

گذار فاز فرومغناطیسی و تبادل دوتایی الکترونها در ترکیبات $Ru_{1-x}Cr_xCaO_3$

حنیف هادی پور و محمد اخوان

آزمایشگاه تحقیقاتی مغناطیس (MRL)، دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شریف، خیابان آزادی، تهران

چکیده

در این مقاله ساختار باند الکترونی با استفاده از روش LAPW برای ترکیب $Ru_{1-x}Cr_xCaO_3$ و با ساختن ابر سلول مناسب محاسبه شده است. با افزایش Cr در این ترکیب، چگالی حالات الکترونی زیاد می شود. ممان مغناطیسی هر کدام از اتمها از محاسبات LSDA بدست آمده است. با افزایش ناخالصی Cr در ترکیب، الکترونها جایگزیده تر می شوند و ممان مغناطیسی الکترونها Ru افزایش می یابد. پارامترهای مربوط به اندرکنش الکترون - الکترون به روش U-constraint محاسبه شد. محاسبات نشان می دهد که با ورود Cr به ساختار، اندرکنش الکترونها شدیدتر می شود. موازی شدن الکترونها به جفت شدگی الکترونها و ایجاد ابررسانایی p-wave کمک می کند.

واژه های کلیدی $Ru_{1-x}Cr_xCaO_3$ ، آرایش کروم، تبادل دوتایی، گذار فرومغناطیسی

۱. مقدمه

به جای Ru مانند $Ru_{1-x}Mn_xSrO_3$ [۷]، $Ru_{1-x}Rh_xCaO_3$ [۸]، $Ru_{1-x}Pb_xCaO_3$ [۹] و دیگر جایگزینها می تواند تأثیر شدیدی روی گذار مغناطیسی این ترکیبات داشته باشد. از طرفی این جایگزینها با گذار از حالت فلزی به عایق همراه می شود. خواص مغناطیسی و ابررسانایی این ترکیبات به عهده الکترونها $4d$ اتم Ru است. شکافتگی مربوط به میدان کریستال به خاطر گستردگی زیاد اوربیتالهای $4d$ زیاد است و این امر سبب می شود که هر 4 الکترون اتم Ru^{4+} در حالتها t_{2g} قرار بگیرند و e_g خالی بماند. آزمایش نشان داده است که برخلاف جایگزینی دیگر عناصر، جاننشانی Cr در ترکیب $Ru_{1-x}Cr_xCaO_3$ و در بازه $x=0-0/36$ سبب افزایش T_C از صفر به $123K$ و در ترکیب $Ru_{1-x}Cr_xCaO_3$ در بازه $x=0-0/2$ از $165K$ به $290K$ می شود. [۱۰] همچنین در این جایگزینی تا $x=0/36$ ترکیب با گذار عایق به فلز همراه نمی شود. در این مقاله ساختار باند الکترونی و همچنین پارامترهای مربوط به

مطالعه حالت پایه روتایدها به دلیل دیده شدن ابررسانایی [۱]، رفتار غیرمابیع فرمی [۲ و ۳] و غیرعادی بودن خواص مغناطیسی حالت پایه [۲ و ۴] از اهمیت خاصی برخوردار شده است. از طرفی این مواد در ساختار روتوکوپراتها که ابررسانایی و فرومغناطیس همزمان دیده می شود، حضور دارند [۵ و ۶]. از جمله این ترکیبات می توان به $RuSrO_3$ و $RuCaO_3$ اشاره کرد. هر دو این ترکیبات فلزند و جایگزینی کمی از یک عنصر دیگر می تواند باعث گذار فلز به عایق شود. روتایدها از جمله ابررساناهای p-wave می باشند که در این حالت اسپینهای موازی عامل جفت شدگی است. از لحاظ مغناطیسی، $RuSrO_3$ یک فرومغناطیس با دمای کوری $T_C=160K$ و دارای ممان مغناطیسی $1/4 \mu_B/Ru$ می باشد [۴]. T_C با افزایش Ca بجای Sr در ترکیب $RuSrO_3$ کاهش می یابد و در $x=0/8$ به صفر می رسد. آزمایش نشان داده است که جایگزینی عناصر فلزی

چند با اضافه شدن Cr با اوربیتالهای جایگزیده $3d$ ، بهتر است از تقریبهای با اندرکنش قوی استفاده کنیم. محاسبات در فاز فرومغناطیس، انرژی پایبندی را برای مواد فرومغناطیس پیش‌بینی می‌کند. انتقال در چگالی حالات الکترونی بدلیل شکافتگی تبدلی مربوط به اسپینهای بالا و پایین در شکل ۲ نشان داده شده است. شکافتگی تبدلی مربوط به اتمهای O و Ca ناچیز است اما روی سطح فرمی یک انرژی شکافتگی بزرگ دیده می‌شود که مربوط به الکترونها Ru^{4+} و Rr^{4+} است.

ممان مغناطیسی هر کدام از اتمها از محاسبات LSDA به دست آمده است. شکل ۳ نتایج را برای اتم Ru در روتایدها با پایه‌های Ca و Sr برای جایگزینی‌های متفاوت Cr نشان می‌دهد. مقدار ممان مغناطیسی Ru که حدود $1/2 \mu_B$ به دست آمده است تطابق خوبی با تجربه دارد [۴]. از طرفی کوچکتر بودن این ممان مغناطیسی در مقایسه با مقدار $2 \mu_B$ که برای حالت $S=1$ انتظار می‌رود، نشان دهنده گستردگی زیاد الکترونها $4d$ اتم Ru در این مواد است. با افزایش ناخالصی Cr در ترکیب، الکترونها جایگزیده‌تر می‌شوند و ممان مغناطیسی الکترونها Ru افزایش می‌یابد. با حضور بیشتر Cr امکان تولید اتمهای Cr^{3+} در ترکیب به وجود می‌آید و ایجاد Cr^{3+} و Cr^{4+} می‌تواند باعث بالا رفتن انرژی تبدلی الکترونها شود و فرومغناطیس قویتری تولید کند. موازی شدن اسپینها می‌تواند باعث تقویت ابرسانایی در این مواد در دمای پایین شود. همان طور که در شکل داخلی نشان داده شده است ممان مغناطیسی Cr تغییر اساسی نمی‌کند و در حدود $2 \mu_B$ باقی می‌ماند که از ویژگیهای اتمهایی با حالت $t_{2g}^3 \uparrow$ است.

بر طبق مدل استونر برای فرومغناطیسها، زمانی گذار به حالت مغناطیسی رخ می‌دهد که شرط $U_{eff}D(E_F)=1$ برآورده شود. بنابراین زیاد شدن چگالی حالات روی سطح فرمی و بزرگ بودن انرژی کولنی مؤثر وارد بر الکترونها که غیر جایگزیده‌اند، می‌تواند باعث قوی شدن فاز فرومغناطیس سیستم شود. قبلاً اشاره کردیم که با افزایش Cr چگالی حالات روی سطح فرمی افزایش می‌یابد. پارامترهای مربوط به اندرکنش

اندرکنش الکترون-الکترون برای ترکیبات $Ru_{1-x}Cr_xCaO_3$ محاسبه شده و نشان می‌دهد که اندرکنش تبدلی زیاد ناشی از جایگزینی سبب این فرومغناطیس قوی می‌شود.

۲. روش محاسبات

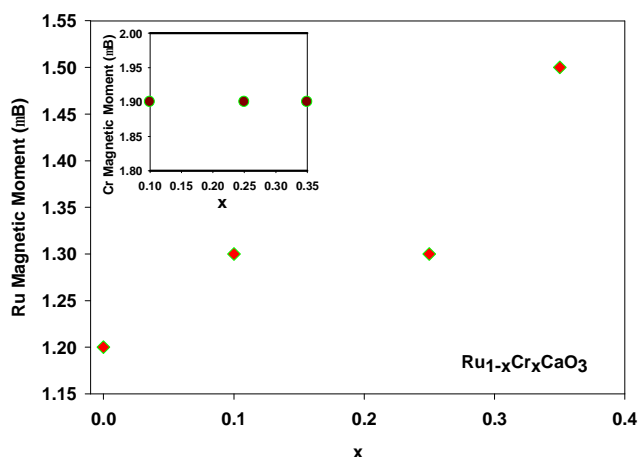
ساختار باند الکترونی با استفاده از روش LAPW و با استفاده از نرم افزار WIEN2K و با تقریب چگالی موضعی اسپینی (LSDA) برای ترکیبات $Ru_{1-x}Cr_xCaO_3$ با ساختن ابرسلول مناسب محاسبه شده است. شعاع کره مافین تین برای Ru، Ca، O به ترتیب $1/2$ ، $0/8$ ، $0/7 \text{ \AA}$ انتخاب شده و محاسبات برای 50° نقطه k و با دقت $0/1 \text{ meV}$ انجام شده است. پارامترهای مربوط به اندرکنش الکترون-الکترون به روش قید پتانسیلی^۱ که توسط انیسیموف و گونارسون [۱۱] مطرح شد محاسبه شده است.

۳. نتایج و بحث

چگالی حالات الکترونی برای ترکیبات $Ru_{1-x}Cr_xCaO_3$ در بازه $x=0-0/35$ در شکل ۱ نشان داده شده است. اگر چگالی حالات را به طور مجزا مطالعه کنیم، به این نتیجه می‌رسیم که سهم عمده حالات الکترونی روی سطح فرمی مربوط به اتمهای Cr و Ru و قله‌های نزدیک $6eV$ و $-3eV$ به ترتیب مربوط به Ca و O است. با افزایش Cr در این ترکیب، چگالی حالات زیاد می‌شود. تغییر تعداد الکترونها روی خواص ابرسانایی نیز اثر می‌گذارد. در $RuCaO_3$ ، الکترونها t_{2g} مربوط به $4d$ اتم Ru^{4+} رفتار غیرجایگزیده دارند و ترکیب رفتار فلزی از خود نشان می‌دهد. با اضافه شدن Cr^{4+} با ۲ الکترون با اوربیتالهای $3d$ ، بر جایگزیدگی الکترونها افزوده می‌شود اما با توجه به بالا بودن چگالی الکترونها روی سطح فرمی به دلیل حضور این ۲ الکترون، رفتار فلزی سیستم همچنان باقی می‌ماند.

برای درک بهتر در مورد تاثیر جایگزینی اتم Cr بر خواص مغناطیسی روتایدها، محاسبات تقریب چگالی موضعی اسپینی (LSDA) برای $Ru_{1-x}Cr_xCaO_3$ انجام شده است. هر

۱. U-constraint



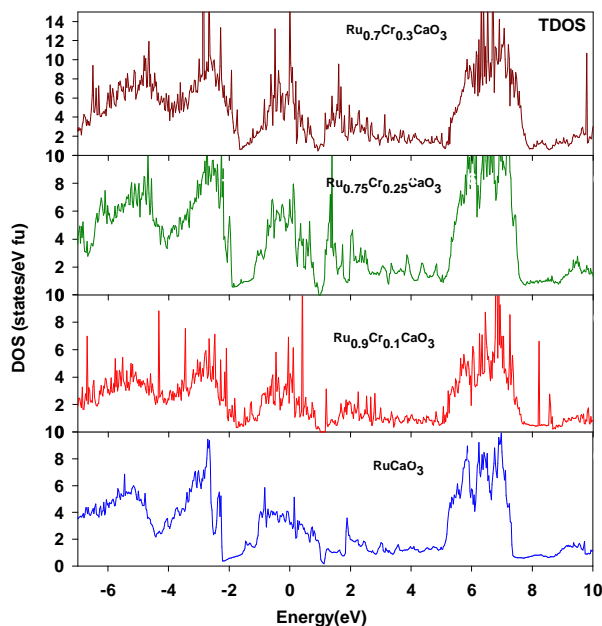
شکل ۳. ممان مغناطیسی Ru و ممان مغناطیسی Cr (شکل داخلی) برای مقادیر متفاوت Cr در $Ru_{1-x}Cr_xCaO_3$.

الکترونیهای والانس (d^3 ، d^4) از حالت والانس خارج گردید. با محاسبه انرژی برای حالت ۲ با الکترونیهای متفاوت و با استفاده از رابطه زیر

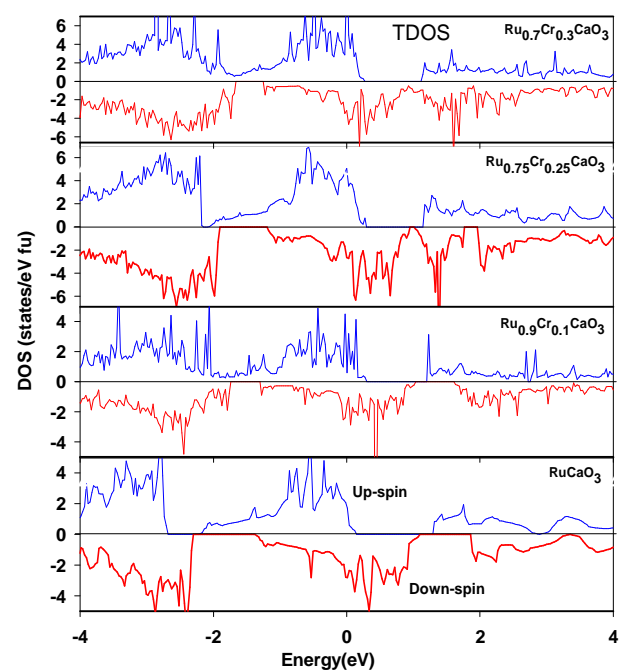
$$U_{eff} = e_{3d\uparrow} \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right) - e_{3d\uparrow} \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) - e_F \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right) + e_F \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right)$$

انرژی کولنی مؤثر مربوط به الکترونها محاسبه شد. این مقادیر در جدول ۱ آورده شده‌اند.

محاسبات نشان می‌دهد که با ورود Cr به ساختار، اندرکش الکترونها شدیدتر می‌شود. ۴ الکترون اتم Ru بصورت $t_{2g}^3 t_{2g}^1$ به دلیل میدان کریستالی قوی قرار می‌گیرند. این سبب می‌شود که همپوشانی الکترون باعث کم شدن انرژی کولنی مؤثر الکترون شود. همینطور انرژی تبادل مربوط به اسپینها به دلیل قرار گرفتن در حالت $S=1$ کاهش می‌یابد. با حضور Cr با حالت الکترونی t_{2g}^2 ، همپوشانی الکترون کاهش می‌یابد و جایگزیدگی بالاتر الکترونها باعث انرژی کولنی مؤثر بیشتری می‌شود. از طرفی جدا شدن یک الکترون از اتم Ru که نقش مهمی در کاهش انرژی تبادل



شکل ۱. چگالی حالات کل برای x های مختلف در $Ru_{1-x}Cr_xCaO_3$.



شکل ۲. چگالی حالات کل و برآورد انرژی شکافتگی تبدیلی برای $Ru_{1-x}Cr_xCaO_3$.

الکترون - الکترون به روش قید پتانسیلی محاسبه شده است. در این روش برای هر شبکه یک ابر سلول ساخته شد و اتم مورد مطالعه به عنوان ناخالصی در نظر گرفته شد. سپس

اتم Ru است. با حضور بیشتر Cr امکان تولید اتمهای Cr^{3+} در ترکیب به وجود می‌آید و ایجاد Cr^{3+} و Cr^{4+} می‌تواند باعث بالا رفتن انرژی تبادل الکترونها شود و فرومغناطیس قویتری تولید کند. برهم‌کنش الکترون- الکترون در مواد با همبستگی بالا تابعی از انرژی کولنی و تبدالی است. محاسبات ما نشان می‌دهد که سیستم با حضور Cr انرژی کولنی بالایی پیدا می‌کند و به مرزهای برهم‌کنش قوی نزدیک می‌شود. از طرفی انتظار می‌رود که زیاد شدن چگالی حالات روی سطح فرمی و موازی شدن اسپینها می‌تواند باعث تقویت ابرسانایی شود.

سپاسگزاری

از همکاری آقایان علی توانا، سعید فلاحی و مجتبی مظاهری صمیمانه تشکر می‌کنیم. این پژوهش توسط قطب علمی سیستمهای پیچیده و ماده چگال (<http://www.cscm.ir>) حمایت شده است.

Physica Status Solidi (c) **3** (2006) 2964-2967.

- G Cao, S Chikara, X N Lin, E Elhami, V Dufairaj, and P Schlottmann, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 035104.
- G Cao, F Freibert, and J E Crow, *J Appl. Phys.* **81** (1997) 3884.
- G Cao, S McCall, J Bolivar, M Shepard, F Freibert, P Henning, J E Crow, and T Yuen, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 15144.
- V Durairaj, S Chikara, X N Lin, A Douglass, and G Cao, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 214414.
- V I Anisimov and O Gunnarsson, *Phys. Rev. B* **63** (1991) 10.

جدول ۱. انرژی کولنی مؤثر و انرژی تبدالی برای ترکیبات متفاوت

	RuCaO ₃	CrCaO ₃
U _{eff} (eV)	۰/۴	۱/۹
J(eV)	۱/۰	۱/۹

این اتم دارد، سبب حالت الکترونی $t_{2g}^3 \uparrow$ می‌شود. بنابراین بالا رفتن چگالی الکترونی از یک طرف و افزایش انرژی تبدالی و برهم‌کنش مؤثر الکترون- الکترون از طرف دیگر سبب زیاد شدن پارامتر استونر می‌شود.

۴. نتیجه گیری

با اضافه شدن Cr^{4+} با ۲ الکترون با اوربیتالهای d^3 ، بر جایگزیدگی الکترونها افزوده می‌شود اما با توجه به اینکه چگالی الکترونها روی سطح فرمی زیاد می‌شود، رفتار فلزی سیستم همچنان باقی می‌ماند. ممان مغناطیسی Ru حدود $1/2 \mu_B$ به دست آمده است که در قیاس با مقدار $2 \mu_B$ که برای حالت $S=1$ انتظار می‌رود، نشان دهنده گستردگی زیاد الکترونها d^4

مراجع

- Y Maeno, H Hashimoto, K Yoshida, S Nishizaki, T Fujita, J G Bednorz, and F Lichtenberg, *Nature* **372** (1994) 532.
- P Khalifah, I Ohkubo, H Christen, and D Mandrus, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 134426; Y S Lee, Jaejun Yu, J S Lee, T W Noh, T H Gimm, Han-Yong Choi, and C B Eom, *ibid.* **66** (2002) 041104(R).
- L Klein, L Antognazza, T H Geballe, M R Beasley, and A Kapitulnik, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 1448.
- G Cao, S McCall, M Shepard, J E Crow, and R P Guertin, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 321.
- H Hadipour, D Sabri, M Mirzadeh, M Akhavan, *Physica Status Solidi (c)* **3** (2006) 2982-2985.
- D Sabri, H Hadipour, M Mirzadeh, M Akhavan,