Archive of SID

مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۸، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۸۷

یادداشت پژوهشی

خواص ساختاری و الکترونی بلور سریم حاصل از محاسبات LDA+U

فاطمه خردمند[۱] و سعید جلالی اسدآبادی[۱و۲]

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

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

(دریافت مقاله: ۸۶/۱۰/۹ ؛ دریافت نسخهٔ نهایی: ۸۷/۲/۱۸)

چکیده

ویژگیهای ساختاری، الکترونی و مغناطیسی بلور سریم در دو فاز همساختار آلفا و گاما بر مبنای نظریهٔ تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفته اند. حجم تعادلی و گشتاور مغناطیسی فاز آلفا با استفاده از تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) به ترتیب برابر با ۲۷/۶۴ $Å^3$ و ۰/۰۰۰۱۸ μ_B محاسبه شده‌اند. سازگاری نتایج تقریب GGA با داده‌های تجربی نشان می‌دهد که الکترونهای 4f در فاز آلفا غیرجایگزیده می‌باشند. چگالی حالتها، حجم تعادلی و گشتاور مغناطیسی فاز آلفا با در نظر گرفتن همبستگی قوی بین الکترونهای 4f با استفاده از رهیافت GGA+U و انتخاب U = ۶/۱ eV محاسبه شده‌اند. مقایسهٔ چگالی حالتهای 4f حاصل از تقریبهای GGA و GGA+U نشان می‌دهد که در نظر گرفتن همبستگی بین الکترونهای 4f تاثیر قابل توجهی بر ساختار الکترونی فاز آلفا ندارد و سبب عقب نشینی چگالی حالتهای الکترونهای 4f در فاز آلفا نمی‌شود. این نتیجه با تجربه که نشان دهنده غیر جایگزیده بودن الکترونهای 4f در فاز آلفاست سازگار است. حجم تعادلی در فاز گاما با استفاده از تقریبهای LDA و GGA قابل محاسبه نمی‌باشد و کمینهٔ منحنی انرژی بر حسب حجم، به سمت حجم تعادلی فاز همساختار آلفا که دور از مقدار تجربی فاز گاماست میل می‌کند. حجم تعادلی فاز گاما با در نظر گرفتن همبستگی قوی بین الکترونهای 4f و با استفاده از روش LDA+U و به کار بردن پارامتر هابارد U = ۴/۴ eV سازگار با تجربه محاسبه شده است. نتایج ما در فاز گاما نشان می‌دهند که چگالی حالتهای الکترونهای 4f، برخلاف فاز آلفا پس از اعمال LDA+U به دو شاخهٔ پر و خالی شکافته می‌شوند و شاخهٔ مربوط به اربیتالهای پر از سطح فرمی دور می‌گردد. گشتاور مغناطیسی فاز گاما و فشار گذار فاز آلفا – گاما محاسبه و با مقادیر تجربی مقایسه شده‌اند.

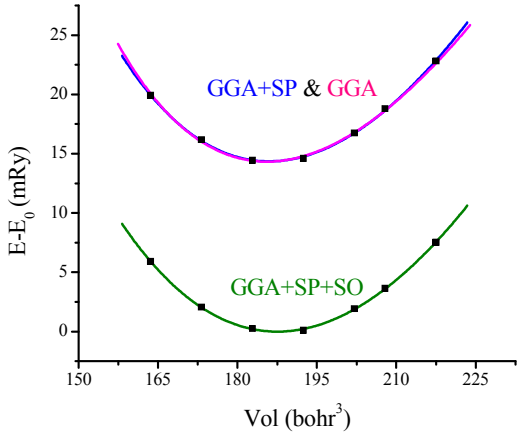
واژه‌های کلیدی: دستگاههای همبستهٔ قوی، محاسبات ابتدا به ساکن، روش LDA+U، بلور سریم، الکترونهای 4f، فاز آلفا و فاز گاما

۱. مقدمه

پیش بینی خواص الکترونی مواد همبستهٔ قوی با محاسبات ابتدا به ساکن از جمله مسایل چالش برانگیز است. تقریب چگالی موضعی (LDA) و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) در پیش بینی رفتار دستگاههای همبستهٔ قوی چندان موفق عمل نکرده اند. آنیسیمو و همکارانش با ترکیب مدل هابارد و نظریهٔ تابعی چگالی رهیافتی را برای در نظر گرفتن همبستگی بین الکترونها ارائه کردند [۱–۳]. رهیافت ایشان، که اکنون به LDA+U شهرت دارد، توسط دیگران تعمیم داده شده است [۴–۶]. سریم به عنوان اولین عنصر در سری لانتانیدها و فراوانترین خاک نادر در طبیعت با خواصی منحصر به فرد و غیر قابل پیش بینی یکی از مهمترین عناصر همبستهٔ قوی به شمار می رود. آرایش اتمی عنصر سریم به صورت ($5s^2 5p^6 4f^1 5d^1 6s^2$) Ce می‌باشد. سریم در شرایط متعارفی در فاز غیرمغناطیسی آلفا، با ثابت شبکه ۴/۸۲۴Å و ساختار بلوری fcc، تشکیل می‌شود. تجربه نشان داده است که سریم با افزایش دما از فاز غیرمغناطیسی آلفا به فاز فرومغناطیسی گاما یک گذار همساختار انجام می‌دهد. ثابت شبکه ساختار fcc فاز گاما برابر با ۵/۱۶۱Å می‌باشد که نسبت به فاز آلفا افزایش یافته است. با افزایش فشار، سریم از فاز گاما به فاز کوچکتر آلفا رمبش می کند [۷]. این گذار فاز همساختار جامد – جامد که بین دو حالت غیرمغناطیسی و

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۱. نمودار انرژی برحسب حجم حاصل از تقریبهای GGA، GGA+SP و GGA+SP+SO برای فاز آلفا.

جدول ۱. حجم تعادلی فازهای α و γ بلور سریم (برحسب Å^3).

روش	فاز α	فاز γ
LSD[۷]	۲۴/۷	
LSD_SIC[۷]		۳۲/۶
LDA+U[۱۲]		۳۵/۱۶
SIC+LDA[۱۳]	۲۸/۴۲	۳۴/۳۴
SIC+LDA[۱۳]	۲۵/۹۰	۳۴/۰۰
SIC+LDA[۱۴]	۲۴/۸۰	۳۲/۴۴
Exp[۱۴]	۲۸/۱۷	۳۴/۳۶
Exp[۱۵]	۲۸/۵	۳۴/۴
GGA*	۲۷/۶۴	
LSDA+U*		۳۴/۳۳

* کار حاضر

فرومغناطیس رخ می‌دهد از پدیده‌هایی است که بسیار مورد توجه فیزیکدانان نظری و تجربی قرار گرفته است. این گذار و سایر ویژگیهای غیرمعمول سریم معمولا به رفتارهای دو گانه الکترونهای 4f نسبت داده می‌شوند [۸ و۹]. ما با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن به بررسی نحوه رفتار الکترونهای 4f بلور سریم و میزان جایگزیدگی آنها در فازهای آلفا و گاما پرداخته‌ایم و فشار گذار فاز آلفا – گاما را به دست آورده‌ایم.

۲. روش انجام محاسبات

کلیه محاسبات با استفاده از کد WIEN۲k [۱۰] و بر اساس نظریهٔ تابعی چگالی [۱۱] انجام شده‌اند. برای حل معادلات کوهن-شم از توابع پایهٔ APW+lo استفاده کرده‌ایم. در این محاسبات شعاع کرات موفین-تین برابر با ۲ bohr در نظر گرفته شده است. چگالیهای الکترونی و پتانسیل داخل کرات موفین-تین بر حسب توابع هارمونیک کروی با شعاع قطع l_{max}=۱۰ و در ناحیه بین جایگاهی با استفاده از بسط فوریه محاسبه شده‌اند. پارامتر $R_{MT}K_{max}$ و ضریب ادغام برابر با ۷/۰۰ و ۰/۰۱ در نظر گرفته شده‌اند. یک مش متشکل از تعداد ۲۲۰ نقطهٔ k خاص برای محاسبه انتگرالهای حالت ظرفیت در لبهٔ ناحیه کاهش ناپذیر بریلوین که متناظر با شبکه ۱۹×۱۹×۱۹ بر طبق روش مونخارست - پک می‌باشد، انتخاب شده است. کلیه محاسبات در دمای صفر درجه کلوین انجام شده‌اند.

۳. نتایج محاسبات

۳ . ۱. فاز آلفا

در شکل ۱ منحنی انرژی بر حسب حجم با استفاده از معادله حالت بریش-مورناگان با تقریب GGA رسم شده است. در این شکل همچنین اثر قطبش اسپینی (SP) و اثر برهمکنش اسپین-مدار (SO) نشان داده شده‌اند. در جدولهای۱ و ۲ مقادیر محاسبه شده حاصل از GGA، GGA+SP و GGA+SP+SO با یکدیگر و همچنین با نتایج تجربی و محاسباتی دیگران مقایسه شده‌اند. اعمال قطبیدگی اسپین تغییر چندانی در نمودار انرژی بر حسب حجم ایجاد نمی‌کند که دلیلی بر غیرمغناطیسی بودن فاز آلفا می‌باشد. مقدار گشتاور مغناطیسی کل به دست آمده از محاسبات (جدول ۲) و داده‌های تجربی نیز موید این مطلب هستند. با در نظر گرفتن برهم‌کنش اسپین-مدار، منحنی انرژی بر حسب حجم پایدارتر و ثابت شبکه نیز به مقدار تجربی نزدیکتر شده‌اند. برهم کنش اسپین-مدار که تبهگنی ناشی از تقارن خطی را از بین می‌برد، باعث ایجاد جابه‌جایی

www.SID.ir

Archive of SID

جدول۲. داده‌های حجم تعادلی و گشتاور مغناطیسی حاصل از تقریبهای مختلف برای فاز آلفا.

method	V (Å^3)	a (Å)	M_{TOT} (μ_B)	M_{RMT} (μ_B)
GGA	۲۷/۴۸۲	۴/۷۹۰	-	-
GGA+SP	۲۷/۵۵۴	۴/۷۹۴	۰/۰۰۰۱۷	۰/۰۰۰۳۲
GGA+SP+SO	۲۷/۷۹۲	۴/۸۰۸	-۰/۰۰۰۳۷	-۰/۰۰۰۱۸
GGA+U	۲۷/۷۶۷	۴/۸۰۶	۰/۰۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰۰
Exp.[۱۱]	۲۸/۵۲۱	۴/۸۴۹	۰/۰۰۰۰۰	-

M_{TOT} و M_{RMT} به ترتیب گشتاور مغناطیسی کل اتم و گشتاور مغناطیسی درون کرات موفین تین می باشند.

انرژی در حالتهای الکترونی می‌شود [۱۶]، با اضافه کردن تصحیح اسپین–مدار به هامیلتونی کوهن–شم می توان جهتگیری مغناطش اسپینی نسبت به راستای شبکه و ناهمسانگردی مغناطیسی مواد را محاسبه کرد [۱۷]. آنیسیمو و همکارانش پارامتر هابارد را برای فاز آلفا برابر با مقدار ۶/۱ eV و پارامتر تبادلی را برابر با ۰/۷ eV محاسبه کردند [۱]. با استفاده از این مقادیر، تقریب GGA+U برای این فاز به کار برده شد که نتایج حاصل از آن در جدول ۲ گزارش شده است. نمودار چگالی حالتهای الکترونی به دست آمده در این فاز در شکل ۲ رسم شده‌اند. همان طور که مشاهده می‌شود هر دو تقریب مکان اربیتال f را در سطح فرمی پیش‌بینی می‌کنند. این مسئله می‌تواند به معنای آن باشد که الکترون ۴f در این فاز جز الکترونهای ظرفیت به حساب می‌آید و جایگزیده نمی‌باشد. در واقع این امر که تقریب GGA ویژگیهای این فاز را به خوبی توصیف می‌کند گویای آن است که الکترون ۴f در این فاز خاصیت همبستگی قوی از خود نشان نمی‌دهد. این مطلب با مشاهدات تجربی حاصل از آزمایشهای پراش نوترونی، بیناب نمایی و بیضی سنجی در توافق می‌باشد [۱۸].

۳ . ۲. فاز گاما

منحنیهای انرژی بر حسب حجم با استفاده از تقریبهای LDA و GGA به ترتیب در شکلهای ۳ و ۴ رسم شده‌اند. همان طور که در شکلهای ۳ و ۴ مشاهده می‌شود تقریبهای LDA و GGA قادر به پیش‌بینی تشکیل بلور نمی‌باشند و در صورت اصرار برای پیدا کردن یک نقطهٔ پایدار، آنچه نهایتاً به دست می‌آید حجم تعادلی فاز آلفاست، نه فاز گاما. این بدان معنی است که تقریبهای LDA و GGA به اندازهٔ کافی هوشمند عمل نمی‌کنند تا تفاوت فاز آلفا و گاما را از یکدیگر تشخیص دهند. این مسئله شکست تقریبهای LDA و GGA در توصیف دستگاههای همبسته قوی را به وضوح نمایان می‌کند.

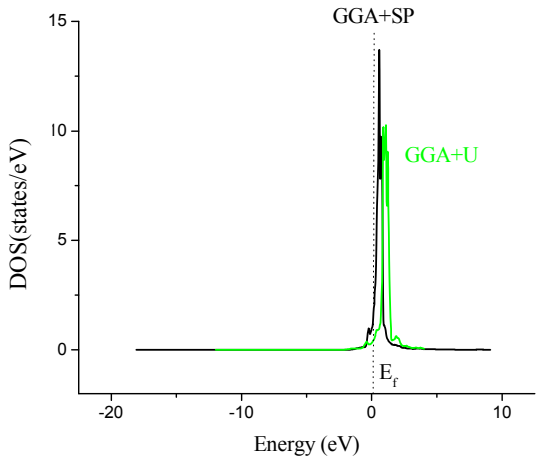
پارامتر هابارد فاز گاما در مرجع ۶ برابر با ۴/۴ eV یعنی متفاوت با مقدار پارمتر هابارد فاز آلفا محاسبه شده است. در شکل ۳ با اعمال روش LDA+U و استفاده از پارامتر U = ۴/۴ eV یک کمینه در نمودار انرژی برحسب حجم نزدیک به حجم تعادلی تجربی فاز گاما مشاهده می‌شود. در شکل ۴ نیز این کمینه با اعمال روش GGA+U و استفاده از پارامتر U = ۴/۴ eV باز تولید شده است. همان طور که در شکل ۴ ملاحظه می‌شود به ازای U= ۶/۱ eV نمی‌توان حجم تعادلی فاز گاما را به دست آورد.

نمودار چگالی حالتهای فاز گاما قبل و پس از اعمال همبستگی بین الکترونها در شکل ۵ رسم شده‌اند. نتایج چگالی حالتهای فاز گاما (شکل ۵) بر خلاف چگالی حالتهای فاز آلفا (شکل ۲) نشان می‌دهند که پس از اعمال تقریب LDA+U چگالی حالتهای f به دو شاخه شکافته می‌شود و شاخهٔ مربوط به اربیتالهای پر به زیر سطح فرمی انتقال می‌یابد. به این ترتیب تفاوت در میزان جایگزیدگی الکترون ۴f در فاز گاما نسبت به فاز غیر جایگزیده آلفا آشکار می‌شود.

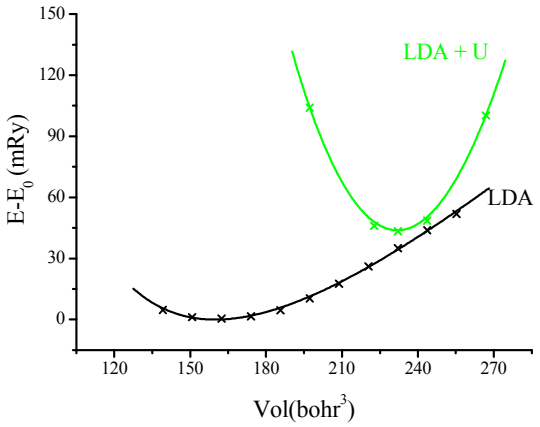
حجم تعادلی و گشتاورهای مغناطیسی فاز گاما در جدول ۳ ارائه شده‌اند. نتایج نشان می‌دهند که تقریب LDA در پیش بینی خاصیت مغناطیسی این فاز نیز موفق عمل نکرده است. همان طور که از جدول۳ مشاهده می‌شود تقریب LDA این فاز را غیر مغناطیسی پیش بینی می‌کند. در حالی که تقریب LDA+U فرومغناطیس بودن

www.SID.ir

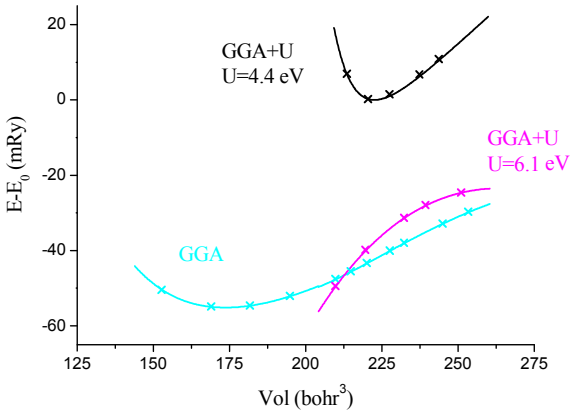
Archive of SID



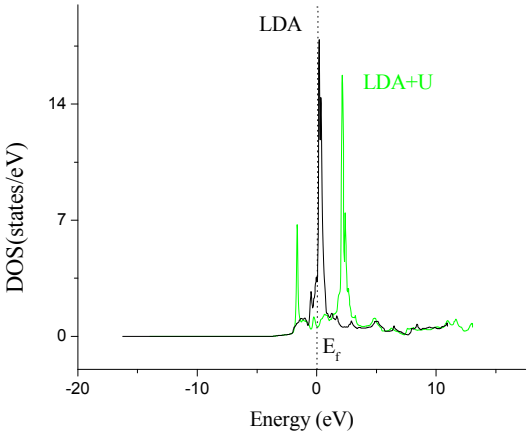
شکل ۲ . چگالی حالتهای اربیتال f فاز آلفا حاصل از تقریبهای GGA و GGA+U.



شکل ۳ . نمودار انرژی برحسب حجم حاصل از تقریبهای LDA و LDA+U برای فاز گاما.



شکل ۴. نمودار انرژی برحسب حجم حاصل از تقریبهای GGA و GGA+U برای فاز گاما.



شکل ۵ . چگالی حالتهای اربیتال f فاز گاما حاصل از تقریبهای LDA و LDA+U.

جدول ۳ . داده‌های حجم تعادلی و گشتاور مغناطیسی برای فاز گاما.

method	V (Å^3)	a (Å)	M_{TOT} (μ_B)	M_{RMT} (μ_B)
LDA+U	۳۴/۳۵۴	۵/۱۶۰	۱/۱۴۲۰۰	۰/۹۰۰
LDA	۲۴/۰۷۰	۴/۵۸۳	−۰/۰۰۵۰۰	−۰/۰۰۴
Exp.[۱۱]	۳۴/۳۸۷	۵/۱۶۲	J=۵/۲[۷]	-

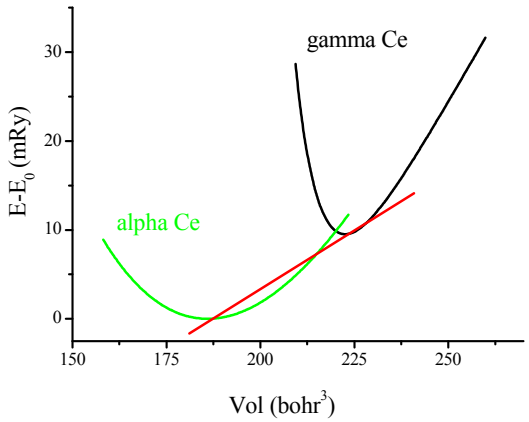
M_{TOT} و M_{RMT} به ترتیب گشتاور مغناطیسی کل اتم و گشتاور مغناطیسی درون کرات موفین تین می‌باشند.

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۴ . فشار گذار فاز آلفا – گاما.

روش	exp.[۷]	LMTO [۲۰]	SIC-LSD[۷]	KVC model[۲۱]	Mott Model[۱۴]	کار حاضر
P(kbar)	۸	۲۲	۷	۳۰	۶	۱۱



شکل ۶. نمودار گذار فاز آلفا – گاما در بلور سریم.

این فاز را تایید و مقدار گشتاور مغناطیسی کل را به خوبی به دست می‌دهد.

۳ . ۳. گذار فاز آلفا – گاما

نظریه‌هایی که رفتار غیر متعارف سریم را توصیف می‌کنند به سه دسته کلی زیر تقسیم می‌شوند:

الف) مدل پیش روی: در این مدل، گذار فاز به عنوان پیش روی الکترونهای ۴f در لایه‌های ظرفیت، همراه با حرکت تیز تراز ۴f از بالای سطح فرمی به پایین آن توصیف می‌شود. [۹].

ب) مدل رمبش حجمی کندو: در این مدل، گذار به واسطه تغییر سریع در استتار الکترونهای ۴f ایجاد می‌گردد. در این مدل فرض می‌شود که هر دو فاز α و γ جایگزیده باشند [۷].

ج) مدل گذار مات: در این مدل، الکترونهای ۴f در فاز α، سیار و در فاز γ، جایگزیده در نظر گرفته می‌شوند[۱۹].

محاسبات ما نشان می‌دهند که تقریب LDA+U، فاز γ و تقریب GGA، فاز α را به خوبی توصیف می کنند. باتوجه به این که تقریب GGA با الکترونهای ۴f مانند الکترونهای ظرفیت رفتار می‌کند و هیچ گونه جایگزیدگی برای آنها در نظر نمی‌گیرد و از طرفی تقریب LDA+U با اعمال پتانسیل هابارد الکترونهای ۴f را به زیر سطح فرمی انتقال می‌دهد، نتیجه می‌گیریم که محاسبات ما تایید کنندهٔ نظریهٔ گذار مات برای توضیح گذار فاز همساختار آلفا – گاما می‌باشند.

منحنیهای انرژی برحسب حجم دو فاز آلفا و گاما در شکل ۶ رسم شده‌اند. منحنیهای مربوط به فازهای آلفا و گاما با استفاده از تقریبهای GGA و GGA+U به دست آمده‌اند. با رسم شیب مشترک این دو منحنی، فشار گذار فاز را محاسبه کرده‌ایم. به این ترتیب فشار گذار فاز را برابر با ۱۱ kbar به دست آوردیم. فشار گذار فاز محاسبه شده با نتایج دیگران و تجربه در جدول ۴ مقایسه شده‌اند.

۴ . نتیجه‌گیری

خواص ساختاری و الکترونی بلور سریم در دو فاز همساختار آلفا و گاما در چارچوب نظریهٔ تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفته است. تابعی تبادلی – همبستگی با استفاده از تقریبهای GGA و LDA+U محاسبه شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که تقریب LDA+U با جایگزیده در نظر گرفتن الکترون ۴f، فاز γ و تقریب GGA با سیار در نظر گرفتن الکترون ۴f، فاز α را به خوبی توصیف می‌کنند. نتایج ما تایید کنندهٔ نظریهٔ گذار مات برای توضیح گذار فاز همساختار آلفا – گاما می‌باشند. فشار گذار فاز محاسبه شده با تجربه سازگار است.

سپاسگزاری

مولفین از نظرات ارزنده جناب آقای دکتر هادی اکبرزاده کمال تشکر را به عمل می‌آورند و از واحد تحصیلات تکمیلی دانشگاه اصفهان و مرکز ابررایانهٔ نانوفناوری محاسباتی وابسته به پژوهشکدهٔ نانو– پژوهشگاه دانشهای بنیادی (IPM) به خاطر حمایتهایش سپاسگزاری می‌نمایند.

www.SID.ir

Archive of SID

مراجع

1. V I Anisimov and O Gunnarsson, *Phys. Rev*. B **43** (1991) 7570.
2. V I Anisimov, I V Solovyev, M A Korotin, M T Czyzyk, and G A Sawatzky, *Phys. Rev*. B **48** (1993) 16929.
3. I V Solovyev, P H Dederichs and V I Anisimov, *Phys. Rev*. B **50** (1994) 16861.
4. W E Pickett, S C Erwin. and E. C. Ethridge, *Phys. Rev*. B **58** (1998) 1201.
5. O Bengone, M Alouani, P BlÖchl, J Hugel, *Phys. Rev*. B **62**, (2000) 16392.
6. M Cococcioni, Stefano de Gironcoli, arXiv : cond-mat/0405160v1 (2006).
7. A Svane, *Phys. Rev*. B **53**, 8 (1995) 4275.
8. S Jalali Asadabadi, *Phys. Rev*. B **75** (2007) 205130.
9. K Haule, V Oudovenko, S Y Savrasov and G Kotliar, *Phys. Rev. Lett*. **94** (2005) 036401.
10. P Blaha, K Schwarz, G H Madsen, D K vasnicka and J Luitz, WIEN2K, "An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal ropertis", Karlheinz Schwarz, Techn. Universitate Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
11. P Hohenberg and W Kohn, *Phys. Rev*. B **136** (1964) B864.
12. A B Shick, W E Pickett and A I Liechtenstein, arXiv:cind-mat/0001255 v1 (2000).
13. B Johansson, I A Abrikosov and M Aldén, *Phys. Rev. Lett*. **74**, 12 (1994) 2335.
14. J Laegsgaard and A Svane, *Phys. Rev*. B **59**, 5 (1998) 3450.
15. D C Koshenmaki and K A Gschneidner; "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", North-Holland, Amsterdam. Chap. 4 (1978).
16. W E Pickett, A J Freemen and D D Koelling, *Phys. Rev*. B **23**, 3 (1980) 1266.
17. S Blundell,"Magnetism in Condensed Matter", Oxford University Press (2001).
18. D C Koshenmaki and K A Gschneider, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Metals", North Holland Physics Publishing, Amsterdam, vol. 1, Chap. 4 (1981).
19. K Held, A K McMahan and R T Scalettar; *Phys. Rev. Lett*. **87**, 27 (2001) 276404-1.
20. D L Price, *Phys. Rev*. B **60**, 15 (1999) 10588.
21. J W Allen and L Z Liu, *Phys. Rev*. B **46**, 9 (1991) 5047.

www.SID.ir