

اثر انرژی برهمکنش تبدالی در بروز رفتارهای بی‌هنجار ترکیبات Gd_2TSi_3 (T=Pd,Pt)

زارعی، سیدمجتبی^{۱*} - یزدانی، احمد^۲ - عربی، هادی^۱ - زرینی، سلمان^۲

^۱ دانشگاه بیرجند، گروه فیزیک smojtaba.zareii@gmail.com

^۲ دانشگاه تربیت مدرس تهران، گروه فیزیک

چکیده

ویژگی‌های ساختاری و الکترونی ترکیبات Gd_2TSi_3 استفاده از روش امواج تختیود یافته خطی شده به علاوه اوربیتال‌های موضعی $(L)APW+lo$ (چارچوب نظریه تابعی چگالی (برنامه $Wien2k$) بررسی شد. به منظور مطالعه اثر انرژی برهمکنش تبدالی بر ساختار نواری و اثر متقابل آن بر پایداری ساختار کریستالی و ویژگی‌های ترابرد ترکیبات Gd_2TSi_3 ، ترکیبات غیرمغناطیس متناظر آنها، Y_2TSi_3 ، که از لحاظ ساختار کریستالی مشابه می‌باشند؛ نیز مطالعه شدند. کاهش گشتاور مغناطیسی Gd در ترکیب نسبت به حالت خالص، پیدایش ابرالکترونی اسپین سرپایین در منحنی چگالی الکترون‌های رسانش حول یون کلنهافلیس غیر عادی نیروی وارد بر اتم Si در ترکیبات شامل Gd نسبت به Y و مشاهده نوار باریکی در ساختار نواری اسپین پایین در نزدیکی تراز فرمی ترکیبات Gd جایگزینی الکترون‌های رسانش اسپین سوبالین یون مغناطیسی، در اثر برهمکنش تبدالی $s-f$ ($d-f$) را عنوان به‌شمار رفتار غیر عادی مشاهده‌شده منتهی‌مات الکترونیکی ترکیبات Gd_2TSi_3 یک دمای خاص (T_{min})؛ پیشنهاد کرد. محاسبات ما نشان می‌دهد که این جایگزینی در Gd_2PdSi_3 بیشتر از Gd_2PtSi_3 می‌باشد که باید افزایش دمای کمینگی مقاومت الکترونیکی، کاهش گشتاور مغناطیسی Gd کاهش انرژی برهمکنش تبدالی یون‌های Gd و در نتیجه کاهش دمای نظم مغناطیسی Gd_2PdSi_3 نسبت به Gd_2PtSi_3 موجب شود که با مشاهدات، اندازگیری‌های تجربی و نمودار فاز $Doniach$ در توافق است.

The Effect of Exchange Interaction on the appearing of anomalous behavior of Gd_2TSi_3

Zareii, Seyed Mojtaba¹ ; Yazdani, Ahmad² ; Arabi, Hadi¹ ; Zarini.Salman²

¹ Department of Physics, Birjand University; Birjand

² Department of Physics, Tarbiat modares University, Tehran

Abstract

The structural and electronic properties of the Gd_2TSi_3 have been investigated by means of *ab initio* calculations based on the density functional theory (DFT) utilizing (linearized) augmented plane wave+local orbitals ((L)APW+lo). To investigate effect of exchange interaction on the band structure, crystal stability and transport properties of Gd_2TSi_3 , nonmagnetic compounds Y_2TSi_3 crystallized in the same of space group are studied too. Reduced magnetic moment of Gd with respect to pure Gd , appearing of spin-down electronic cloud for valence electron density around Gd ion, unusual reduction of force on the Si atom; suggest that observed unusual behavior in Gd_2TSi_3 compounds is due to electron localization induced by $s-f$ ($d-f$) exchange interaction. Moreover our calculation indicate that electron localization must be stronger in compound containing Pd than Pt that is in agreement with prior experimental observations.

مقدمه

رفتارهای بی‌هنجار مشاهده شده بصورت کمینگی مقاومت الکترونیکی (اثر کندو) در یک دمای مشخص (T_{min}) در بسیاری از فلزات، آلیاژها و ترکیبات خاکی‌های نادر از قبیل Eu, Sm, Pr, Ce بعلت انحراف از پیکربندی $4f^n$ (صحیح) می‌باشد [1]. این رفتارهای غیر عادی با مدل کندو توصیف می‌شوند که در بردارنده برهمکنش تبدالی $f-s$ و مدل اندرسون می‌باشند. بنابراین در ترکیباتی با اوربیتال‌های $4f$ شدیداً جایگزیده مانند Gd که انرژی بستگی حالت‌های $4f$ آن حدود 8eV می‌باشد [2]، بروز چنین رفتارهای بی‌هنجاری را نمی‌توان انتظار داشت در حالی که گزارش شده‌است و منشأ آن تا به امروز همچنان بحث‌برانگیز باقی مانده است [3,4]. با این حال، جایگزینی

الکترون های رسانش بعلت برهمکنش تبدالی الکترون های رسانش با یون مغناطیسی به عنوان یکی از مکانیزم های ممکن برای بروز چنین رفتاری پیشنهاد شده است [5]. بنابراین به منظور مطالعه اثر انرژی همبستگی- تبدالی بر ساختار نواری و بروز رفتار بی هنجار در مقاومت الکتریکی ترکیبات مغناطیسی Gd_2TSi_3 (T=Pd,Pt)، ترکیبات غیرمغناطیس متناظر آنها با پایه Y (Y_2TSi_3)، را نیز بررسی کرده که از لحاظ ساختار کریستالی (گروه فضایی و موقعیت اتمها) مشابه بوده اما به دلیل خاصیت غیرمغناطیسی Y، انرژی برهمکنش تبدالی در آنها وجود ندارد یا جانشینی Y به جای Gd، بعلت ۳ ظرفیتی بودن هردوی آنها و ساختار کریستالی و شعاع اتمی یکسان آنها، تغییری در تعداد الکترون های رسانش ایجاد نمی شود لذا فشار الکترونی در آنها تقریباً یکسان خواهد بود و تنها تفاوت غیرمغناطیس بودن Y خواهد بود. از آنجا که هیچ گونه تغییر فاز کریستالی در این ترکیبات رخ نمی دهد و فشار الکترونی در آنها تقریباً یکسان می باشد؛ برهمکنش تبدالی الکترون های رسانش با یون مغناطیس را می توان مهمترین عامل بروز رفتارهای بی هنجار مشاهده شده در ترکیبات Gd_2TSi_3 دانست. بنابراین با مطالعه ساختار الکترونی و نواری ترکیبات همساختار Gd_2TSi_3 و Y_2TSi_3 و قیاس آنها می توان اثر برهمکنش تبدالی را در بروز رفتارهای بی هنجار ترکیبات Gd بررسی نمود.

روش انجام محاسبات

محاسبات با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته خطی شده به علاوه اوربیتال های موضعی (L)APW+lo برای حل معادلات کوهن شم در کد کامپیوتری Wien2k (نظریه تابعی چگالی) انجام شد. با استفاده از روش همگرایی انرژی، تعداد نقاط k بهینه در فضای بریلوئن برابر ۳۰۰۰ نقطه انتخاب شد که معادل ۱۸۹ نقطه کاهش ناپذیر است. ترکیبات Y_2TSi_3 با استفاده از تقریب گرادیان تعمیم یافته (GGA) و ترکیبات Gd_2TSi_3 با اوربیتال 4f شدیداً جایگزیده، با تقریب LSDA+U نیز بررسی شدند. مقدار U هبآرد که بیانگر دافعه کولنی میان الکترون های اوربیتال 4f می باشد با بررسی ترازهای انرژی اوربیتال Gd4f در ترکیب برابر 5.2ev و مقدار J استونر، با توجه به برهمکنش تبدالی قوی میان الکترون های رسانش (سیستم الکترونی شدیداً همبسته) برابر 1.2ev انتخاب شد.

نتایج و بحث

الگوهای پراش اشعه ایکس و پراش نوترون نشان می دهند که ترکیبات R_2TSi_3 (R=Gd,Y; T=Pd,Pt) در ساختار همگراگونال AIB_2 (گروه فضایی P6/mmm) متبلور می شوند (شکل ۱). دمایی کمینگی مقاومت الکتریکی و دمایی نظم مغناطیسی Gd_2PdSi_3 به ترتیب برابر 45K و 21K و برای Gd_2PtSi_3 برابر 40K و 24K گزارش شده است در حالی که تغییرات مقاومت الکتریکی با دما برای ترکیبات با پایه Y، رفتار طبیعی از خود نشان می دهد و هیچ گونه بی هنجاری از خود بروز نمی دهند [5,6]. در سلول واحد این ترکیبات ۴ نوع اتم وجود دارد که در موقعیت های اتمی زیر قرار دارند:

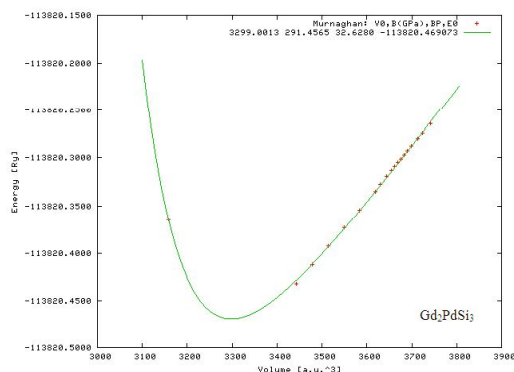
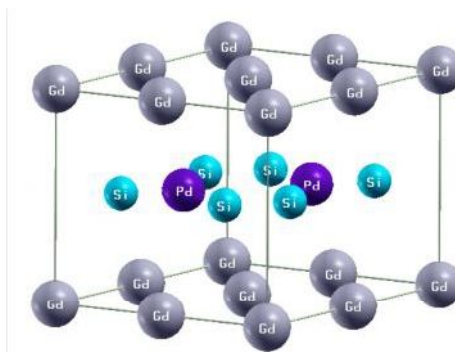
جدول ۱. موقعیت اتمها در سلول واحد R_2TSi_3

Atom	(x,y,z)
R(1)	(0,0,0)
R(2)	(0.5,0,0)
T	(0.3333,0.66666,0.5)
Si	(0.1702,0.3404,0.5)

جدول ۲. فاصله نزدیکترین همسایه ها (بر حسب آنگستروم) در ترکیبات R_2TSi_3

ترکیب	Y_2PdSi_3	Y_2PtSi_3	Gd_2PdSi_3	Gd_2PtSi_3
R-R	4.068	4.049	4.079	4.069
R-Si	4.64	4.70	4.68	4.75
R-T	4.65	4.71	4.69	4.77
Si-T	2.29	2.28	2.305	2.29

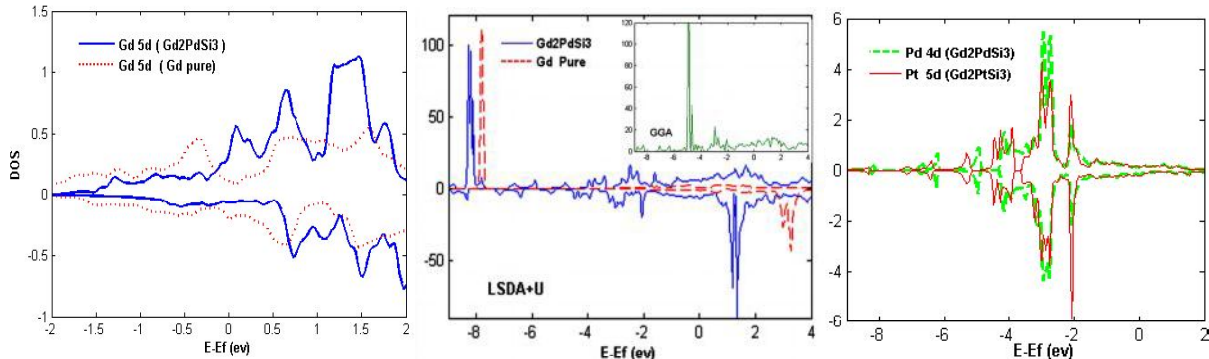
در ابتدا پارامترهای بهینه شبکه، با وردش حجم حول حجم تعادلی و بدست آوردن انرژی پایداری شبکه کریستالی محاسبه شدند و سپس این پارامترهای بهینه به عنوان ورودی برنامه استفاده شدند. شکل ۲ منحنی تغییرات انرژی بر حسب حجم سلول را برای Gd_2PdSi_3 نشان می دهد. نتایج محاسبات در جدول ۳ نشان داده شده است.

شکل ۲. بهینه‌سازی انرژی بر حسب حجم Gd_2PdSi_3 شکل ۱. ساختار کریستالی Gd_2PdSi_3 جدول ۳. نتایج محاسبات برای ترکیبات R_2TSi_3

	Y_2PdSi_3	Y_2PtSi_3	Gd_2PdSi_3	Gd_2PtSi_3
ثابت‌های شبکه تجربی (A°)	a=8.138 c=8.041 Ref [7]	a=8.099 c=8.194 Ref[6]	a=8.158 c=8.118 Ref[7]	a=8.139 c=8.303 Ref[6]
ثابت‌های شبکه بهینه‌شده (A°)	a=8.14 c=8.04	a=8.13 c=8.22	a=8.26 c=8.22	a=8.25 c=8.41
چگالی الکترونی رسانی	0.0651	0.0645	0.0642	0.0630
انرژی کل بر سلول واحد (Ry)	-103947	-106352	-143820	-167396
گشتاور اتم R در حالت خالص	0	0	+7.62 μ_B	+7.62 μ_B
گشتاور اتم R در ترکیب	-----	-----	+7.003 μ_B	+7.005 μ_B
گشتاور اتم T در ترکیب	-----	-----	-0.026 μ_B	-0.025 μ_B
گشتاور اتم Si در ترکیب	-----	-----	-0.011 μ_B	-0.010 μ_B
نیروی وارد بر Si (mRy/bohr)	24.1	21.6	7.9	6.52

مقایسه انرژی کل بر واحد سلول (جدول ۳) بیانگر پایداری بیشتر ترکیبات Pt نسبت به Pd می‌باشد که بعلت هیبریدشدگی قوی‌تر Pt با Si، بعلت فاصله نزدیک‌تر Pt به Si نسبت به Pd (جدول ۲) و همچنین تمایل به هیبریدشدگی قوی‌تر عنصر Pt است. علاوه بر این ساختار کریستالی ترکیبات شامل Gd نسبت به ترکیبات Y پایدارتر می‌باشند که به سبب انرژی برهم‌کنش تبدیلی ($-2S.s < 0$) در ترکیبات مغناطیسی Gd_2TSi_3 می‌باشند. چنان که ملاحظه می‌شود؛ گشتاور مغناطیس اتم‌های Gd در ترکیب نسبت به حالت خالص کاهش قابل ملاحظه‌ای را نشان می‌دهد که دلالت بر جفت‌شدگی آنتی‌فرومغناطیس گشتاور مغناطیسی الکترون‌های رسانی با گشتاور یون مغناطیس دارد. همچنین عناصری که در حالت آزاد فاقد گشتاور خالص مغناطیسی می‌باشند؛ در ترکیبات مغناطیسی گشتاور القایی پادموازی با یون مغناطیس کسب می‌کنند که سهم غالب این گشتاورها برای Pd، Pt، Si، مربوط به حالت‌های $Pd5p$ ، $Pt6p$ و $Si3p$ می‌باشد و حالت‌های d فلز واسطه در این گشتاورها سهمی ندارند چرا که منحنی DOS این حالت‌ها (شکل ۳ الف) کامل شدن این پوسته‌ها در ترکیب نشان می‌دهد. گشتاورهای القایی مذکور در اثر قطبش اسپینی ناشی از برهم‌کنش تبدیلی آنها با حالت‌های $Gd5d$ بوجود می‌آیند. در واقع حالت‌های 5d اتم Gd نقش عمیق را در ویژگی مغناطیسی و ساختار نواری این ترکیبات بعده دارند به گونه‌ای که همپوشانی جزئی توزیع بار فضایی این حالت‌ها با حالت‌های 4f اتم گادولینیوم و برهم‌کنش تبدیلی مستقیم آنها، سبب قطبش اسپینی این حالت‌ها می‌شود که بصورت شکافتگی تبدیلی در منحنی چگالی حالت‌های الکترونی $Gd5d$ (شکل ۳ ج) مشاهده می‌شود که این قطبش خود می‌تواند سبب قطبش اسپینی باند رسانی نیز شود. با در نظر گرفتن ساختار کریستالی و با فرض آنکه هر اتم Gd یا Y سه الکترون، هر اتم Si سه الکترون و اتم‌های Pt یا Pd صفر الکترون به باند رسانی بدهند؛ چگالی الکترونی رسانی در واحد سلول تقریباً یکسان پیش‌بینی می‌شود (جدول ۳) در حالی که نیروی وارد بر اتم Si (تنها لتی که نیروی وارد بر آن مخالف صفر است) برای ترکیبات مغناطیسی کاهش غیرعادی را نشان می‌دهد که به سبب انرژی برهم‌کنش تبدیلی الکترون-های رسانی با یون مغناطیس و جایگزینی آنها حول Gd می‌باشد.

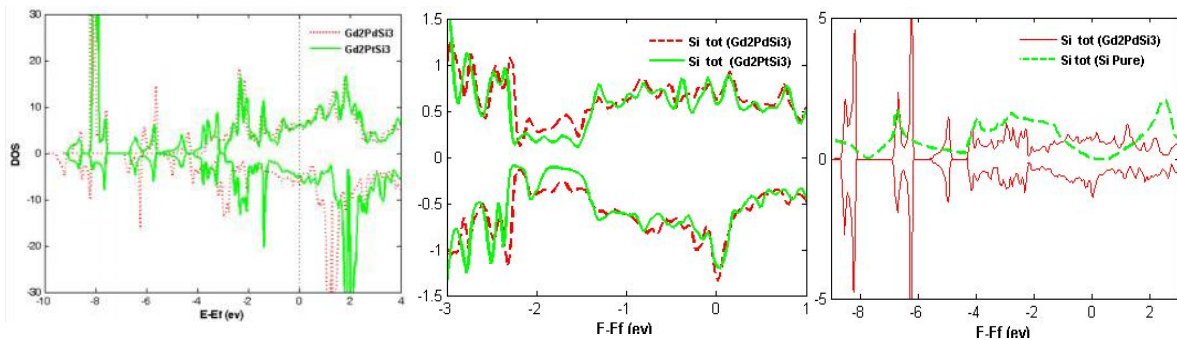
یونی و در نتیجه کاهش نیروی وارد بر Si را موجب می‌شود. شکل 3 چگالی حالت‌های الکترونی کل ترکیب Gd_2PdSi_3 و Gd خالص را با استفاده از تقریب LSDA+U نشان می‌دهد.



شکل ۳. چگالی حالت‌های الکترونی (الف) اوربیتال d نلز واسطه در ترکیبات؛ (ب) کل Gd_2PdSi_3 و Gd خالص؛ (ج) حالت‌های $Gd5d$ در ترکیب Gd_2PdSi_3 و در حالت خالص

قله‌های مشاهده شده در انرژی‌های ۸- و ۸.۳ eV- زیر تراز فرمی به ترتیب مربوط به حالت‌های 4f اتم گادولینیوم در حالت خالص و در ترکیب می‌باشد که بیانگر انرژی بستگی این اوربیتال بوده و مقدار آن با طیف XPS گزارش شده از آنها توافق دارد [2,3]. این مقدار برای Gd_2PdSi_3 با تقریب GGA (منحنی داخل شکل ۳ب) برابر ۵- eV برآورد می‌شود که تفاوت قابل ملاحظه‌ای با مقدار تجربی آن دارد و لذا تقریب GGA را برای ترکیبات با اوربیتال 4f شدیداً جایگزیده نمی‌توان به کار گرفت. بطور مشابه انرژی بستگی این حالت‌ها برای Gd_2PtSi_3 با تقریب GGA و LSDA+U به ترتیب برابر ۵- و ۸.۲ eV- برآورد شد.

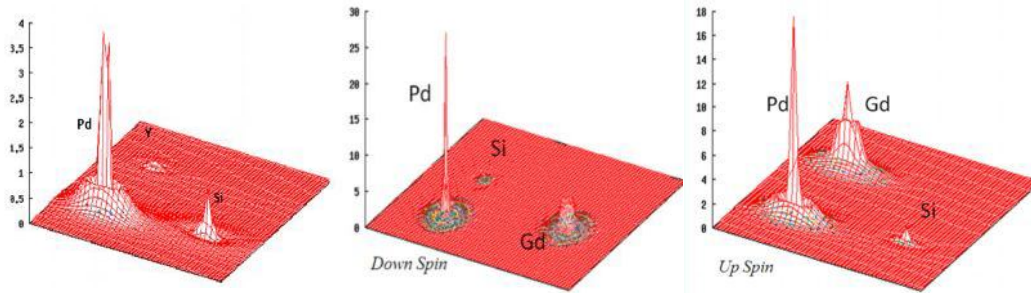
شیفت حالت‌های جایگزیده 4f به سمت انرژی‌های بستگی منفی‌تر در ترکیب نسبت به حالت خالص، بدلیل افزایش فاصله اتم‌های Gd در ترکیب نسبت به حالت خالص (3.57 \AA) کاهش فشار الکترونی وارد بر اوربیتال f بدلیل انتقال الکترون‌های d به نوار رسانش می‌باشد (شکل ۳ج). به عبارت دیگر منشأ شیفت این ترازها، انتقال بار از Gd به سمت اتم همسایه غیر مشابه می‌باشد که حاصل آن افزایش خصلت d الکترون‌های رسانش در مکان Gd خواهد بود؛ چرا که Gd پایین‌ترین الکترونگاتیوی را نسبت به سایر عناصر دارد.



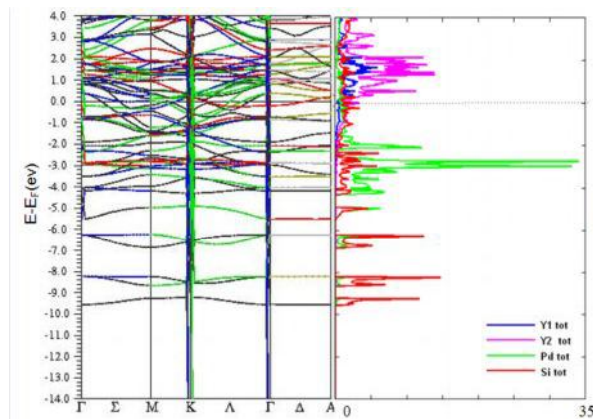
شکل ۴. (الف) DOS کل اتم Si؛ (ب) DOS کل اتم Si در ترکیبات Gd_2TSi_3 ؛ (ج) DOS کل ترکیبات Gd_2TSi_3

شکل (۴ب) چگالی حالت‌های الکترونی کل اتم Si را در ترکیبات Gd_2TSi_3 نشان می‌دهد. سهم حالت‌های اسپین سرپایین Si در تراز فرمی و سطح‌پر نمودار آفر بازه کوچکی حول E_F که متناسب با چگالی الکترون‌های اسپین پایین می‌باشد؛ در Gd_2PdSi_3 بیشتر از Gd_2PtSi_3 است. این وضعیت برای DOS کل این دو ترکیب نیز برقرار است (شکل ۴ج). بنابراین برطبق رابطه دمای کمینگی مقاومت [1]، $T_{min} \propto e^{-1/g(E_F)}$ ، که در آن $g(E_F)$ چگالی حالت‌های الکترونی در تراز فرمی می‌باشد، پیش‌بینی می‌شود که دمای کمینگی مقاومت ترکیب شامل Pd بیشتر از ترکیب شامل Pt با مشاهدات تجربی توافق دارد [5,6]. بنابراین در ترکیب Pd نسبت به Pt، قطبش اسپینی آنتی‌فرو الکترون‌های رسانش (عمدتاً حالت‌های p اتم Si) بیشتر خواهد بود و ابرالکترونی آنتی‌فرو حول یون Gd قوی‌تر و لذا گشتاور مغناطیسی Gd کاهش بیشتری خواهد داشت که منجر به کاهش بیشتر انرژی

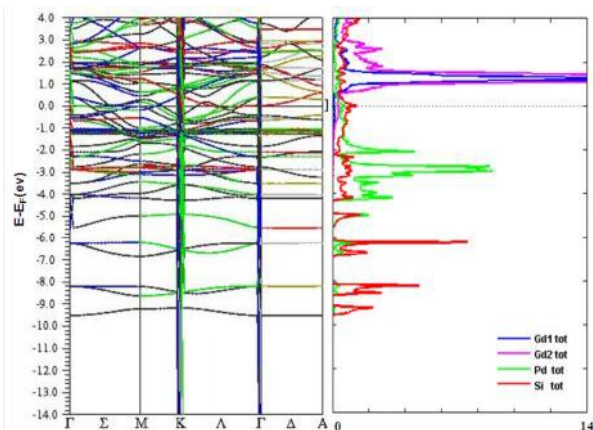
برهمکنش تبادلی میان یون های مغناطیسی همسایه و کاهش بیفتنای نظم مغناطیسی ترکیب Pd نسبت به Pt می شود (جدول ۳). این جایگزینی در منحنی چگالی الکترون های رسانش بصورت ابری از الکترون های اسپین سرپایین حول یون Gd نیز قابل مشاهده است (شکل ۵) که سبب کاهش گشتاور مغناطیسی Gd در ترکیب نسبت به حالت خالص می شود. شکل های ۶-۸ ساختار نواری و منحنی چگالی حالت های الکترونی ترکیبات Gd_2PdSi_3 و Y_2PdSi_3 را نشان می دهد که هیبریدشدگی Pd و Si را بخوبی نشان می دهد. همچنین در فاصله کمی زیر تراز فرمی ساختار نواری اسپین پایین Gd_2PdSi_3 ، نوار باریکی مشاهده می شود که در Y_2PdSi_3 مشاهده نمی شود که دلالت بر جایگزینی ابرالکترونی آنتی فرو حول Gd در اثر برهمکنش تبادلی الکترون های رسانش با یون مغناطیس دارد. رفتار دقیقاً مشابهی برای ترکیب Gd_2PtSi_3 نیز مشاهده شد که در این مقاله آورده نشده است.



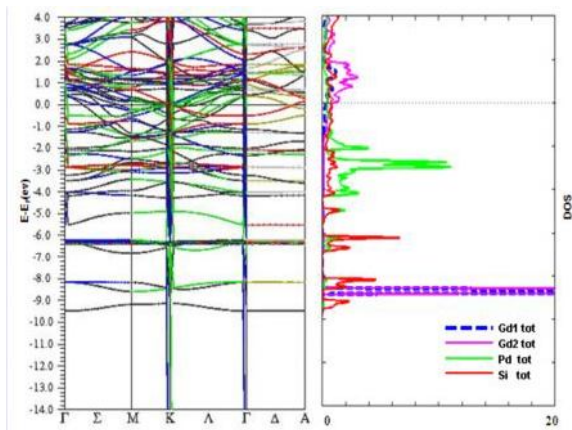
شکل ۵. منحنی چگالی الکترون های ظرفیت : الف) اسپین بالا Gd_2PdSi_3 ب) اسپین پایین Gd_2PdSi_3 ج) Y_2PdSi_3



شکل ۶. منحنی DOS ساختار نواری کل ترکیب Y_2PdSi_3



شکل ۸. منحنی DOS ساختار نواری اسپین پایین Gd_2PdSi_3



شکل ۷. منحنی DOS ساختار نواری اسپین بالا Gd_2PdSi_3

نتیجه گیری

مطالعه ساختار نواری ترکیبات همساختار R_2TSi_3 و عدم بروز تغییر فاز کریستالی در سراسر گستره دمایی اندازه گیری مقاومت الکتریکی، جایگزیدگی الکترون های رسانش اسپین سرپایین حول یون مغناطیس در اثر برهم کنش تبدالی الکترون های رسانش با یون مغناطیسی را به عنوان مهمترین عامل بروز کمینگی در مقاومت الکتریکی ترکیبات مغناطیسی پیشنهاد می کند. این جایگزیدگی سبب کاهش چگالی الکترونی در فضای بین-یونی (n)، کاهش نیروی وارد بر اتم Si، کاهش گشتاور مغناطیسی Gd و کاهش انرژی برهم کنش تبدالی غیر مستقیم یونهای مغناطیسی و شکل گیری سیستم الکترونی شدیداً همبسته (m^* و J بزرگ) می شود که حاصل آن افزایش مقاومت الکتریکی می باشد ($\rho \propto m^* / n$). به گونه ای که هر چه میزان برهم کنش تبدالی آنتی-فرومغناطیس الکترون ها با یون مغناطیس قوی تر باشد؛ گشتاور مغناطیسی یون مغناطیس کاهش بیشتری خواهد داشت و دمایی کمینگی مقاومت الکتریکی بیشتر و دمایی نظم مغناطیس کاهش بیشتری خواهد داشت. این محاسبات با نتایج تجربی ترکیبات Gd_2TSi_3 و نمودار فاز Doniach سازگاری خوبی دارد.

مرجع ها

1. S.M.M.Evans, A.K.Bhattacharjee, B.Coqblin, *Physica B* 171(1991) 293-304.
2. J. Szade, M.Neumann; *J. Phys.: Condens. Matter* 11(1999) 3887-3896
3. A.N.Chaika et al, *Phys.Rev.B* 64(2001)125121.
4. A. Yazdani, Rajaie Khorassani, *Physica B* 281&282 (2000) 178-180
5. R.Mallik et al, *Europhys.Lett.*, 41 (1998) 315-320.
6. Subham Majumdar et al, *J.M.M.M.*, 236 (2001) 99-106 .
7. P.A.Kotsanidis, J.K.Yakinthos, *J.M.M.M.* , 87 (1990) 199-204.