مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران

مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۹، شمارهٔ ۱، بهار ۱۳۸۸

مقاله‌نامهٔ اولین کنفرانس ملی پیشرفتهای ابررسانایی، خرداد ۱۳۸۷

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)، دانشکدهٔ 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 می‌شود. ممان مغناطیسی هر کدام از اتمها از محاسبات LSDA بدست آمده است. با افزایش ناخالصی Cr در ترکیب، الکترونها جایگزیده‌تر می‌شوند و ممان مغناطیسی الکترونهای Ru افزایش می‌یابد. پارامترهای مربوط به اندرکنش الکترون- الکترون به روش U-constraint محاسبه شد. محاسبات نشان می‌دهد که با ورود Cr به ساختار، اندرکش الکترونها شدیدتر می‌شود. موازی شدن الکترونها به جفت شدگی الکترونها و ایجاد ابررسانایی p-wave کمک می‌کند.

واژه‌های کلیدی $Ru_{1-x}Cr_xCaO_3$، آلایش کروم، تبادل دوتایی، گذار فرومغناطیسی

۱. مقدمه

مطالعهٔ حالت پایه روتنایدها به دلیل دیده شدن ابررسانایی[۱]، رفتار غیرمایع 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 روتنوکوپراتها که ابررسانایی و فرومغناطیس همزمان دیده می‌شود، حضور دارند[۵ و ۶]. از جمله این ترکیبات می‌توان به $RuSrO_3$ و $RuCaO_3$ اشاره کرد. هر دو این ترکیبات فلرند و جایگزینی کمی از یک عنصر دیگر می‌تواند باعث گذار فلز به عایق شود. روتنایدها از جمله ابررساناهای p-wave می‌باشند که در این حالت اسپینهای موازی عامل جفت شدگی است. از لحاظ مغناطیسی، $RuSrO_3$ یک فرومغناطیس با دمای کوری T_C= ۱۶۰K و دارای ممان مغناطیسی ۱/۴ μ_B/Ru می‌باشد[۴]. T_C با افزایش Ca بجای Sr در ترکیب $RuSrO_3$ کاهش می‌یابد و در x= ۰/۸ به صفر می‌رسد. آزمایش نشان داده است که جایگزینی عناصر فلزی 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 جایگزینیها می‌تواند تأثیر شدیدی روی گذار مغناطیسی این ترکیبات داشته باشد. از طرفی این جایگزینها با گذار از حالت فلزی به عایق همراه می‌شود. خواص مغناطیسی و ابررسانایی این ترکیبات به عهدهٔ الکترونهای ۴d اتم Ru است. شکافتگی مربوط به میدان کریستال به خاطر گستردگی زیاد اوربیتالهای ۴d زیاد است و این امر سبب می‌شود که هر ۴ الکترون اتم Ru^{4+} در حالتهای t_{2g} قرار بگیرند و e_g خالی بماند. آزمایش نشان داده است که برخلاف جایگزینی دیگر عناصر، جانشانی Cr در ترکیب $Ru_{1-x}Cr_xCaO_3$ و در بازهٔ x= ۰-۰/۳۶ سبب افزایش T_C از صفر به ۱۲۳K و در ترکیب $Ru_{1-x}Cr_xCaO_3$ در بازه x=۰-۰/۲ از ۱۶۵K به ۲۹۰ K می‌شود. [۱۰] همچنین در این جایگزینی تا x=۰/۳۶ ترکیب با گذار عایق به فلز همراه نمی‌شود. در این مقاله ساختار باند الکترونی و همچنین پارامترهای مربوط به

انـدرکنش الکتـرون- الکتـرون بـرای ترکیبـات $Ru_{1-x}Cr_xCaO_3$ محاسبه شده و نشان می‌دهـد کـه انـدرکش تبـادلی زیـاد ناشـی 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 ترکیبـات $Ru_{1-x}Cr_xCaO_3$ بـا سـاختن ابرسـلول مناسـب محاسبه شده است. شعاع کره مـافین تـین بـرای Ru، Ca، وO بـه ترتیب ۱/۲، ۰/۸، ۰/۷ Å انتخـاب شـده و محاسـبات بـرای ۵۰۰ نقطه k و با دقت ۰/۱meV انجام شده است. پارامترهـای مربـوط به اندرکنش الکترون-الکترون به روش قید پتانسیلی[۱] کـه توسـط انیسیموف و گونارسون [۱۱] مطرح شد محاسبه شده است.

۳. نتایج و بحث

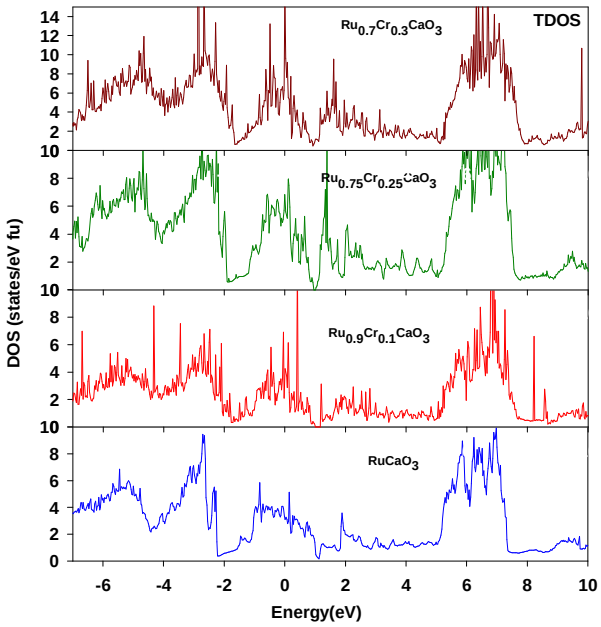
چگالی حالات الکترونـی بـرای ترکیبـات $Ru_{1-x}Cr_xCaO_3$ در بازه ۰/۳۵-۰ =x در شکل ۱ نشان داده شده اسـت. اگـر چگـالی حالات را به طور مجزا مطالعه کنیم، به این نتیجه می‌رسـیم کـه سهم عمدهٔ حالات الکترونی روی سطح فرمی مربوط به اتمهای Cr وRu و قله‌های نزدیک ۶eV و ۳eV- به ترتیب مربـوط بـه Ca وO است. با افزایش Cr در این ترکیب، چگالی حالات زیاد می‌شود. تغییر تعداد الکترونها روی خواص ابررسـانایی نیـز اثـر می گذارد. در $RuCaO_3$، الکترونهـای t_{2g} مربـوط بـه ۴d اتـم Ru^{4+} رفتار غیرجایگزیده دارند و ترکیب رفتار فلـزی از خـود نشان می‌دهد. با اضافه شدن Cr^{4+} با ۲ الکترون بـا اوربیتالهـای ۳d، بر جایگزیدگی الکترونها افزوده می‌شود اما با توجه بـه بـالا بودن چگالی الکترونها روی سطح فرمی به دلیل حـضور ایـن ۲ الکترون، رفتار فلزی سیستم همچنان باقی می‌ماند.

برای درک بهتر در مورد تاثیر جایگزینی اتم Cr بـر خـواص مغناطیـسی روتنایـدها، محاسـبات تقریـب چگـالی موضـعی اسپینی (LSDA) برای $Ru_{1-x}Cr_xCaO_3$ انجام شده اسـت. هـر چند با اضافه شدن Cr با اوربیتالهای جایگزیده ۳d، بهتر است از تقریبهای با انـدرکنش قـوی اسـتفاده کنـیم. محاسـبات در فـاز فرومغنـاطیس، انـرژی پـایینتری را بـرای مـواد فرومغنـاطیس پیش‌بینی می‌کنـد. انتقـال در چگـالی حـالات الکترونـی بـدلیل شکافتگی تبادلی مربوط به اسپینهای بالا و پایین در شکل۲ نشان داده شده است. شکافتگی تبـادلی مربـوط بـه اتمهـای O و Ca ناچیز است اما روی سطح فرمی یـک انـرژی شـکافتگی بـزرگ دیده می‌شود که مربوط به الکترونهای Ru^{+4} و Rr^{+4} است.

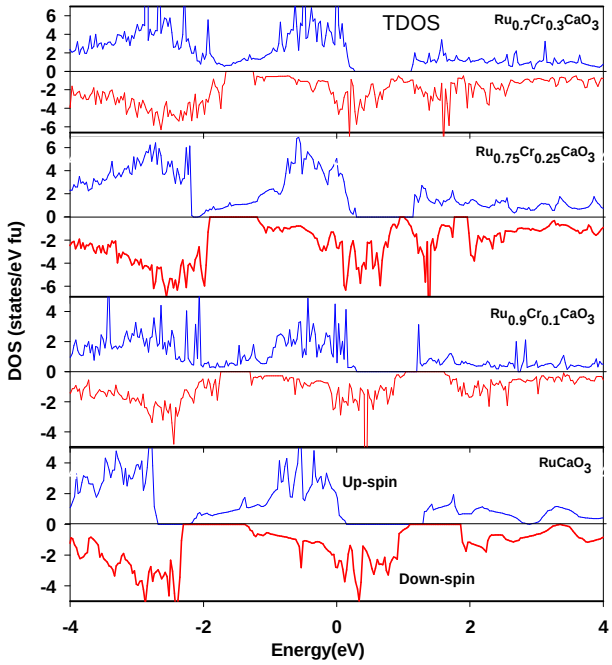
ممان مغناطیسی هر کدام از اتمهـا از محاسـبات LSDA بـه دست آمده است. شکل ۳ نتایج را برای اتم Ru در روتنایدها بـا پایه‌های Ca و Sr برای جایگزینی‌های متفاوت Cr نشان می‌دهد. مقدار ممان مغناطیسی Ru که حدود $1/2\mu_B$ به دست آمده است تطابق خوبی با تجربه دارد[۴]. از طرفی کوچکتر بودن این ممان مغناطیسی در مقایسه با مقدار $2\mu_B$ که برای حالـت S=۱ انتظـار می‌رود، نشان دهنده گستردگی زیاد الکترون‌های ۴d اتـم Ru در این مواد است. با افـزایش ناخالـصی Cr در ترکیـب، الکترونهـا جایگزیده‌تر می‌شوند و ممان مغناطیسی الکترونهای Ru افزایش می‌یابد. بـا حـضور بیـشتر Cr امکـان تولیـد اتمهـای Cr^{3+} در ترکیب به وجود می‌آید و ایجاد Cr^{3+} و Cr^{4+} می‌توانـد باعـث بالا رفتن انرژی تبادلی الکترونها شـود و فرومغنـاطیس قـویتری تولید کند. موازی شدن اسپینها می‌تواند باعث تقویت ابررسانایی در این مواد در دمای پایین شود. همان طور که در شکل داخلی نشان داده شده است ممان مغناطیسی Cr تغییر اساسی نمـی‌کنـد و در حدود $2\mu_B$ بـاقی مـی‌مانـد کـه از ویژگیهـای اتمهـایی بـا حالت $t^3_{2g\uparrow}$ است.

بر طبق مدل استونر بـرای فرومغناطیـسها، زمـانی گـذار بـه حالت مغناطیسی رخ می‌دهد کـه شـرط $U_{eff}D(E_F)=1$ بـرآورده شود. بنابراین زیاد شـدن چگـالی حـالات روی سـطح فرمـی و بزرگ بودن انرژی کـولنی مـؤثر وارد بـر الکترونهـایی کـه غیـر جایگزیده‌اند، می‌تواند باعث قوی شدن فاز فرومغناطیس سیستم شود. قبلا اشاره کردیم که با افـزایش Cr چگـالی حـالات روی سطح فرمی افزایش می‌یابـد. پارامترهـای مربـوط بـه انـدرکنش

۱. U-constraint

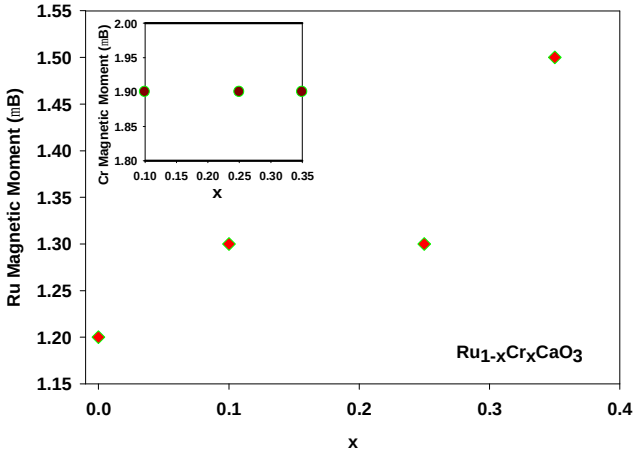


شکل ۱. چگالی حالات کل برای x های مختلف در $Ru_{1-x}Cr_xCaO_3$.



شکل ۲. چگالی حالات کل و برآورد انرژی شکافتگی تبادلی 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



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

الکترونهای والانس (۳d، ۴d) از حالت والانس خارج گردید. با محاسبه انرژی برای ۲ حالت با الکترونهای متفاوت و با استفاده از رابطهٔ 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 $t_{2g\uparrow}^3 t_{2g\downarrow}^1$ به دلیل میدان کریستالی قوی قرار می‌گیرند. این سبب می‌شود که همپوشانی الکترون باعث کم شدن انرژی کولنی موثر الکترون شود. همینطور انرژی تبادلی مربوط به اسپینها به دلیل قرار گرفتن در حالت S=۱ کاهش می‌یابد. با حضور Cr با حالت الکترونی $t_{2g\uparrow}^2$، 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 تبادلی

جدول ۱. انرژی کولنی مؤثر و انرژی تبادلی 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 $t_{2g\uparrow}^3$ می‌شود. بنابراین بالا رفتن چگالی الکترونی از یک طرف و افزایش انرژی تبادلی و برهم‌کش مؤثر الکترون- الکترون از طرف دیگر سبب زیاد شدن پارامتر استونر می‌شود.

٤. نتیجه‌گیری

با اضافه شدن Cr^{4+} با ۲ الکترون با اوربیتالهای ۳d، 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 $۱/۲\mu_B$ به دست آمده است که در قیاس با مقدار $۲\mu_B$ که برای حالت S=۱ انتظار می‌رود، نشان دهنده گستردگی زیاد الکترونهای ۴d 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 تبادلی الکترونها شود و فرومغناطیس قویتری تولید کند. برهم‌کنش الکترون- الکترون در مواد با همبستگی بالا تابعی از انرژی کولنی و تبادلی 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 ابررسانایی 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.

مراجع

1. Y Maeno, H Hashimoto, K Yoshida, S Nishizaki, T Fujita, J G Bednorz, and F Lichtenberg, *Nature* **372** (1994) 532.
2. 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).
3. L Klein, L Antognazza, T H Geballe, M R Beasley, and A Kapitulnik, *Phys. Rev*. B **60** (1999) 1448.
4. G Cao, S McCall, M Shepard, J E Crow, and R P Guertin, *Phys. Rev*. B **56** (1997) 321.
5. H Hadipour, D Sabri, M Mirzadeh, M Akhavan, *Physica Status Solidi* (c) **3** (2006) 2982-2985.
6. D Sabri, H Hadipour, M Mirzadeh, M Akhavan, *Physica Status Solidi* (c) **3** (2006) 2964-2967.
7. G Cao, S Chikara, X N Lin, E Elhami, V Dufairaj, and P Schlottmann, *Phys. Rev*. B **71** (2005) 035104.
8. G Cao, F Freibert, and J E Crow, *J Appl. Phys*. **81** (1997) 3884.
9. G Cao, S McCall, J Bolivar, M Shepard, F Freibert, P Henning, J E Crow, and T Yuen, *Phys. Rev*. B **54** (1996) 15144.
10. V Durairaj, S Chikara, X N Lin, A Douglass, and G Cao, *Phys. Rev*. B **73** (2006) 214414.
11. V I Anisimov and O Gunnarsson, *Phys. Rev*. B **63** (1991) 10.