

پارامترهای میدان بلوری ترکیب Ho_7CoGa_8 بر پایه توابع وانیر

قاسمی درچه، زهرا^۱؛ جلالی اسدآبادی، سعید؛ ملاباشی، لایلا^۱؛ صادقی کلیشادی، الهام^۱؛

رحیمی، شهربانو^۱؛ یزدانی کچویی، مجید^۱؛ نعمت اللهی، جواد^۱

گروه فیزیک، دانشگاه اصفهان، اصفهان

چکیده

در این مقاله، پارامترهای میدان بلوری و ترازهای انرژی شکافته شده توسط آن برای یون Ho^{3+} در ترکیب Ho_7CoGa_8 با ساختار چهار وجهی، با استفاده از نظریه تابعی چگالی بر پایه محاسبه ساختار نواری، و به دنبال آن تبدیل توابع بلوخ به توابع وانیر، با گسترش هامیلتونی موضعی بر اساس عملگرهای کروی محاسبه شده‌اند. سپس، پارامترهای میدان بلوری در یک برنامه شبه هامیلتونی شبه اتمی که شامل میدان بلور، همبستگی $\xi f - \xi f$ ، جفت‌شدگی-اسپین مدار است، قرار داده می‌شوند. به این ترتیب یک هامیلتونی شبه اتمی تشکیل داده می‌شود که با حل آن ترازهای انرژی به دست می‌آیند. نتایج محاسبه شده با پیش‌بینی نظریه گروه ها در یک توافق خوب هستند.

Crystal field parameters of Ho_7CoGa_8 compound with wannier functions

Ghasemi Dorcheh, Zahra¹; Jalali Asadabadi, Saied¹; Mollabashi, Leil¹a; Sadeghi Kelishadi, Elham¹; Rahimi, Shahrbano¹; Yazdani Kachoei, Magid¹; Nematollahi, Javad¹

¹Department of Physics, Faculty of Science, University of Isfahan, Isfahan

Abstract

In this paper, the crystal field parameters and splitted energy levels of Ho^{3+} ion in Ho_7CoGa_8 compound in tetragonal structure were calculated using the density functional theory based on band structure calculation, followed by a transformation of the Bloch to the WANNIER basis and expansion of the local Hamiltonian in terms of the spherical tensor operators. The crystal field is subsequently inserted in an atomic-like program, including the crystal field, $\xi f - \xi f$ correlation, spin-orbit coupling. In this way, an atomic-like Hamiltonian is constructed and then its corresponding eigenvalues are obtained by solving the atomic-like eigenvalue equation. The calculated results are in accord with the prediction of groups theory.

PACS No. ۷۱.۱۰, ۷۱.۱۵.

مقدمه

همبسته‌ی قوی به شمار می‌روند، بسیاری از خواص این ترکیبات خاکی کمیاب، به رفتار الکترون‌های اوربیتال ξf آن‌ها بستگی دارند، لذا بررسی حالت‌های ξf این دستگاه‌های همبسته قوی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، و امکان انواع مطالعات بنیادی و کاربردهای عملی را برای ما فراهم می‌کند [۲]. ترکیب‌های R_7CoGa_8 (R) نماینده عناصر خاکی کمیاب، طیف متنوعی از خواص فیزیکی

عناصر خاکی کمیاب را می‌توان به طور طبیعی در ساختارهای بلوری بسیاری از گروه‌های مهمی از مواد، مانند کوپراتها، منگانیته‌ها یا کبالت‌ها گنجانند [۱]. لانتانیدها از سری عناصر شیمیایی فلزی هستند، که اغلب به‌عنوان عناصر خاکی کمیاب شناخته شده‌اند. ترکیب‌های لانتانیدی از جمله مهمترین دستگاه‌های بس ذره‌ای

که در آن عملگر تانسوری کروی از مرتبه k و ضرایب B_q^k پارامترهای میدان بلوری هستند. به دلیل حقیقی و هرمیتی بودن پتانسیل داریم:

$$B_q^k = (-1)^q B_{-q}^{k*} \quad (۳)$$

پارامترهای میدان بلوری، طی چند مرحله محاسبه شده‌اند: ابتدا ساختار نواری ترکیب مورد نظر را در چارچوب نظریه تابعی چگالی بر اساس امواج تخت بهبود یافته، آن گونه که در بسته محاسباتی WIEN۲k [۱۰] کد بندی شده است، با استفاده از روش مغزه‌باز (قرار دادن الکترون‌های اوربیتال f در مغزه) به دست می‌آوریم. محاسبات به صورت غیراسپین-قطبیده است. نتیجه این مرحله، به دست آوردن یک پتانسیل بلوری است. در مرحله دوم، الکترون‌های حالت f به صورت الکترون‌های ظرفیت وارد اجرا می‌شوند. در این مرحله، سایر الکترون‌ها از محاسبات خارج می‌شوند. مرحله سوم، توابع وانیر را از توابع بلوخ بدست می‌آوریم و هامیلتونی موضعی در پایه‌های توابع وانیر بدست می‌آید، که بدین منظور از بسته محاسباتی WANNIER۹۰ [۱۲] و WIEN۲WANNIER [۱۳] بهره می‌بریم. در آخر هامیلتونی موضعی بر اساس هماهنگ‌های کروی بسط داده می‌شوند، و ضرایب بسط که همان پارامترهای میدان بلور هستند، تعیین می‌شوند. پارامترهای به دست آمده در هامیلتونی شبه اتمی [۱۴] که شامل میدان بلور، همبستگی $f-f$ ، جفت شدگی اسپین-مدار است، جایگزین می‌شوند و با حل هامیلتونی، ترازهای انرژی به دست می‌آیند.

نتایج

محاسبات با تقریب شیب تعمیم یافته و استفاده از تابعی تبدالی-همبستگی PBE-GGA انجام شده‌اند. انرژی جداسازی بین حالت‌های ظرفیت و مغزه ۱۱- ریدبرگ و تعداد نقاط بهینه در منطقه اول بریلونن ۳۰۰۰ بدست آمده‌اند. پارامترهای R_{MT} و K_{MAX} در محاسبات به ترتیب ۷ و ۱۶ در نظر گرفته شده‌اند، که R_{MT} کوچکترین شعاع کره‌ی مافین‌تین و K_{MAX} اندازه بزرگترین بردار

جذاب، از جمله رفتار فرمیونی سنگین، حالت پایه کوندو، حساسیت کوانتومی، ابرسانایی ناشی از فشار و... را نشان می‌دهند [۳، ۴]. بنابراین، محاسبه پارامترهای میدان بلوری در این ترکیبات مفید به نظر می‌رسد. همچنین، محاسبه اثرات میدان الکتریکی بلوری (CEFs)، یک توضیح کیفی از ناهمسانگردی مغناطیسی بلوری در این سری ترکیبات را به ما نشان می‌دهد [۵]. ویژگی‌های این ترکیبات به طور عمده به ساختار ترازهای انرژی الکترونی یون‌های لاتانیدی آن‌ها وابسته‌اند. از این رو توجه بسیاری به حالت‌های پایه این ترکیبات شده است [۶]. دستیابی به خواص فیزیکی و شیمیایی این ترکیبات، از جمله گرمای ویژه، پذیرفتاری مغناطیسی و...، نیازمند اطلاعاتی از ترازهای انرژی و میدان بلوری آن‌ها می‌باشد [۷]. برای توصیف دستگاه‌های همبسته قوی با حالت‌های f به طور نظری با مشکلاتی مواجه هستیم. البته تا زمانی که الکترون‌های f جایگزیده باشند، می‌توان از هامیلتونی موثر برای بررسی این حالت-ها بهره برد [۸]. تعیین پارامترهای میدان بلوری (CFPs) برای بخش هامیلتونی میدان بلوری دشوار است. تعداد داده‌های تجربی معمولاً برای تعیین پارامترهای میدان بلوری کافی نیستند. بنابراین، تلاش‌های بسیاری برای ارائه‌ی مدل‌هایی به منظور تعیین نظری این پارامترها انجام شده‌اند و همچنان ادامه دارند [۹]. اخیراً، روشی با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی و براساس محاسبه‌ی ساختار نواری و استخراج توابع وانیر پیشنهاد شده است، که در آن هامیلتونی موضعی با توابع وانیر در یک سری از عملگرهای تانسور کروی توسعه داده می‌شود [۱۰]. در این مقاله، پارامترهای میدان بلوری یون Ho^{3+} و همچنین ترازهای شکافته شده توسط آن‌ها، برای ترکیب Ho_2CoGa_8 محاسبه شده‌اند.

روش انجام محاسبات

عملگر هامیلتونی مؤثر برای حالت‌های f بدین صورت است:

$$H = H_A + H_{CF} \quad (۱)$$

که در آن H_A [۱۱] هامیلتونی یون آزاد، و H_{CF} [۸] هامیلتونی میدان بلوری است. هامیلتونی میدان بلوری در زیر آورده شده است:

$$H_{CF} = \sum_{K=0}^{K_{max}} \sum_{q=-k}^k B_q^k C_q^k \quad (۲)$$

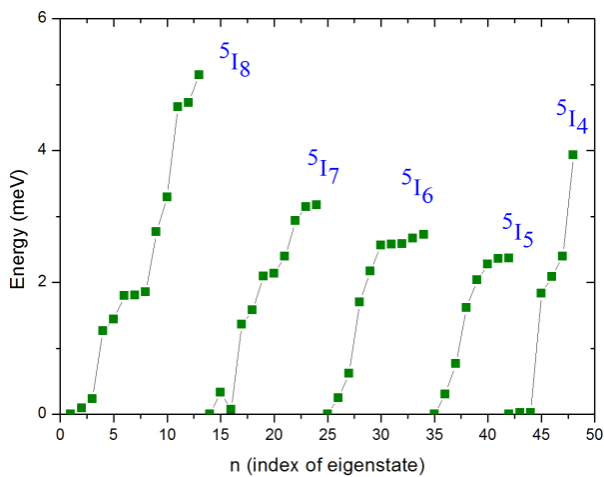
جدول ۱: پارامترهای میدان بلوری ترکیب Ho_2CoGa_8 همه پارامترها بر واحد cm^{-1} بیان شده‌اند.

پارامترهای حقیقی	-۱۰۱	-۱۰۰	۱۴۵	-۱۰۰	-۳	۶۶	-۳
q	۰	-۴	۰	۴	-۴	۰	۴
k	۲	۴	۴	۴	۶	۶	۶

با توجه به جدول ۱ برای ترکیب Ho_2CoGa_8 ملاحظه می‌کنیم:

$$\text{Re}(B_{-4}^4) = \text{Re}(B_4^4) = -100, \quad (5)$$

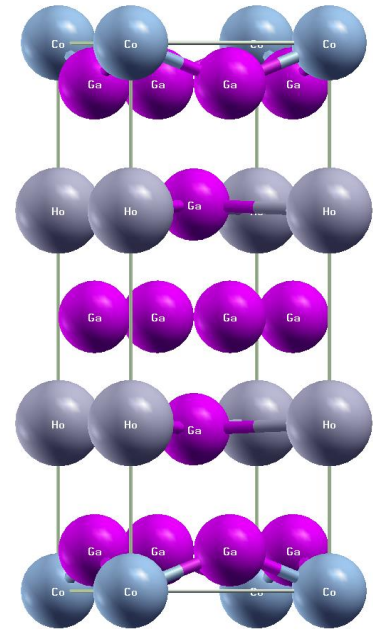
$$\text{Re}(B_{-4}^6) = \text{Re}(B_4^6) = -3, \quad (6)$$



شکل ۲: ترازهای انرژی برای یون Ho^{3+}

بنابراین، پارامترهای محاسبه شده با نظریه گروه در توافق هستند. در شکل ۲ ترازهای انرژی شکافته شده میدان بلوری یون Ho^{3+} در حالت پایه و حالت‌های برانگیخته نشان داده شده‌اند. یون Ho^{3+} دارای ده الکترون ۴f است. با توجه به زوج بودن الکترون‌ها، اندازه حرکت زاویه‌ای کل (J)، عدد صحیح و تعداد تبهگنی $(2J+1)$ فرد خواهند بود [۱۵]. بنابراین، حالت پایه و حالت‌های برانگیخته برای این یون به ترتیب 5I_8 ، 5I_7 ، 5I_6 ، 5I_5 و 5I_4 هستند. از نظریه گروه انتظار داریم که حالت پایه برای گروه تقارنی چهارگوشی به سیزده تراز، اولین حالت برانگیخته به یازده تراز، دومین حالت برانگیخته به ده تراز، سومین حالت برانگیخته به هشت تراز و چهارمین حالت برانگیخته به هفت تراز شکافته شوند

موج قطع بسط امواج تخت هستند. یاخته واحد ساختار Ho_2CoGa_8 در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: یاخته واحد ترکیب Ho_2CoGa_8

با در نظر گرفتن تقارن نقطه‌ای، تنها تعدادی از پارامترهای میدان بلوری غیرصفر می‌باشند. زیرا پتانسیل بلوری باید تحت تمام عمل‌های تقارنی گروه تقارنی نقطه‌ای ناوردا بماند [۱۵]. در ادامه پارامترهای میدان بلوری برای ترکیب Ho_2CoGa_8 بدست آمده‌اند. ترکیب Ho_2CoGa_8 دارای ساختار چهاروجهی با گروه فضایی P_4/mmm و گروه تقارن نقطه‌ای C_{4v} (چهارگوشی) می‌باشد [۱۵]. هامیلتونی میدان الکتریکی بلوری برای یک تقارن چهارگوشی به صورت زیر است:

$$H_{CF} = B_0^2 C_0^2 + B_{-4}^4 C_{-4}^4 + B_0^4 C_0^4 + B_4^4 C_4^4 + B_{-4}^6 C_{-4}^6 + B_0^6 C_0^6 + B_4^6 C_4^6, \quad (4)$$

که در آن همگی پارامترهای میدان بلوری (B_q^k) حقیقی هستند. بنابراین، هفت پارامتر مستقل داریم. پارامترهای میدان بلوری برای ترکیب Ho_2CoGa_8 در جدول ۱ ارایه شده‌اند.

- [۶] R. Mallik, and E. Sampathkumaran, "Magnetic precursor effects, electrical and magnetoresistance anomalies, and heat-capacity behavior of Gd alloys"; *Physical Review B* ۵۸, (۱۹۹۸) ۷۸-۹۱.
- [۷] A. F. Furrer, "Crystal field effects in metals and alloys"; (Springer Science & Business Media, (۲۰۱۲))
- [۸] P. Novák, and Z. Liu, "Rare Earth: New Research"; (New York: Nova Science Publishers (۲۰۱۳))
- [۹] P. Novák, K. Knížek, and J. Kuneš, "Crystal field parameters with Wannier functions: Application to rare-earth aluminates"; *Physical Review B* ۸۷, (۲۰۱۳) ۱۳۹-۲۰۵.
- [۱۰] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien Γ_k "; An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties (۲۰۰۱)
- [۱۱] W. Carnall, G. Goodman, K. Rajnak, and R. Rana, "A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 "; *The Journal of Chemical Physics* ۹۰, (۱۹۸۹) ۳۴۴۳-۳۴۵۷.
- [۱۲] A. A. Mostofi, J. R. Yates, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, and N. Marzari, "wannier ۹۰: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions"; *Computer physics communications* ۱۷۸, (۲۰۰۸) ۶۸۵-۶۹۹.
- [۱۳] J. Kuneš, R. Arita, P. Wissgott, A. Toschi, H. Ikeda, and K. Held, "Wien wannier: From linearized augmented plane waves to maximally localized Wannier functions"; *Computer Physics Communications* ۱۸۱, (۲۰۱۰) ۱۸۸۸-۱۸۹۵.
- [۱۴] S. Edvardsson, and D. Åberg, "An atomic program for energy levels of equivalent electrons: lanthanides and actinides"; *Computer physics communications* ۱۳۳, (۲۰۰۱) ۳۹۶-۴۰۶.
- [۱۵] B. G. Wybourne; "Spectroscopic properties of rare earths"; (Interscience New York). (۱۹۶۵)

[۱۵]. نتایج محاسبه شده توسط کد REcfp نشان می‌دهند که تراز پایه، به سیزده تراز، با نه تبهگنی یگانه و چهار تبهگنی دوگانه شکافته می‌شود. اولین حالت برانگیخته به یازده تراز با هفت تبهگنی یگانه و چهار تبهگنی دوگانه، حالت برانگیخته دوم به ده تراز با هفت تبهگنی یگانه و سه تبهگنی دوگانه، حالت برانگیخته سوم به هشت تراز با پنج تبهگنی یگانه و سه تبهگنی دوگانه و چهارمین حالت برانگیخته به هفت تراز با پنج تبهگنی یگانه و دو تبهگنی دوگانه شکافته می‌شوند.

نتیجه گیری

در این مقاله پارامترهای میدان بلوری و ترازهای شکافته شده توسط میدان بلوری، در چارچوب نظریه تابعی چگالی، با توسعه هامیلتونی موضعی بر حسب سری عملگرهای کروی و براساس توابع وائیر، برای ترکیب Ho_2CoGa_8 محاسبه شده‌اند، که با پیش بینی نظریه گروه‌ها در توافق‌اند. همچنین نتایج بدست آمده در این مقاله نشان می‌دهند که هامیلتونی موضعی بر اساس توابع وائیر یک راه موثر در تعیین میدان بلوری یون‌های خاکی کمیاب فراهم می‌کند. سادگی روش حاضر، آن را به یک ابزار مفید، برای محاسبه خواص نوری، مغناطیسی و ترمودینامیکی اتم خاکی کمیاب می‌سازد.

مرجع‌ها

- [۱] P. Novák, K. Knížek, M. Maryško, Z. Jiráček, and J. Kuneš, "Crystal field and magnetism of Pr^{3+} and Nd^{3+} ions in orthorhombic perovskites"; *Journal of Physics: Condensed Matter* ۲۵, ۴۴۶۰۰۱ (۲۰۱۳).
- [۲] D. A. Joshi, C. Tomy, and S. Malik, "Magnetic, transport and thermal properties of ternary indides R_2CoIn_4 (R = rare earths and Y)"; *Journal of Physics: Condensed Matter* ۱۹, (۲۰۰۷) ۱۳۶-۲۱۶.
- [۳] G. Chen, S. Ohara, M. Hedo, Y. Uwatoko, K. Saito, M. Sorai, and I. Sakamoto, "Observation of superconductivity in heavy-fermion compounds of Ce_2CoIn_8 "; *Journal of the Physical Society of Japan* ۷۱, (۲۰۰۲) ۲۸۳۶-۲۸۳۸.
- [۴] E. Bauer, H. Kaldarar, A. Prokofiev, E. Royanian, A. Amato, J. Sereni, W. Brämer-Escamilla, and I. Bonalde, "Heavy fermion superconductivity and antiferromagnetic ordering in $CePt_2Si$ without inversion symmetry"; *Journal of the Physical Society of Japan* ۷۶, ۰۵۱۰۰۹ (۲۰۰۷)
- [۵] D. A. Joshi, R. Nagalakshmi, S. Dhar, and A. Thamizhavel, "Anisotropic magnetization studies of R_2CoGa_8 single crystals (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y, and Lu)"; *Physical Review B* ۷۷, (۲۰۰۸) ۱۷۴-۴۲۰.