

## جوابهای خودسازگار ساختار الکترونی $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ با LSDA+U

محمد رضا محمدی زاده<sup>۱</sup> و وحید قنبریان<sup>۱</sup>

۱. آزمایشگاه پژوهشی ابررسانایی، دانشکده فیزیک دانشگاه تهران، انتهای خیابان کارگر شمالی، تهران  
۲. پژوهشکده علوم نانو، IPM

### چکیده

بر اساس نظریه تابعی چگالی و با روش امواج تخت بهبود یافته در تقریب LSDA+U، ساختار الکترونی  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  محاسبه شد. یک جواب خودسازگار دیگر علاوه بر آنچه قبلاً ارائه شده بود به دست آمد (نظریه LM). بر خلاف جوابهای LM این حل خودسازگار قابلیت توجیه نتایج NMR  $^{17}\text{O}$  نمونه غیر ابررسانایی  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  را دارد. این حل خودسازگار جدید پیشنهاد می کند که  $\text{Pr}^{123}$  خالص و بدون هیچ نقصی باید ذاتاً ابررسانا باشد. ناکاملیهای شبکه باعث می شوند حفره های ابررسانایی در نقاط تقارنی  $(\pi/a, \pi/b, k_r)$  گیر افتاده و باعث اضمحلال ابررسانایی شوند.

واژه های کلیدی: نظریه تابعی چگالی، ساختار الکترونی،  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

### ۱. مقدمه

یکی از قدرتمندترین ابزارها برای استخراج خواص الکترونی بلورها، نظریه تابعی چگالی<sup>۱</sup> (DFT) است. برای ترکیبات  $\text{Pr}^{123}$  و  $\text{Y}^{123}$  محاسبات زیادی در قالب DFT انجام شده است [۱-۵]. تقریب چگالی (اسپینی) موضعی<sup>۲</sup> L(S)DA بسیاری از خواص ترکیب  $\text{Y}^{123}$  و همچنین دیگر ابررساناهای دمای بالا را به خوبی به دست می دهد. از جمله این خواص می توان به پارامترهای تعادلی بلور، فرکانس فونونی [۴] و سطوح فرمی اشاره نمود [۵]. از آنجا که ابررساناهای دمای بالا همبستگی قوی الکترونی دارند، تقریب LSDA خواص  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7-d$  ( $\text{Pr}^{123}$ ) را به درستی به دست نمی دهد. الکترونها (f) Pr در اطراف هسته جایگزیده اند و تقریب LSDA برای این نوع الکترونها مناسب نیست [۶]. در روش

LSDA+U با اصلاح تقریب LSDA مشکل الکترونها f به

شکل اصولی حل می شود.

ترکیب  $\text{Pr}^{123}$  یک عضو از خانواده سرامیکهای با فرمول  $(\text{R}123)\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7-d$  است. در این میان ترکیب  $\text{Pr}^{123}$  یک استثناء است. تمام نمونه های  $\text{Pr}^{123}$  که با روشهای معمول، مثل flux grown ساخته شده اند غیر ابررسانا هستند. در سال ۱۹۹۸، زو<sup>۳</sup> و همکارانش اعلام نمودند که با روش TSFZ نمونه کپه ای  $\text{Pr}^{123}$  ابررسانا ساخته اند [۷]. هر چند این موضوع توسط گروه های دیگر تایید نشد. در مورد غیر ابررسانا بودن  $\text{Pr}^{123}$  نظریات مختلفی داده شده است [۸]. تمام نظریاتی که به نوعی  $\text{Pr}^{123}$  خالص را به طور ذاتی غیر ابررسانا می دانند بر این اساس شکل گرفته اند که در خانواده  $\text{R}^{123}$  ابررسانایی در صفحات  $\text{CuO}_2$  اتفاق می افتد و قرار گرفتن Pr در مکان R به

۱. Density Functional Theory

۲. Local (Spin) Density Approximation

۳. Zou

U استفاده شده است [۱۴]. LSDA+U به کار برده شده در تمام محاسبات به صورت ناوردای دوران<sup>۱</sup> [۱۵] و نسخه به کار رفته AMF<sup>۲</sup> [۱۶] است.

### ۳. نتایج و بحث

نتایج نهایی محاسبات LSDA+U برای Pr<sup>۱۲۳</sup> شدیداً به نحوه اشغال اولیه ماتریس عدد اشغال بستگی دارد. دو گونه محاسبه انجام شد. در محاسبه اول ماتریس عدد اشغال اولیه متناسب با  $\text{Pr}(4f_{z(x^2-y^2)})$  و  $\text{Pr}(4f_{z(5z^2-3r^2)})$  تنظیم شد. در محاسبه دوم به جای  $\text{Pr}(4f_{z(x^2-y^2)})$  عدد اشغال متناسب با  $\text{Pr}(4f_{y(y^2-3x^2)})$  تنظیم شد. نوار انرژی هر دو محاسبه برای اسپینهای اکثریت در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. در مقایسه با نوار انرژی Y<sup>۱۲۳</sup>، نوار اضافه ۵، تراز فرمی را در شکل الف قطع می‌کند. چنانکه در مرجع LM توضیح داده شده است، این نوار حفره‌های موجود در نوارهای ابررسانای ۲ و ۳ را می‌بلعد و بنابراین Pr<sup>۱۲۳</sup> عایق می‌شود.

به منظور بررسی طبیعت پیوندی نوار ۵ در نقطه تقارن  $S=(\pi/a, \pi/b, 0)$ ، چگالی بار مربوطه در شکل ۲ رسم شده است. این شکل نشان می‌دهد که حفره‌های نوار ۵ غالباً خاصیت ضدپیوندی  $\text{Pr}(4f_{z(x^2-y^2)}) - O_2(2p_y) - O_3(2p_x)$  دارند.

در شکل اب هیچ نوازی با مشخصه  $\text{Pr}(4f)$  تراز فرمی را قطع نمی‌کند. چهار نوار جزئی پر شده ۱ الی ۴ همانند ۴ نوار Y<sup>۱۲۳</sup> هستند. بنابراین طبق محاسبه دوم، تعداد حفره‌های ابررسانایی در صفحات CuO<sub>۲</sub> در Pr<sup>۱۲۳</sup> همانند Y<sup>۱۲۳</sup> است. علاوه بر نوار ۵ در شکل الف، نوار دیگری با مشخصه کاملاً متفاوت در شکل اب وجود دارد. این نوار که در شکل اب با شماره ۵ نامگذاری شده است، کاملاً اشغال شده و حدود ۰/۳۹ eV پایین‌تر از انرژی فرمی در نقطه S است. چگالی بار این نوار در نقطه S مشخصه ضدپیوندی  $\text{Pr}(4f_{z(x^2-y^2)}) - O_2(2p_y) - O_3(2p_x)$  دارد (شکل ۳). وجود حالت‌هایی با مشخصه

نوعی ابررسانایی در این صفحات را از بین برده است.

ما محاسبات LSDA+U را برای Pr<sup>۱۲۳</sup> انجام داده ایم [۱۰ و ۹] و بر خلاف نتیجه LM نشانه‌ای از نوار نیمه پر  $\text{pr}\sigma^*$  در نوار انرژی نیست. دلیل تفاوت نتیجه ما در این مقاله مورد بحث قرار خواهد گرفت.

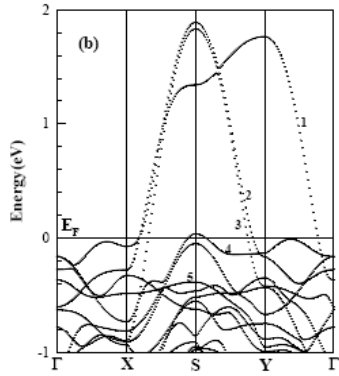
### ۲. جزئیات محاسباتی

در این محاسبات از بسته محاسباتی WIEN2k [۱۱] که بر اساس روش LAPW/APW+lo به حل معادلات کوهن-شم می‌پردازد، استفاده شده است. در کلیه محاسبات از پارامترهای شبکه و مکان یونهای حاصل از آزمایش پراش نوترون [۱۲] برای نمونه‌های غیرابررسانای Pr<sup>۱۲۳</sup> استفاده شده است. کلیه محاسبات در فاز فرومغناطیس انجام شده‌اند. در کلیه محاسبات مقادیر شعاع کرات مافین تین برای اتمهای Cu, Ba, Pr, O و Y به ترتیب برابر ۲/۸، ۲/۹، ۱/۸، ۱/۶۵ و ۲/۷۴ بوهر اختیار شده‌اند. مقدار  $R_{\min} K_{\max}$  برابر ۷/۵ انتخاب شده است. در تمام محاسبات، شرط همگرایی، انرژی کل و مقدار آن ۱ Ry/unit cell انتخاب شده است. پس از همگرایی با این شرط، بار جزئی داخل کرات تا میزان  $e/0001$  و ممان مغناطیسی بیش از  $0.1 \mu_B$  همگرا شده‌اند. در تمام محاسبات تعداد نقاط  $k^{\dagger}$  در منطقه اول برابر ۱۲۸ ( $8 \times 8 \times 2$ ) انتخاب شده است که در این بین ۱۶ نقطه غیر معادل هستند. این تعداد  $k^{\dagger}$  مقداری است که در مقاله [۱۳] هم استفاده شده است. با افزایش تعداد نقاط  $k^{\dagger}$  از این میزان به تعداد  $216 (8 \times 8 \times 3)$  که در بین آنها ۴۰ نقطه  $k^{\dagger}$  غیر معادل هستند، مشاهده شد که مقادیر بار جزئی داخل کرات و ممان مغناطیسی به ترتیب حداقل با دقت  $e/001$  و  $0.1 \mu_B$  بدون تغییر می‌مانند.

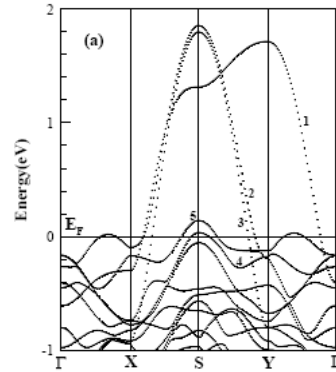
از آنجایی که هدف ما بررسی تغییرات حاصل از قرار گرفتن Pr به جای Y در Y<sup>۱۲۳</sup> است، LSDA+U فقط برای Pr در نظر گرفته شده است. برای بقیه اتمها از جمله Cuها، مشابه ترکیب Y<sup>۱۲۳</sup> از تقریب LSDA استفاده شده است. از آنجا که تغییر J اثر چندانی بر نتایج ندارد و پارامتر مهم U است بنابراین در کلیه محاسبات مقدار J برابر صفر قرار داده شده و از کمیت

۱. Rotationally invariant

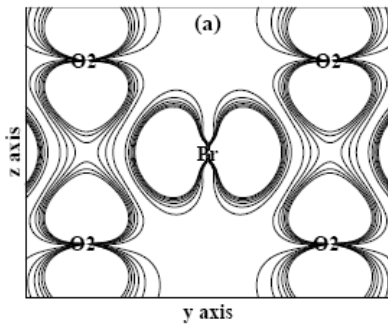
۲. Around the Mean Field



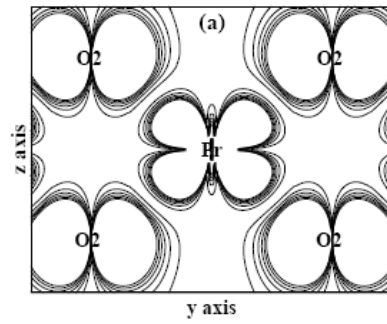
شکل ۱ب. ساختار نوار انرژی، محاسبه دوم.



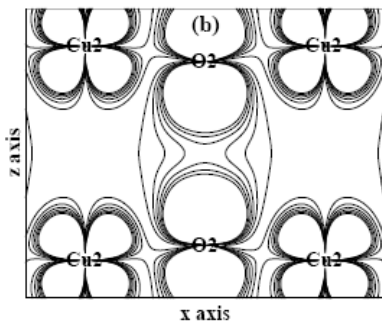
شکل ۱الف. ساختار نوار انرژی، محاسبه اول.



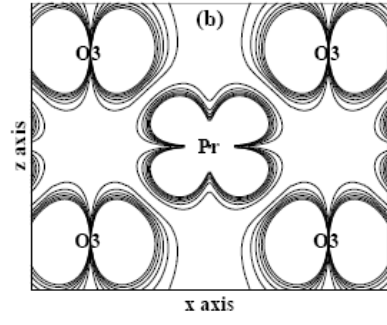
y axis



y axis



x axis



x axis

شکل ۳. چگالی بار در نقطه S برای نوار ۵ در محاسبه دوم. الف) صفحه  $\text{Pr-O}_2(100)$  و ب) صفحه  $\text{Pr-O}_3(010)$ . نمودارهای تراز از  $0.001$  تا  $0.011$  با بازه  $0.002 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  در مقیاس خطی هستند.

شکل ۲. چگالی بار در نقطه S برای نوار ۵ در محاسبه اول. الف) صفحه  $\text{Pr-O}_2(100)$  و ب) صفحه  $\text{Pr-O}_3(010)$ . نمودارهای تراز از  $0.001$  تا  $0.011$  با بازه  $0.002 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  در مقیاس خطی هستند.

دوم پایدارتر از محاسبه از نوع اول است ارائه می‌شود. انرژی حالت خودسازگار نوع دوم به اندازه  $23 \text{ mRy/cell}$  از حالت خودسازگار اول کمتر است. بنابراین محاسبه دوم

Pr( $4f_{y^2-3x^2}$ )–O<sub>2</sub>(2p)–Cu(3d) در ترکیب Y<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> نیز گزارش شده است [۱۷]. در ذیل بخشی از دلایل مربوط به آنکه محاسبه از نوع

بنابراین محاسبه دوم پیشنهاد می‌کند که:  $Pr123$  خالص همانند سایر  $R123$  ها ذاتاً ابررسانا و فلز است، چنانچه چند گزارش نیز در این ارتباط ارائه شده است [۸ و ۱۸-۲۰]. ناکاملیها باعث می‌شوند که حفره‌های  $p_{\sigma}$  در جایگاه  $O(2)$  به حالات غیر ابررسانای  $p_{\pi}$  در این جایگاهها منتقل شوند و ابررسانایی از بین برود. در این حالت حفره‌های  $p_{\sigma}$  جایگاه  $O(3)$  باید تقریباً بدون تغییر باشند. علاوه بر اسپکتروسکوپی  $^{17}O$  NMR [۱۱] مقایسه چگالیهای بار [۲۱] نیز این مسئله را تایید می‌کند.

#### ۴. نتیجه‌گیری

$Pr123$  خالص و بدون هیچ نقصی باید ذاتاً ابررسانا باشد. ناکاملیهای شبکه باعث می‌شوند حفره‌های ابررسانایی در نقاط تقارنی ( $\pi/a, \pi/b, k_z$ ) گیر افتاده و باعث اضمحلال ابررسانایی شوند.

#### سپاسگزاری

این کار با پشتیبانی مالی معاونت پژوهشی دانشگاه تهران انجام شده است.

ارجح است. علاوه بر آنکه محاسبه اول قابلیت توجیه این نتیجه تجربی را ندارد که: مقدار گرادیان میدان الکتریکی در جایگاه  $O(2)$  در ترکیب غیر ابررسانای  $Pr123$  به طور قابل توجهی از مقدار آن در جایگاه  $O(3)$  کوچکتر است [۱۱]، در حالی که محاسبه دوم این مشاهده را توجیه می‌کند.

اگر محاسبه دوم را لااقل به طور کیفی صحیح بدانیم، وجود ناکاملیهای در ترکیب غیر ابررسانای  $Pr123$  باعث جابه جا کردن نوار ۵ به سمت بالا شده و در نتیجه تراز فرمی قطع شده است. اتمهای Pr می‌توانند در مکان Ba جایگزین شوند [۱۴ و ۱۵]. از آنجا که امکان تمیز چنین بد-جایشینی به سادگی امکان پذیر نیست و این بد-جایشینی بر میزان اکسیژن اشغال شده در سلول واحد اثر گذار است و باعث اضمحلال ابررسانایی می‌شود [۱۴] این ناکاملی یکی از محتملترین عوامل عدم ابررساناش  $Pr123$  می‌تواند باشد.

#### مراجع

1. R Kouba, C Ambrosch-Draxl and B Zangger, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 9321.
2. M C Qian, W Y Hu and Q Q Zheng, *J Appl. Phys.* **85** (1999) 4765.
3. V Ghanbarian and M R Mohammadizadeh, *Phys. Stat. Sol. (c)* **3** (2006) 3122.
4. D Singh, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 6388.
5. K Schwarz and P Blaha, *Comp. Mater. Sci.* **28** (2003) 259.
6. M Guillaume, P Allenspach, J Mesot, B Roessli, U Staub, P Fischer and A Furrer, *Z. Phys. B* **90** (1993) 13.
7. M Akhavan, *Physica B* **321** (2002) 265; M R Mohammadizadeh, H Khosroabadi and M Akhavan, *Physica B*, **321** (2002) 301; *ibid.*, **336** (2003) 410; M R Mohammadizadeh and M Akhavan, *Eur. Phys. J. B* **33** (2003) 381; *ibid.*, **42** (2004) 321; M R Mohammadizadeh and M Akhavan, *Supercond. Sci. Technol.* **16** (2003) 1216; *ibid.*, **16** (2003) 538; M R Mohammadizadeh and M Akhavan, *Physica C* **390** (2003) 134.
8. Z Zou, J Ye, K Oka and Y Nishihara, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 1074.
9. V Ghanbarian and M R Mohammadizadeh, *Phys. Rev. B* **78**(2008) 144505.
10. V Ghanbarian and M R Mohammadizadeh, *Eur. Phys. J. B* **61** (2008) 309.
11. Y H Co, H K Kweon and H C Lee, *Physica C* **244** (1994) 357.
12. K Schwarz, C Ambrosch-Draxl and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 2051.
13. G Hilscher, E Holland-Moritz, T Holubar, H D Jostarndt, V Nekvasil, G Schaudy, U Walter and G Fillion, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 535; A T Boothroyd, S M Doyle and R Osborn, *Physica C* **217** (1993) 425; K Nehrke, M W Pieper and T Wolf, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 1; K Nehrke and M W Pieper, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 1936.
14. M R Mohammadizadeh and M Akhavan, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 104516.
15. H A Blackstead, J D Dow, I Felner and W B Yelon, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 94517.
16. V S Sears, *Neutron News* **3** (1992) 26.
17. P Wei, H W Ying and Z Q Qi, *Physica C* **209** (1993) 400.
18. H A Blackstead, D B Chrisey, J D Dow, J S Horwitz,

20. F M Araujo-Moreira, P N Lisboa-Filho, A J C Lanfredi, W A Ortiz, S M Zanetti, E R Leite, A W Mombru, L Ghivelder, Y G Zhao and V Venkatesan, *J. Magn. Mater.* **226-230** (2001) 283.
21. M Takata, T Takayama, M Sakata, S Sasaki, K Kodama and M Sato, *Physica C* **263** (1996) 340.
- A E Klunzinger and D B Pulling, *Phys. Lett. A* **207** (1995) 109; H A Blackstead, J D Dow, D B Chrisey, J S Horwitz, M A Black, P J McGinn, A E Klunzinger and D B Pulling, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 6122.
19. F M Araujo-Moreira, P N Lisboa-Filho, S M Zanetti, E R Leite and W A Ortiz, *Physica B* **248-288** (2000) 1033.