسید عناصر واسطه رسم شده است. همان طور که در شکل (۵) قسمت(a) مشاهده می‌شود پارامتر هابارد باعث شکافتگی اربیتال نیمه پر ۳d به دو نوار کاملا پر و خالی (زیر نوارهای هابارد) شده است. نوار ۳d بالای سطح فرمی کاملا خالی بوده و نوار رسانش محسوب می‌شود و نوار ۳d در پایین سطح فرمی کاملا پر بوده و نوار ظرفیت محسوب می‌شود. شکافتگی هابارد باعث شده است که این دو نوار، بین دو نوار پهن ۲p اکسیژن و ۴s اتم عناصر واسطه قرار گیرند. در این نوع چینش اربیتالی لزوما گاف نواری کوچک نیست و در صورتی که الکترونها در وضعیت بر انگیختگی قرار گیرند الکترونها از نوار پر ۳d به نوار خالی ۳d منتقل می‌شوند. این نوع ساختار به عایق مات معروف است. به عبارت دیگر سهم غالب در توزیع الکترونها در نوار ظرفیت مربوط به نوار ۳d بوده و احتمال انتقال الکترون از این نوار به نوار رسانش بسیار زیاد می‌باشد. به خاطر داشته باشیم که نمایش دو زیر نوار هابارد دراین مدل تنها یک ساده سازی بوده و میدان بلوری و تبهگنی اربیتال d می‌تواند منجر به ایجاد زیر نوارهای بیشتری شوند. اما در شکل(۵) قسمت (b) همان‌طور که مشاهده می‌شود با اعمال پارامتر هابارد شکافتگی بیشتری برای اربیتال ۳d اتفاق افتاده و نوارهای ۳d نسبت به شکل (a) جابه‌جایی بیشتری را نشان می‌دهند. نکته مهم در این شکل حضور سهم غالب اربیتال ۲p اکسیژن در سطح فرمی می‌باشد. در این ساختار که به ساختار عایق انتقال بار معروف است در اثر برانگیختگی احتمال انتقال الکترون از اربیتال ۲p اکسیژن به نوار رسانش ۳d بسیار بیشتر می‌باشد.

بنابراین مهمترین تفاوت این دو ساختار در این نکته می‌باشد که در عایقهای مات در حالت برانگیختگی الکترونها از اربیتال ۳d کاملا پر به اربیتال کاملا خالی ۳d در بالای سطح فرمی انتقال می‌یابند در حالی که در عایق انتقال بار، احتمال انتقال الکترونها در حالت برانگیختگی از اربیتال ۲p اکسیژن به اربیتال ۳d عنصر واسطه در بالای سطح فرمی بیشتر است.

۴. ۱. ۳. ساختار نوارهای انرژی

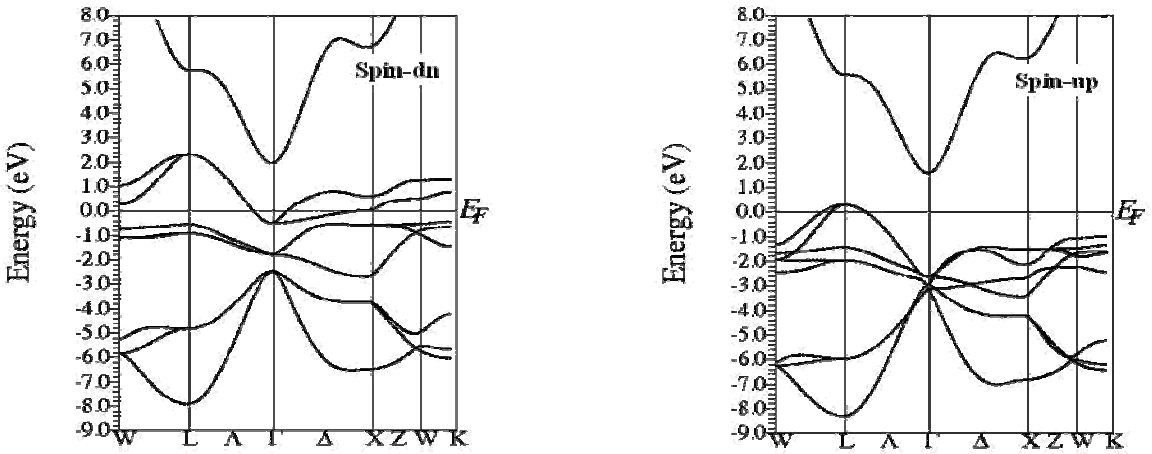
ساختار نوار الکترونی محاسبه شده برای NiO با استفاده از تقریبهای GGA و LDA+U در شکلهای ۶ و ۷ آورده شده‌اند. مقیاس انرژی برحسب الکترون ولت و ماکزیمم نوار ظرفیت به طور دلخواه به عنوان مبدأ انتخاب شده است. همان طور که در شکلها پیداست، در تقریب GGA نوار ظرفیت سطح فرمی را قطع کرده و به اشتباه یک ترکیب رسانا برای NiO پیش بینی شده است. درصورتی که تقریب LDA+U گاف نواری غیرمستقیم ۲/۵eV را نشان می‌دهد که از مقدار تجربی آن که بین ۳/۷ تا ۴/۳ الکترون ولت [۱۴-۱۷] می‌باشد کوچکتر می‌باشد (جدول ۱). همچنین به منظور بررسی اثر جفت شدگی اسپین مدار بر گاف نواری، برهم‌کنشهای اسپین مدار را به محاسبات LDA+U اضافه کردیم (LDA+U+SO). با اعمال این برهم‌کنشها گاف نواری به اندازهٔ بسیار ناچیز بهبود یافته و به ۲/۵۴eV افزایش می یابد.

۴.۱.۴ .ممان مغناطیسی

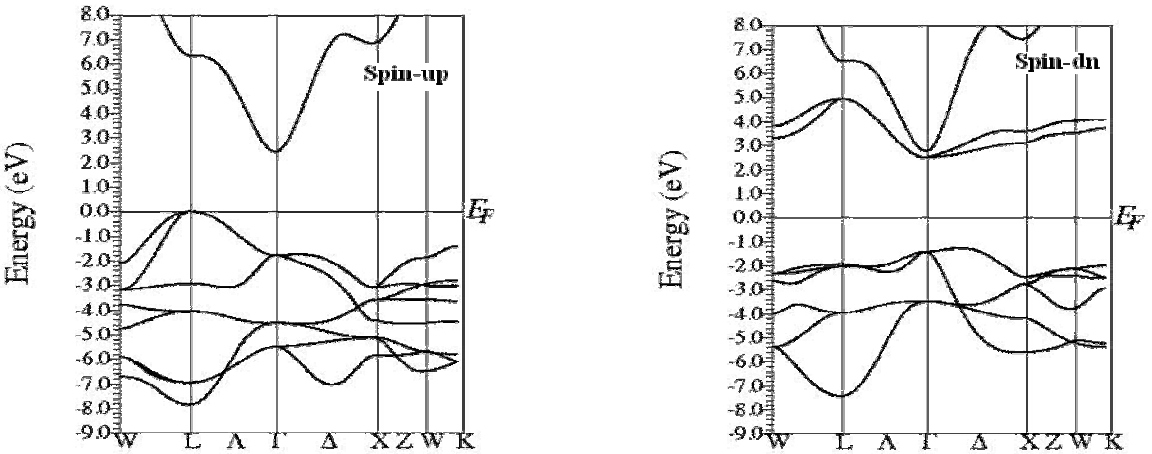
همان طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود ممان مغناطیسی محاسبه شده برای یون Ni با استفاده از تقریب LDA+U، $۱/۷۷\mu_B$ است که با مقادیر تجربی آن که $۱/۶۴\mu_B$[۱۸] و $۱/۹\mu_B$[۱۹] می‌باشند در توافق خوبی می‌باشد. این نتیجه از محاسبه حاصل از تقریب GGA که $۱/۵۵\mu_B$می باشد، بهتر است. همچنین این نتایج به نتایج دیگران بسیار نزدیک می‌باشد [۴ و ۲۰]. از طرف دیگر با اعمال اثر اسپین مدار بر ممان مغناطیسی بر تقریب LDA+U+SO، این مقدار ۱/۷۵μB محاسبه شده است. در مجموع می‌توان نتیجه گرفت اثر اسپین مدار نقش مهمی در خواص ساختاری NiO ایفا نمی‌کند.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۶. نمودار ساختار الکترونی NiO در فاز GGA.



شکل ۷. نمودار ساختار الکترونی NiO در فاز LDA+U.

جدول ۱. ممان مغناطیسی و گاف انرژی ترکیب NiO.

	کار حاضر		[۴] مرجع		[۱۸] مرجع		تجربی
	GGA	LDA+U (F°_{eff} =۵/۹(eV))	GGA	LDA+U (U=۴/۶(eV))	LDA	LDA+U (U=۵(eV) و J=۰/۹۵(eV))	
m (μ_B)	۱/۵	۱/۷۷	۱/۵۵	۱/۷	۰/۹۵	۱/۷۳	۱/۹[۱۹] و ۱/۶۴[۱۸]
Gap (eV)	۰/۰۰	۲/۵	---	۲/۷	۰/۱	۲/۸	۳/۷-۴/۳

۴.۲. بلور hcp Gd

۴.۲.۱. محاسبهٔ F°_{eff} در fcc Gd

در سالهای اخیر بلور hcp Gd از سری لانتانیدها به خاطر خواص مغناطیسی جالب توجه توسط پژوهشگران هم به صورت تجربی و هم به صورت نظری مورد توجه قرار گرفته است. از نظر نظم مغناطیسی hcp Gd شبیه یک فرومغناطیس مدل هیزنبرگ می‌باشد که به دلیل نیمه پر بودن اربیتال ۴f یون Gd^{+3}، دارای یک ممان مغناطیسی بسیار جایگزیده بوده و در میان عناصر خاکیهای کمیاب دارای بالاترین دمای نظم مغناطیسی Tc= ۲۹۴K است[۲۱]. ما نیز در محاسبات خود Gd را در فاز فرومغناطیس بررسی کرده‌ایم. Gd عموماً در فاز hcp می‌باشد اما از آنجایی که ما برای محاسبه پارامتر هابارد از روش

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۲. ویژگیهای بلور hcp Gd محاسبه شده در تقریبهای GGA و LDA+U. V_o حجم تعادلی و B، مدول حجمی و Δ_f، شکافتگی تراز ۴f در حالت اسپین بالا و اسپین پایین، m ممان مغناطیسی است.

	کار حاضر		[۲۶] مرجع		[۲۵] مرجع		تجربی
	GGA	LDA+U (F°_{eff} =۵/۷ (eV))	GGA	LDA+U (U=۷/۶۵(eV) و J=۰/۷(eV))	LDA	LDA+U (U=۶/۷(eV) و J=۰/۷(eV)	
$V_O(A^{\circ 3})$	۶۶/۱۸	۶۷/۳۶	۶۷/۳	۶۰/۷	—	—	۶۶/۳
B (GPa)	۳۶/۱۸	۳۹/۳۶	۳۵/۶	۴۰/۳	—	—	۳۸
Δ_f(eV)	۵/۲۳	۱۱/ ۴۸	۵/۲۸	۱۲/۰	—	—	۱۲
m (μ_B)	۷/۳۵	۷/۵۱	۷/۵۷	۷/۸۲	۷/۶۵	۸/۸۱۸	۷/۶۳

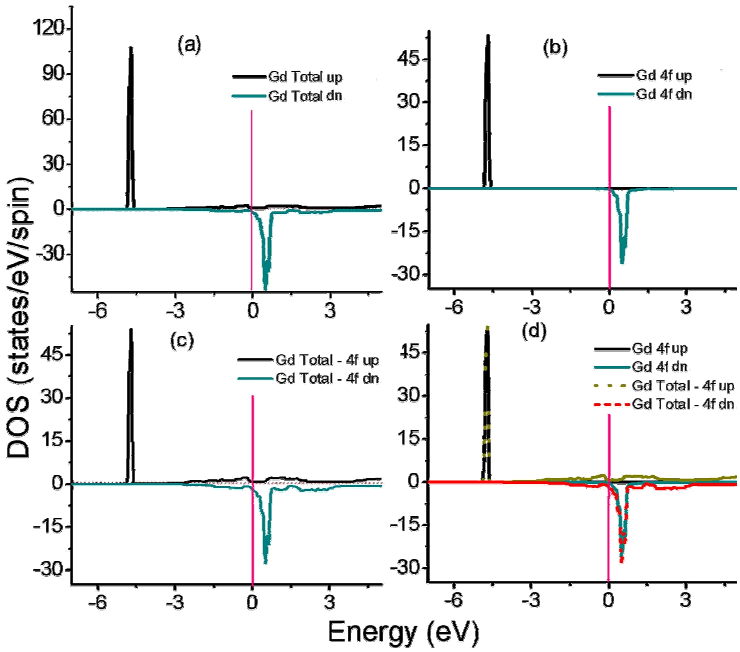
ابر سلول استفاده می‌کنیم و انجام این محاسبات در ساختار hcp پر هزینه و وقت گیر می‌باشد، از این رو برای کاهش حجم محاسبات ساختار hcp Gd را به صورت fcc Gd تقریب زده‌ایم. از طرف دیگر ساختار hcp و fcc به یکدیگر نزدیک می‌باشد و اکثر لانتانیدها از جمله Gd در اثر اعمال فشار از ساختار hcp به fcc گذار فاز دارند، بنابراین در نظر گرفتن این تقریب تأثیر قابل توجهی بر سایر خواص ساختاری لانتانیدها از خود نشان نمی‌دهد [۲۲]. ما نیز ضمن استفاده ازاین تقریب مناسب بودن آن را در محاسبه F°_{eff} مورد بررسی قرار داده‌ایم. حجم تعادلی تجربی Gd، (Å^3) ۶۶/۳ است [۲۳] که با استفاده از آن ثابت شبکه fcc Gd (Å)۶/۴۲۴ در نظر گرفته شده است. برای محاسبهٔ F°_{eff} یک ابر سلول۲×۲×۲ با ساختار fcc برای بلور Gd ساختیم. سپس یکی از اتمهای Gd را به عنوان ناخالصی انتخاب کردیم. از آنجا که عدد اشغال تراز ۴f اتم Gd، ۷ می‌باشد (n = ۷)، براساس رابطهٔ (۳) برای تراز ۴f یک بار ۴ الکترون با اسپین بالا و ۳/۵ الکترون با اسپین پایین پوسته ۴f اتم ناخالصی را مقید می‌نماییم. با انجام این کار و یک محاسبه در تقریب GGA مقدار $\varepsilon_{4f\uparrow}(۴,۳/۵)$ و $\varepsilon_F(۴,۳/۵)$ در معادلهٔ (۳) به دست می‌آیند. بار دیگر جملات سوم و چهارم یعنی $\varepsilon_{4f\uparrow}(۴,۲/۵)$ و $\varepsilon_F(۴,۲/۵)$ به طور مشابه به دست می‌آیند. با انجام این محاسبات، جملات اول، دوم، سوم و چهارم را به ترتیب ۰/۳۹۷۱ و۰/۰۳۸۲ و۰/۵۸۵۱ و ۰/۶۴۹ ریدبرگ به‌دست آورده‌ایم. با قرار دادن این مقادیر در رابطهٔ (۳) مقدار F°_{eff} =۵/۷eV برای بلور fcc Gd به‌دست آورده‌ایم. با در نظر گرفتن این موضوع که ما پتانسیل مؤثر را محاسبه کرده‌ایم، مقدار به‌دست آمده با مقدار پارامتر هابارد موثر۶eV (J=۰/۷eV و U=۶/۷eV) که در مراجع[۲۴ و ۲۵] به‌کار رفته است نزدیک و قابل مقایسه می‌باشد. ما در ادامه با استفاده از پتانسیل مؤثر محاسبه شده و با انجام محاسبات LDA+U به بررسی ساختار hcp Gd پرداخته و نتایج خود را با نتایج تجربی و محاسباتی دیگران مقایسه می‌نماییم. ما در ادامه برای انجام کلیه محاسبات، Gd را در فاز hcp ایده ال که در آن $\frac{c}{a}$=۱/۵۹ و ثابت شبکه a= ۶/۸۶۶۲a.u. [۲۵] است در نظر گرفته‌ایم.

۴. ۲. ۲. حجم تعادلی و مدول حجمی

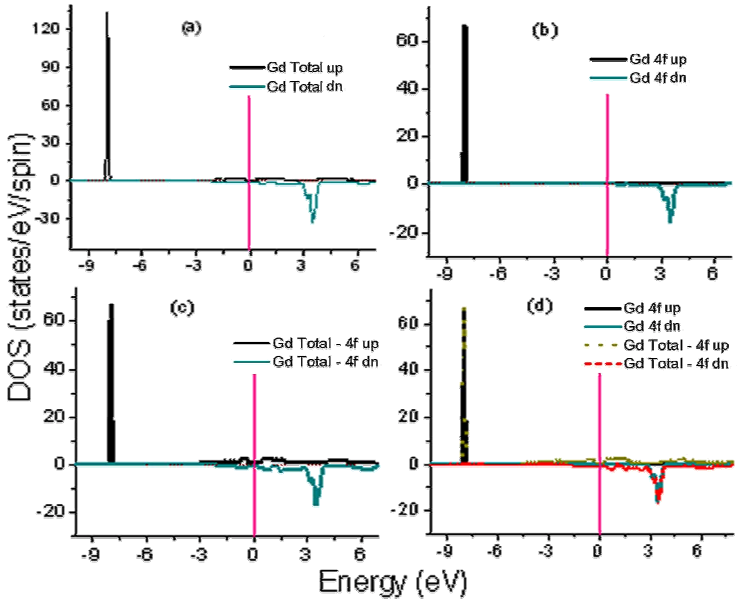
حجم تعادلی (V_o)، hcp Gd در تقریبهای LDA+U و GGA به ترتیب (Å^3)۶۷/۳۶ و (Å^3)۶۶/۱۸ محاسبه شده‌اند. همچنین مدول حجمی (B) در تقریبهای LDA+U و GGA به ترتیب (GPa) ۳۹/۳۶ و (GPa) ۳۶/۱۸ محاسبه شده اند. مقادیر حجم تعادلی و مدول حجمی محاسبه شده در جدول ۲ با مقادیر تجربی و محاسباتی دیگران مقایسه شده است. این مقایسه نشان می‌دهد توافق بسیار خوبی بین محاسبات ما و محاسبات دیگران در تقریب LDA+U و مقادیر تجربی وجود دارد.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۸. چگالی حالتهای Gd در فاز GGA. (a) DOS کل بلور Gd، (b) DOS اربیتال۴f، (c) تفاضل DOS کل بلور و DOS اربیتال ۴f، (d) DOS اربیتال ۴f همراه با منحنی تفاضل DOS کل بلور وDOS اربیتال ۴f.



شکل ۹ . چگالی حالتهای Gd در فاز LDA+U. (a) DOS کل بلور Gd، (b) DOS اربیتال ۴f، (c) تفاضل DOS کل بلور و DOS اربیتال ۴f، (d) DOS اربیتال ۴f همراه با منحنی تفاضل DOS کل بلور وDOS اربیتال ۴f.

۴. ۲. ۳. چگالی حالتها

چگالی حالتهای کل بلور و اربیتالهای Gd در شکلهای ۸ و ۹ در فازهای GGA و LDA+U رسم شده‌اند. در هر کدام از این شکلها چگالی حالتهای کل بلور (شکل (a)) و چگالی حالتهای اربیتال ۴f اتم Gd (شکل (b)) رسم شده‌اند. همچنین برای نشان دادن سهم اربیتال ۴f در چگالی حالتها، چگالی حالت اربیتال ۴f را از چگالی حالتهای کل بلور کم کرده و آن را در شکل (c) رسم نموده‌ایم. سپس برای بررسی هیبرید شدگی اربیتالها، شکل

www.SID.ir

Archive of SID

(b) را همراه شکل (c) در شکل (d) رسم نموده‌ایم. منحنی DOS اربیتال ۴f در بلور Gd نشان می‌دهد که تمامی ۷ الکترون این اربیتال به صورت اسپین بالا قرار گرفته اند و حالت با اسپین پایین این اربیتال کاملا خالی می‌باشد. همان طور که از مقایسهٔ شکلهای ۸ و ۹ ملاحظه می‌شود منحنی چگالی حالتها با اعمال تقریب LDA+U در مقایسه با تقریب GGA بیشتر از سطح فرمی فاصله می‌گیرند، به عبارت دیگر الکترونها جایگزیده‌تر مشاهده می‌شوند. در تقریب GGA قله حالتهای اشغال شده ۴f اتم Gd در حدود ۵ الکترون ولت زیر سطح فرمی تشکیل می‌شود در حالی که در تقریب LDA+U قله اشغال شده ۴f به اندازه ۲/۸ الکترون ولت نسبت به سطح فرمی پایین‌تر کشیده می‌شود و این قله در حدود ۷/۸ الکترون زیر سطح فرمی قرار می‌گیرد. با وجود اینکه با استفاده از تقریب LDA+U الکترونهای ۴f جایگزیده‌تر می‌شوند، شکل (c) نشان می‌دهد سطح فرمی باز هم توسط منحنی DOS دیگر اربیتالها قطع می‌شود که بیانگر خاصیت فلزی Gd می‌باشد. مشاهدات تجربی نیز این موضوع را تایید می‌کند. شکل (b) هم در تقریب GGA وهم در تقریب LDA+U نشان می‌دهد چگالی حالتهای ۴f در روی سطح فرمی صفر می‌باشد، بنابراین می‌توان گفت این اربیتال نقشی در ایجاد پیوند و رسانش ندارد. چگالی حالتها در شکل (d) نشان می‌دهد که اربیتال ۴f با دیگر اربیتالهای بلور Gd در تقریب GGA در مکان ۵- الکترون ولت و در تقریب LDA+U در مکان ۷/۸- الکترون ولت کاملا هیبرید می‌شوند. از طرف دیگر در شکل (d) می‌توان ملاحظه کرد جا به جایی مکان حالت اشغال شده ۴f بعد از اعمال تقریب LDA+U نسبت به مکان آن در تقریب GGA تغییر چندانی در هیبرید شدن اربیتال ۴f با دیگر اربیتالهای Gd به وجود نمی‌آورد چون چگالی حالتهای اربیتالهای s، p و d به ازای انرژی ۵eV- در تقریب GGA و به ازای انرژی ۷/۸eV- در تقریب LDA+U تفاوت چندانی با یکدیگر ندارند. همان طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، Δ_f که شکافتگی تراز ۴f در حالتهای اسپین بالا و اسپین پایین است در تقریب LDA+U برابر با ۱۱/۴۸eV و در تقریب GGA برابر با ۵/۲۳eV می‌باشند. Δ_f محاسبه شده در تقریب LDA+U در توافق بسیار خوبی با نتایج تجربی و محاسباتی دیگران می‌باشد [۲۶]. همچنین با اضافه کردن برهم‌کنشهای اسپین مدار (SO) به محاسبات LDA+U و انجام این محاسبات (LDA+U+SO)، تغییرات منحنی DOS و Δ_f را بررسی کرده‌ایم. این محاسبات نشان می‌دهد با اعمال اثر جفت شدگی اسپین مدار در منحنی DOS تغییر خاصی مشاهده نمی‌شود و تنها Δ_f اندکی به مقدار تجربی آن نزدیکتر می‌شود. Δ_f بعد از اعمال بر همکنش اسپین مدار ۱۱/۷۲eV محاسبه شده است.

۴.۲.۴. ممان مغناطیسی

از آنجایی که در hcp Gd تراز ۴f به صورت نیمه پر می‌باشد، ممان مغناطیسی یون Gd^{3+} در بین لانتانیدها بالاترین مقدار را دارد و مقدار تجربی آن $7/63\mu_B$ [۲۶] می‌باشد. ممان مغناطیسی درتقریب LDA+U، $7/51\mu_B$ و در تقریب GGA، $7/35\mu_B$ محاسبه شده‌اند. ممان مغناطیسی محاسبه شده در تقریب LDA+U به صورت بسیار خوبی با مقدار تجربی آن در توافق می‌باشد. همچنین این مقدار با مقادیر محاسباتی دیگران در جدول ۲ مقایسه شده‌اند. که تفاوت چندانی بین نتایج مشاهده نمی‌شود. اعمال بر هم‌کنشهای اسپین مدار (SO) در محاسبات LDA+U، نشان می‌دهد که ممان مغناطیسی اندکی کاهش یافته و به مقدار $7/3\ \mu_B$ می‌رسد.

۵. نتیجه گیری

نتیجه محاسبات LDA+U ما و مقایسهٔ آن با نتایج تجربی و محاسباتی دیگران از یک طرف و مقایسه پارامتر هابارد (U) محاسبه شده با داده‌های تجربی و محاسباتی دیگران از طرف دیگر، نشان می‌دهند که روش ابتدا به ساکنی که ما از آن برای محاسبهٔ پارامتر هابارد استفاده نموده‌ایم، روش مناسبی برای محاسبهٔ این پارامتر در ترکیباتی که اربیتال ۳d یا ۴f نیمه پر دارند می‌باشد. این رهیافت به صورت مؤثر می‌تواند به انجام پژوهش در زمینه دستگاههای همبسته قوی که عمدتاً در بررسی آنها از تقریب LDA+U استفاده می‌شود، کمک نماید. از طرف دیگر همان طور که در محاسبه پارامتر هابارد در بلور Gd بیان شد ما

www.SID.ir

Archive of SID

ساختار hcp Gd را به عنوان fcc Gd تقریب زده و با انجام این کار محاسبات را ساده‌تر نموده‌ایم. به‌کارگیری F_{eff}° محاسبه شده در بررسی ساختار بلور واقعی hcp Gd نشان می‌دهد که اتخاذ این تقریب، مؤثر و مناسب می‌باشد. همچنین در این پژوهش به وضوح ناکارآمدی تقریب GGA و مناسب بودن تقریب LDA+U برای بررسی دستگاههای همبسته قوی نشان داده شده است.

سپاسگزاری

از تحصیلات تکمیلی دانشگاه اصفهان به خاطر حمایتهایش سپاسگزاریم.

مراجع

1. J Hubbard, *Proc. R. Soc London, Ser*. A **277** (1964) 237; **281** (1964) 401.
2. M R Norman and A J Freeman, *Phys. Rev*. B **33** (1986) 8896.
3. O Gunnarsson, A V Postnikov, and O K Andersen, *Phys. Rev*. B **40** (1989) 10407.
4. M Cococcioni and S d Gironcoli, *Phys. Rev*. B **71** (2005) 035105.
5. R O Jones and O Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys*. **61** (1989) 689.
6. C Herring, in Magnetism, edited by G T Rado and H Suhl, Academic, New York, (1960), Vol. IV.
7. V I Anisimov and O Gunnarsson, *Phys. Rev*. B **43** (1991) 7570.
8. J C Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure,* McGraw-Hill, New York, (1960), Vol. 1.
9. V I Anisimov, J Zaanen, and O K Andersen, *Phys. Rev*. B **44** (1991) 943.
10. F Tran, P Blaha, and K Schwarz, *Phys. Rev*. B **74** (2006) 155108.
11. P Wei, and Z Q Qi, *Phys. Rev*. B **49** (1994) 10864.
12. G Lee, and S J Oh, *Phys. Rev*. B **43** (1991) 14674.
13. G A Sawatzky, and J W Allen, *Phys. Rev. Letters* **53** (1984) 2339.
14. V I Anisimov, I V Solovyev, M A Korotin, G A Sawatzky, *Phys. Rev*. B **48** (1993) 16929.
15. D Adler, and J Feinleib, *Phys. Rev*. B **2** (1970) 3112.
16. J McNatt, *Phys. Rev. Letters* **23** (1969) 915.
17. S Hufner, and T Riesterer, *Phys. Rev*. B **33** (1986) 7267.
18. H A Alperin, *J. Phys. Soc. Jpn*. **17** (1962) 12
19. A K Cheetham, and D A Hope, *Phys. Rev*. B **27** (1983) 6964.
20. O Bengon, M Alouani, P Blochl, and J Hugel, *Phys. Rev*. B **62** (2000) 16392-16401.
21. S Khmelevskyi, I Turek, and P Mohn, *Phys. Rev*. B **70** (2004) 132401.
22. A Delin, L Fast, B Johansson, *Phys. Rev*. B **58** (1998) 4345.
23. B J Beaudry and K A Gschneider, *Jr. in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth's*, **1** (1982) 216.
24. I Turek, J Kudrnovsky, G Bihlmayer, and S Blugel, *Phys. Rev*. Lett **88** (2002) 167205.
25. A B Shick, A I Liechtenstein, W E Pickett, *Phys. Rev*. B **60** (1999) 10763.
26. P Novak, J Kunes, L Chaput, W E Pickett, *Phys. Stat*. Sol. (b) **243** (2006) 3.

www.SID.ir