

خواص مغناطیسی و الکترونی منگنایت NdMnO_3 با استفاده از

تقریب‌های LSDA و LSDA+U

حسن آریانی محمدیه، محمدابراهیم قاضی*، مرتضی ایزدی فرد

دانشکده فیزیک، دانشگاه شاهرود، شاهرود، ایران

چکیده

در این مقاله با استفاده از تقریب‌های چگالی اسپین موضعی (LSDA) و چگالی اسپین موضعی به‌علاوه انرژی هابارد (LSDA+U) در چارچوب نظریه تابعی چگالی ابتدا چگالی حالت‌های کل، جزئی و همچنین گشتاور مغناطیسی اتم‌ها محاسبه و سپس با توجه به نتایج به‌دست آمده خواص الکترونی و مغناطیسی منگنایت NdMnO_3 مطالعه شده است. محاسبه انرژی حالت پایه سیستم نشان داد فاز پایدار سیستم فرومغناطیس است. همچنین این بررسی نشان داد که به‌طور کلی نتایج به‌دست آمده با استفاده از تقریب LSDA+U توافق بهتری با نتایج تجربی گزارش شده دارد. تحلیل نتایج به‌دست آمده از محاسبه چگالی حالت‌ها نشان داد که الکترون‌های اوربیتال ۳d اتم منگنز در فرآیندهای هیبریداسیون، رسانش و مغناطش نقش مؤثرتری ایفا می‌کنند.

کلیدواژگان: نظریه تابعی چگالی، منگنایت، خواص مغناطیسی، انرژی هابارد

مقدمه

شود. بیشتر مطالعات بر روی ترکیبات آلایش یافته با عناصر دو ظرفیتی خصوصاً در آلایش ۵۰٪ بوده است و مطالعات کمی روی ترکیبات بدون آلایش خصوصاً از نظر نظری انجام شده است.

مطالعه ترکیب مادر (بدون آلایش) منگنایت‌ها جهت درک خواص فیزیکی آنها، یافتن اساس فیزیکی رفتار تجربی مشاهده شده و توجیه و تفسیر نتایج تجربی ضروری می‌باشد. چند کار تئوری روی ترکیبات مادر انجام شده است که بیشتر آنها روی ترکیب LaMnO_3 بوده است. خواص مغناطیسی و الکترونی این ترکیب با استفاده از نظریه تابعی چگالی دوره‌ای هیبریدی بررسی و نتیجه این محاسبات نشان داد که حالت پایه سیستم دارای فاز پاد فرو مغناطیس است [۲]. در کار دیگر که با استفاده از پتانسیل کامل انجام شده،

پس از کشف مقاومت مغناطیسی خیلی بزرگ، مطالعه بر روی منگنایت‌ها به‌طور قابل توجهی افزایش یافت [۱]. منگنایت‌ها دارای فرمول عمومی $RE_x AE_{1-x} MnO_3$ می‌باشند که در آن نماد RE معرف یک عنصر از گروه لانتانیدهای سه ظرفیتی مانند Sm، Eu، Y، Nd، La و نماد AE معرف یک عنصر از گروه عناصر قلیایی خاکی دو ظرفیتی مانند Sr، Ba، Ca است. از این ترکیبات می‌توان در ساخت حسگرهای میدان مغناطیسی، آشکارسازهای فرسوخ استفاده نمود. ترکیب مادر NdMnO_3 یک منگنایت دارای ساختار پروسکایت است که در اثر اعوجاج اتم‌ها در ساختار بلوری آن، ساختار پروسکایتی می‌تواند به ساختار راست گوشه با گروه فضایی Imma تبدیل

*ایمیل نویسنده مسئول: Ebrahim_ghazi@yahoo.com

تجربی شبکه (ستون سوم جدول ۱) به عنوان ورودی برنامه برای ثابت‌های شبکه معرفی می‌شوند. سپس اجازه داده می‌شود تا برنامه این ثابت‌ها را حول مقادیر ورودی تغییر داده و به ازای هر حجم جدید انرژی حالت پایه بلور را محاسبه نماید. سرانجام با استفاده از داده‌های به دست آمده نمودار تغییرات انرژی حالت پایه بر حسب حجم رسم می‌شود. از روی این نمودار می‌توان حجمی که به ازای آن انرژی حالت پایه کمینه است را تعیین نمود و با استفاده از آن ثابت‌های شبکه را به دست آورد. از آنجا که ترکیب NdMnO_3 دارای ساختار راست‌گوشه است، ثابت‌های شبکه نسبت به یکدیگر (b/a) و (c/a) به شیوه‌ای مشابه بهینه‌سازی شدند. در جدول ۱ مقادیر ثابت‌های شبکه بهینه شده گزارش شده است. نتایج به دست آمده در توافق با مقادیر تجربی گزارش شده می‌باشد.

جدول ۱. ثابت‌های شبکه بهینه شده در این کار.

	این کار	تجربی [۵]
$a(\text{\AA})$	۵,۳۵۹	۵,۴۳۱
$b(\text{\AA})$	۷,۶۱۵	۷,۶۲۵
$c(\text{\AA})$	۵,۳۲۱	۵,۴۷۷

برای یافتن موقعیت‌های تعادلی اتم‌ها در سلول واحد NdMnO_3 نیروها تا مقدار 1mRy/Bohr کمینه شدند. در طی این فرآیند همگرایی بار تا مقدار 0.0001 در نظر گرفته شد. این عمل با جابه‌جایی موقعیت اتم‌ها در برنامه انجام گرفت. موقعیت‌های تعادلی محاسبه شده برای اتم‌های O_1 ، Mn ، Nd و O_2 در سلول واحد در جدول ۲ گزارش شده است. مقادیر به دست آمده توافق خوبی با نتایج تجربی گزارش شده دارد.

جفت‌شدگی فرو مغناطیسی را در صفحه ab و پادفرومغناطیسی را در جهت عمود بر این صفحات پیشگویی نموده است [۳]. از نظر تجربی، خواص مغناطیسی نمونه بس بلور ترکیب NdMnO_3 با استفاده از پراش نوترون توسط گروه وو و همکاران بررسی شده است [۴] ولی کار نظری چندانی در مورد این ترکیب گزارش نشده است. نتیجه مطالعه این گروه نشان داد در دماهای کمتر از 75K هر دو جفت‌شدگی فرومغناطیسی و پادفرومغناطیسی بین اسپین‌های اتم Mn وجود دارد.

در این کار با استفاده از کد محاسباتی Wien2k [۵] در چارچوب نظریه تابعی چگالی (DFT) و معادلات کوهن-شم [۶]، خواص الکترونی و مغناطیسی NdMnO_3 مطالعه شده است.

جزئیات محاسبات

برای محاسبه انرژی تبادل-همبستگی از تقریب‌های چگالی اسپین موضعی (LSDA) و چگالی اسپین موضعی با انرژی‌های هابارد متفاوت (LSDA+U) استفاده شده است. همچنین با در نظر گرفتن شرط عدم همپوشانی کره‌های مافین-تین، مقادیر شعاع این کره‌ها به ترتیب برای اتم‌های Nd ، Mn و O برابر با $R_{\text{MT}}=1.98\text{a.u}$ ، $R_{\text{MT}}=1.5\text{a.u}$ و $R_{\text{MT}}=2.3\text{a.u}$ در نظر گرفته شد. در این کار، انرژی جداسازی برابر با 7.0Ry - انتخاب گردید و محاسبات تا همگرایی انرژی برابر 0.0001meV انجام شدند. برای انتخاب انرژی جداسازی مناسب، محاسبات بار کل و بار کل درون کره‌ها انجام می‌شود و بر این اساس که به ازای چه مقدار انرژی جداسازی و کدام الکترون‌ها نشت بار به خارج از کره وجود ندارد انرژی جداسازی انتخاب می‌گردد. برای انجام محاسبات بهینه‌سازی حجم سلول به روش زیر انجام گرفت. برای اینکار ابتدا ثابت‌های

جدول ۲. موقعیت اتم‌ها در سلول واحد.

	محاسبات	تجربی [۵]
Nd	(۰,۰, ۰,۲۵, ۰,۱۵۵۱۸)	(۰,۰, ۰,۲۵, ۰,۱۶)
Mn	(۰,۵۰, ۰,۰۰۰۰, ۰,۰۰۰۰)	(۰,۵۰, ۰,۰۰۰۰, ۰,۰۰۰۰)
O ₁	(۰,۰, ۰,۲۵, ۰,۵۹۷۳۹)	(۰,۰, ۰,۲۵, ۰,۵۵۳۴)
O ₂	(۰,۰, ۰,۰۵۴۹۱۵, ۰,۲۵)	(۰,۰, ۰,۰۲۶۸, ۲۵)

پس از تعیین ثابت‌های شبکه و موقعیت اتم‌ها، طول پیوندها نیز که برای محاسبه شعاع کره‌های مافین-تین حائز اهمیت است، محاسبه گردید. نتایج این محاسبات در جدول ۳ گزارش شده است.

جدول ۳. طول‌های پیوندهای Mn-O₁ و Mn-O₂ و زاویه‌های پیوندی Mn-O₁-Mn و Mn-O₂-Mn.

	Mn-O ₁ (Å)	Mn-O ₂ (Å)	Mn-O ₁ - Mn θ (deg)	Mn-O ₂ - Mn θ (deg)
محاسبات	۱,۹۷۳۱	۱,۹۳۳۹	۱۴۹,۵۴۴	۱۵۵,۰۲۳
تجربی [۶]	۱,۹۵۱	۱,۹۰۵	۱۴۹	۱۵۳

به دلیل جابه‌جایی اتم‌ها در ساختار پروسکایت و تبدیل این ساختار به ساختار اورتورومبیک، زوایای پیوندی Mn-O-Mn از ۱۸۰ درجه کمتر شده است. نتایج به‌دست آمده برای طول پیوند و زاویه پیوندها با مقادیر تجربی گزارش شده توافق بسیار خوبی دارد. پارامتر انرژی هابارد (U)، گزارش شده برای اتم‌های منگنز و نئودیمیوم در ترکیب NdMnO₃ آلانید با استرانسیم (Sr) به ترتیب مقادیر ۷,۰ eV و ۱۰,۰ eV و مقادیر پارامتر تبدیلی (J) برای منگنز و نئودیمیوم به ترتیب ۰,۷ eV و ۰,۸۸ eV می‌باشد [۷]. با توجه به مقدار گزارش شده

برای پارامتر هابارد در ترکیب آلانید با استرانسیم (Sr)، در این کار، محاسبات به‌ازای چند مقدار مختلف U حول مقدار گزارش شده فوق انجام گرفت. در اجرای برنامه از پارامتر انرژی مؤثر که به شکل $U_{\text{eff}} = U - J$ تعریف می‌شود، استفاده گردید که مقادیر آن در جدول ۴ گزارش شده است. در چرخه خود سازگار انجام شده میزان دقت در همگرایی انرژی از مرتبه ۱۰^{-۵} eV انتخاب گردید. همگرایی انرژی در اتم منگنز روی اوربیتال d و در اتم نئودیمیوم روی اوربیتال f اعمال می‌شود.

جدول ۴. مقادیر انرژی مؤثر U_{eff}، استفاده شده در این کار.

Mn(Ry)	۰,۳۹۰	۰,۳۹۰	۰,۴۶۳	۰,۵۳۶	۰,۵۳۶
Nd (Ry)	۰,۵۹۷	۰,۶۷۰	۰,۶۷۰	۰,۶۷۰	۰,۷۴۳

محاسبه انرژی پایه سیستم

پس از بهینه کردن ساختار NdMnO₃ برای یافتن فاز مغناطیسی سیستم در حالت پایه، آرایش‌های مختلفی را می‌توان برای جهت اسپین اتم‌ها در نظر گرفت که این مسئله در شکل ۱ نشان داده شده است. برای هر یک از این حالت‌های مغناطیسی انرژی سیستم در حالت پایه محاسبه گردید. نتایج این محاسبات برای هر دو تقریب LSDA و LSDA+U در جدول‌های ۵ و ۶ گزارش شده است. مقایسه مقادیر انرژی به‌دست آمده نشان می‌دهد که در هر دو تقریب، فاز حالت پایه سیستم فاز فرومغناطیس می‌باشد که با نتایج مطالعات تجربی در توافق است [۸]. بررسی مقادیر انرژی نشان می‌دهد انرژی حالت‌های پادفرومغناطیس ۲ و ۱ تقریباً یکسان ولی از انرژی حالت پادفرومغناطیس ۳ کمتر است، بنابراین از این به بعد منظور از فاز پادفرو مغناطیس

آرایش مغناطیسی نشان داده شده در شکل ۱-ج می باشد.

جدول ۵. انرژی سیستم در حالت های مغناطیسی متفاوت (برحسب Ry) در تقریب LSDA

پارامغناطیس	فرومغناطیس	پادفرومغناطیس ۱	پادفرومغناطیس ۲	پادفرومغناطیس ۳
-۸۸۰۳۲,۹۵۱۳۰	-۸۸۰۳۵,۲۷۱۶۵	-۸۸۰۳۵,۲۶۱۴۵	-۸۸۰۳۵,۲۶۱۶۵	-۸۸۰۳۴,۹۴۳۲۵

جدول ۶. انرژی سیستم در حالت های مغناطیسی متفاوت و انرژی های مؤثر مختلف (برحسب Ry) در تقریب LSDA+U

$U_{\text{eff}}\text{Mn}$	$U_{\text{eff}}\text{Nd}$	پارامغناطیس	فرومغناطیس	پادفرومغناطیس ۱	پادفرومغناطیس ۲	پادفرومغناطیس ۳
۰,۳۹۰	۰,۵۹۷	-۸۸۰۳۲,۰۸۹۳۵	-۸۸۰۳۴,۰۲۰۹۵	-۸۸۰۳۳,۹۷۳۳۰	-۸۸۰۳۳,۹۶۷۷۰	-۸۸۰۳۳,۴۸۱۸۵
۰,۳۹۰	۰,۶۷۰	-۸۸۰۳۲,۹۵۱۳۰	-۸۸۰۳۳,۹۹۶۲۵	-۸۸۰۳۳,۹۸۲۴۵	-۸۸۰۳۳,۹۴۹۲۵	-۸۸۰۳۳,۲۸۶۰۵
۰,۴۶۳	۰,۶۷۰	-۸۸۰۳۱,۷۴۰۷۰	-۸۸۰۳۳,۸۴۸۳۰	-۸۸۰۳۳,۷۷۹۷۰	-۸۸۰۳۳,۸۵۶۶۰	-۸۸۰۳۳,۴۷۴۸۰
۰,۵۳۶	۰,۶۷۰	-۸۸۰۳۱,۲۵۰۱۵	-۸۸۰۳۳,۷۰۳۸۵	-۸۸۰۳۳,۶۵۶۸۰	-۸۸۰۳۳,۶۴۵۳۰	-۸۸۰۳۲,۶۴۱۸۰
۰,۵۳۶	۰,۷۴۳	-۸۸۰۳۲,۰۵۹۷۵	-۸۸۰۳۳,۶۸۱۵۵	-۸۸۰۳۳,۶۳۶۰۵	-۸۸۰۳۳,۶۳۶۵۵	-۸۸۰۳۳,۱۰۶۴۰

در جدول ۸ گزارش شده است. مقایسه مقادیر به دست آمده نشان می دهد که گشتاور مغناطیسی اتم منگنز در تقریب LSDA+U بزرگتر از مقادیر به دست آمده با استفاده از تقریب LSDA می باشد. مقادیر متفاوتی برای گشتاور مغناطیسی کل هر اتم منگنز در بلور NdMnO_3 گزارش شده است. گروه بالاگرو و همکاران گشتاور مغناطیسی کل اتم منگنز در منگنایت NdMnO_3 را برابر $۳,۷۴\mu_B$ گزارش کرده اند [۹] که اختلاف مقادیر محاسبه شده (فاز فرومغناطیسی جدول ۸) با این مقدار گزارش شده در بازه ۱ الی ۲

تعداد الکترون های جفت نشده اتم Mn در بلور NdMnO_3 ، در تراز d برابر با چهار الکترون است. این چهار الکترون برای اتم منگنز گشتاور مغناطیسی اسپینی در حدود $۴\mu_B$ (برای هر الکترون) ایجاد می کنند. اما در بلور به دلیل آثاری نظیر همپوشانی نوارهای انرژی، این مقادیر می توانند تغییر کنند. در این مطالعه گشتاور مغناطیسی یونهای Nd و Mn در ترکیب NdMnO_3 برای دو فاز فرومغناطیس و پادفرومغناطیس محاسبه شدند که نتایج حاصل آن برای تقریب LSDA در جدول ۷ و برای تقریب LSDA+U

جدول ۷. گشتاورهای مغناطیسی به‌ازای هر اتم در ترکیب

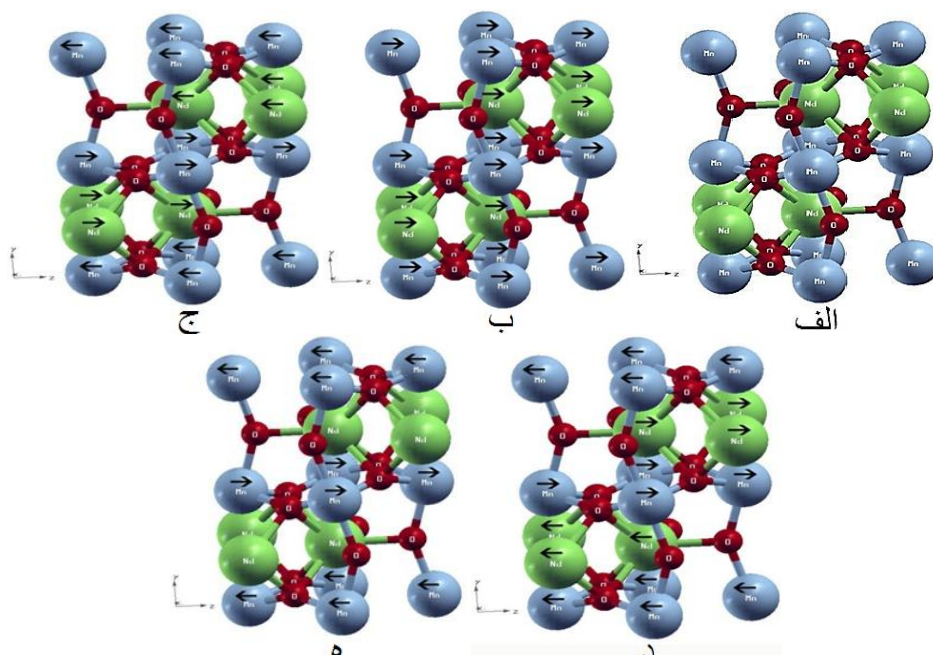
NdMnO_3 (برحسب μ_B)، در تقریب LSDA.

	Mn	Nd
فرو مغناطیس	۳,۱۴۱۷	۳,۰۵۸۱
پاد فرومغناطیس	۲,۸۸۰۰	۳,۰۱۰۷

درصد می‌باشد. مقایسه مقادیر به‌دست آمده با استفاده از هر دو تقریب اشاره شده نشان می‌دهد که برای فاز فرو مغناطیس گشتاور مغناطیسی منگنز در تقریب LSDA+U با انرژی‌های مؤثر 0.390 Ry (برای اتم منگنز) 0.670 Ry (برای اتم نئودیمیم)، و برای فاز پادفرومغناطیس انرژی‌های مؤثر 0.536 Ry (برای اتم منگنز) و 0.670 Ry (برای اتم نئودیمیم) توافق بسیار خوبی با گزارش ارائه شده توسط گروه بالاگرو دارد.

جدول ۸. گشتاورهای مغناطیسی به‌ازای هر اتم در ترکیب NdMnO_3 (برحسب μ_B)، در تقریب LSDA+U و با انرژی‌های مؤثر متفاوت.

	فاز	Mn	Nd
$U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$	فرو مغناطیس	۳,۷۳۶۸	۲,۹۸۰۹
$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry}$	پاد فرومغناطیس	۳,۶۷۸۹	۲,۹۷۰۶
$U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry}$	فرو مغناطیس	۳,۷۳۸۶	۲,۹۸۲۷
$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$	پاد فرومغناطیس	۳,۶۸۲۰	۲,۹۶۹۱
$U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.463 \text{ Ry}$	فرو مغناطیس	۳,۷۸۷۷	۲,۹۸۴۹
$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$	پاد فرومغناطیس	۳,۷۱۸۲	۲,۹۶۷۱
$U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$	فرو مغناطیس	۳,۸۴۱۸	۲,۹۸۴۰
$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.670 \text{ Ry}$	پاد فرومغناطیس	۳,۷۵۰۹	۲,۹۷۲۴
$U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$	فرو مغناطیس	۳,۸۴۲۰	۲,۹۸۶۱
$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.743 \text{ Ry}$	پاد فرومغناطیس	۳,۷۶۶۶	۲,۹۶۸۲



شکل ۱. حالت‌های مغناطیسی ماده (الف) پارامغناطیس (ب) فرومغناطیس (ج) پاد فرومغناطیس ۱ (A type) (د) پاد فرومغناطیس ۲ (A type) با جهت اسپین متفاوت برای اتم‌های Nd) و (ه) پاد فرومغناطیس ۳ (A type) بدون جهت اسپین برای اتم‌های Nd).

محاسبه چگالی حالت‌ها

در ادامه نتایج حاصل از محاسبه چگالی حالت‌های کلی و جزئی NdMnO_3 تحت تأثیر انرژی هابارد برای فازهای پادفرومغناطیس و فرومغناطیس با استفاده از تقریب‌های LSDA و LSDA+U با انرژی‌های مؤثر متفاوت بررسی شده‌اند.

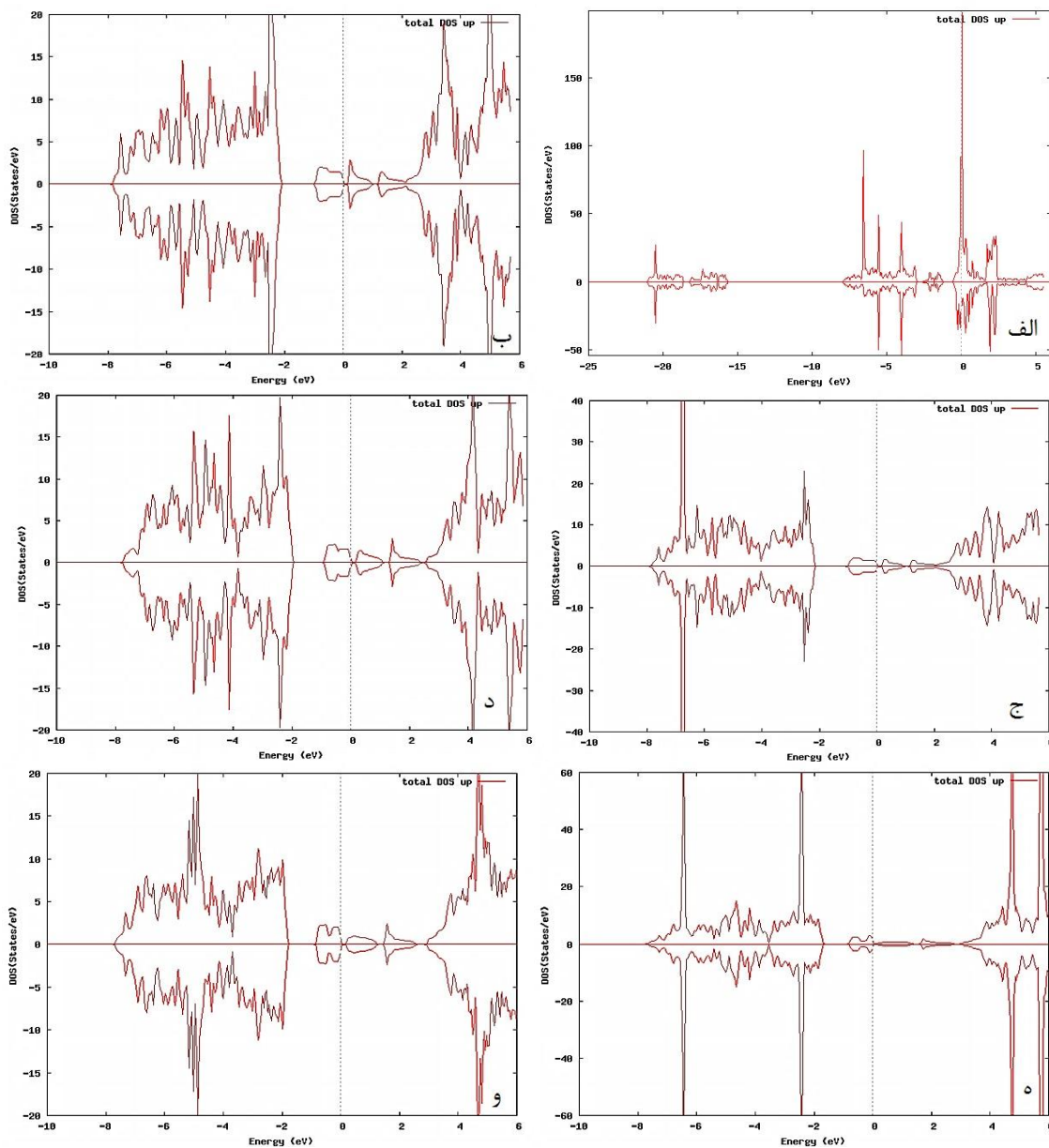
فاز پادفرومغناطیس

نمودارهای چگالی حالت‌های الکترونی کل محاسبه شده در شکل‌های ۲-الف تا ۲-و نشان داده شده است. بررسی نتایج نشان می‌دهد که حالت‌های با اسپین بالا و پایین کاملاً متقارن هستند که نشانگر خاصیت پادفرومغناطیس NdMnO_3 است. بررسی چگالی حالت‌ها در شکل ۲-الف که با تقریب LSDA محاسبه شده است نشان می‌دهد که در انرژی فرمی چگالی حالت‌ها غیر صفر است، که این می‌تواند نشان دهنده خاصیت فلزی این ترکیب باشد. از سوی دیگر بررسی چگالی حالت‌ها در شکل‌های ۲-ب تا ۲-و که با تقریب

LSDA+U محاسبه شده است، نشان می‌دهد که در انرژی فرمی چگالی حالت‌ها صفر است که این مسئله می‌تواند نشانگر خاصیت غیرفلزی NdMnO_3 باشد که با گزارشات تجربی ارائه شده در توافق است [۸]. چگالی حالت‌های جزئی مربوط به سهم اتم‌های منگنز و نئودیمیوم NdMnO_3 که با تقریب‌های LSDA و LSDA+U با انرژی‌های مؤثر $U_{\text{eff}}(\text{Mn})=0.536\text{Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd})=0.770\text{Ry}$ محاسبه شده‌اند در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. لازم به ذکر است که نتایج محاسبات مربوط به Sr و O که تأثیری هم در خواص مغناطیسی ندارند، به علت کمبود فضا ذکر نشده است. نتایج نشان می‌دهند که چگالی حالت‌های جزئی مربوط به اسپین‌های بالا و پایین در اتم‌های منگنز متقارن نمی‌باشند. بررسی این نتایج نشان می‌دهد که چگالی حالت‌های جزئی مربوط به اسپین‌های بالا و پایین در اتم‌های منگنز متقارن نمی‌باشند. بنابراین، این اتم‌ها در بلور مورد نظر خاصیت مغناطیسی از خود نشان

بیشتر است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که سهم الکترون‌های مربوط به این اتم در پیدایش بعضی از خواص فیزیکی NdMnO_3 مانند رسانش الکتریکی و خاصیت مغناطیسی بیشتر است.

می‌دهند. همچنین بررسی چگالی حالت‌های الکترونی محاسبه شده برای اتم منگنز با استفاده از تقریب LSDA+U نشان می‌دهد که در انرژی فرمی چگالی حالت‌های مربوط به این اتم نسبت به اتم‌های دیگر

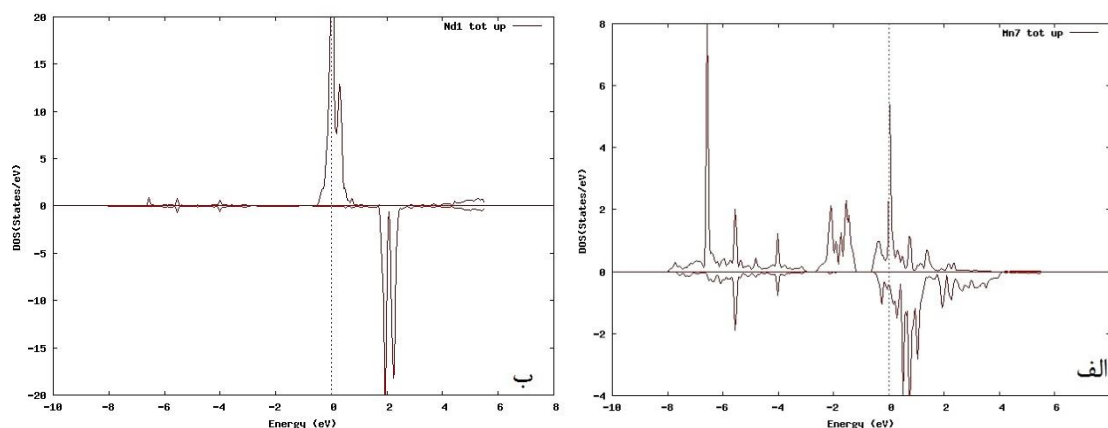


شکل ۲. چگالی حالت‌های کلی محاسبه شده: (الف) در تقریب LSDA و در تقریب LSDA+U با:

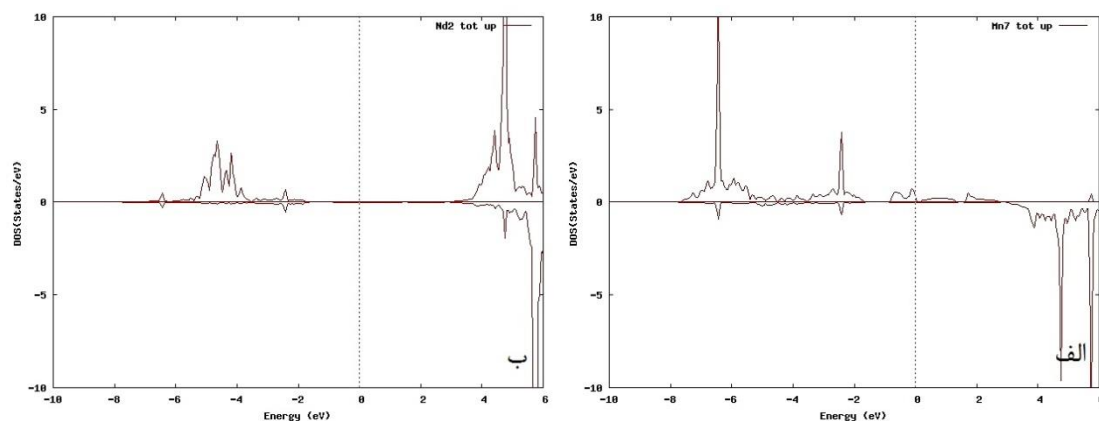
(ب) $U_{\text{eff}}(\text{Nd})=0.597\text{Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn})=0.390\text{Ry}$ (ج) $U_{\text{eff}}(\text{Nd})=0.70\text{Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn})=0.390\text{Ry}$

(د) $U_{\text{eff}}(\text{Nd})=0.70\text{Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn})=0.473\text{Ry}$ (ه) $U_{\text{eff}}(\text{Nd})=0.70\text{Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn})=0.536\text{Ry}$

(و) $U_{\text{eff}}(\text{Nd})=0.743\text{Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn})=0.536\text{Ry}$



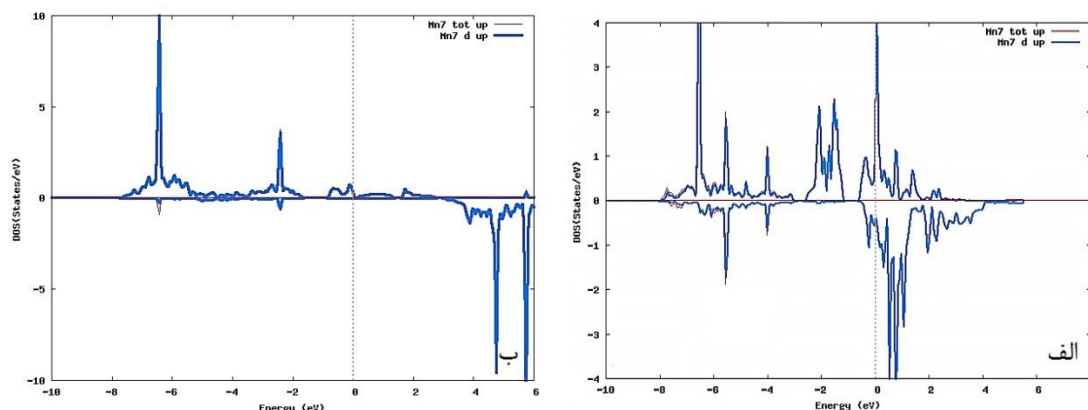
شکل ۳. چگالی حالت‌های کل اتم‌های الف: Mn، ب: Nd، محاسبه شده در تقریب LSDA.



شکل ۴. چگالی حالت‌های کل اتم‌های الف: Mn، ب: Nd، در تقریب LSDA+U با $U_{\text{eff}}(\text{Nd})=0.67 \text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Mn})=0.536 \text{ Ry}$.

همان‌طور که در شکل‌های ۳-ب و ۴-ب دیده می‌شود چگالی حالت‌های اسپین بالا و پایین در اتم‌های نئودیمیوم متقارن نبوده و بنابراین این اتم‌ها نیز در بلور خاصیت مغناطیسی از خود نشان می‌دهند. نمودار چگالی حالت‌های چگالی محاسبه شده برای اتم‌های نئودیمیوم در تقریب LSDA در انرژی فرمی غیر صفر است، در حالی که دیده می‌شود با اعمال انرژی در تقریب LSDA+U نشان داده شده است.

چگالی حالت‌های اسپین بالا و پایین در اتم‌های نئودیمیوم متقارن نبوده و بنابراین این اتم‌ها نیز در بلور خاصیت مغناطیسی از خود نشان می‌دهند. نمودار چگالی حالت‌های اسپین بالا و پایین در اتم‌های نئودیمیوم در تقریب LSDA در انرژی فرمی غیر صفر است، در حالی که دیده می‌شود با اعمال انرژی در تقریب LSDA+U نشان داده شده است.



شکل ۵. چگالی حالت‌های کل اتم منگنز و اوربیتال d آن: الف: در تقریب LSDA+U، $U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry}$ و ب: در تقریب LSDA، $U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.76 \text{ Ry}$

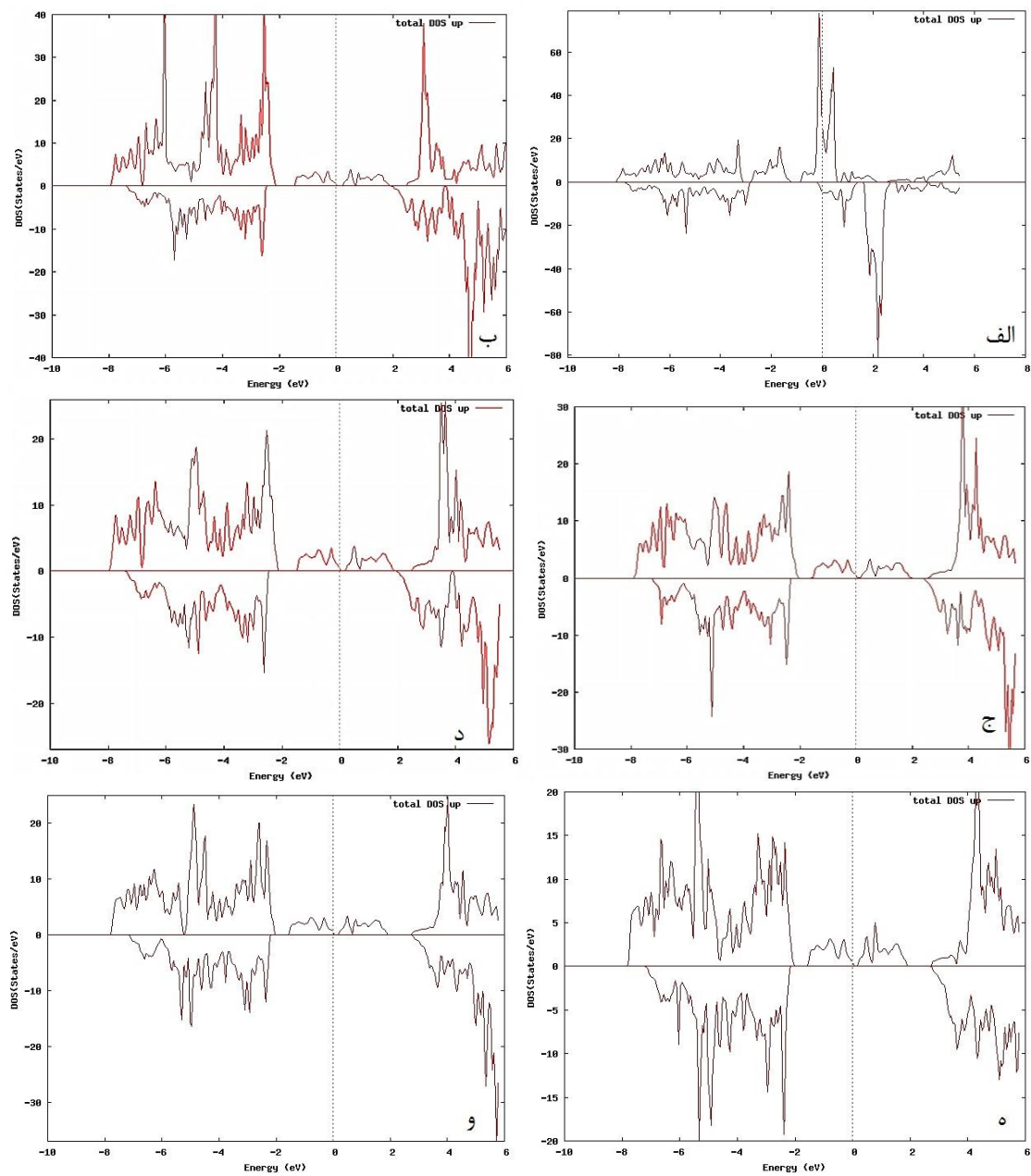
های مؤثر متفاوت در شکل ۶ نشان داده شده است. بررسی این نتایج نشان می‌دهد که چگالی حالت‌های مربوط به اسپین بالا و پایین متقارن نبوده و در نتیجه این ترکیب خاصیت فرومغناطیسی دارد. محاسبه چگالی حالت‌ها با استفاده از تقریب LSDA (شکل ۶-الف) نشان می‌دهد که در انرژی فرمی چگالی حالت‌های کل غیر صفر است که این می‌تواند نشانگر خاصیت فلزی این ترکیب نیز باشد. از سوی دیگر چگالی حالت‌های محاسبه شده با تقریب LSDA+U (شکل‌های ۶-ب تا ۶-و) نشان می‌دهند که چگالی حالت‌ها در انرژی فرمی صفر است، یعنی منگنایت NdMnO_3 خاصیت غیرفلزی دارد که این با گزارشات تجربی در توافق است. چگالی حالت‌های کل محاسبه شده با تقریب LSDA با محاسبات تئوری دیگران بدون اعمال انرژی قابل مقایسه است [۱۱].

چگالی حالت‌های جزئی مربوط به اتم‌های مختلف بلور NdMnO_3 محاسبه شده با تقریب‌های LSDA و LSDA+U در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده‌اند.

بررسی چگالی حالت‌ها نشان می‌دهد که سهم اوربیتال d اتم منگنز در چگالی حالت‌ها در مقایسه با سهم سایر اوربیتال‌ها بیشتر بوده و این اوربیتال در تقریب LSDA+U (شکل ۵-ب) نزدیک‌ترین اوربیتال به انرژی فرمی است. مقایسه چگالی حالت‌های مربوط به اسپین‌های بالا و پایین نشانگر عدم تقارن چگالی حالت‌های مربوطه بوده و در نتیجه می‌توانیم بگوئیم که خاصیت مغناطیسی اتم منگنز در منگنایت NdMnO_3 از الکترون‌های اوربیتال $3d$ آن ناشی می‌شود. گستردگی فضایی اوربیتال‌های $3d$ اتم منگنز نشانگر هیبریداسیون قوی بین این اوربیتال و اوربیتال $2p$ اتم اکسیژن می‌باشد. چگالی حالت‌های محاسبه شده برای اوربیتال $3d$ اتم منگنز با استفاده از تقریب LSDA+U با گزارش‌های ارائه شده توسط گروه‌های تحقیقاتی دیگر که از تقریب GGA+U استفاده کرده‌اند در توافق می‌باشد [۱۰].

فاز فرومغناطیس

نمودارهای چگالی حالت‌های الکترونی کل محاسبه شده برای ترکیب NdMnO_3 در فاز فرومغناطیس با استفاده از تقریب‌های LSDA و LSDA+U با انرژی

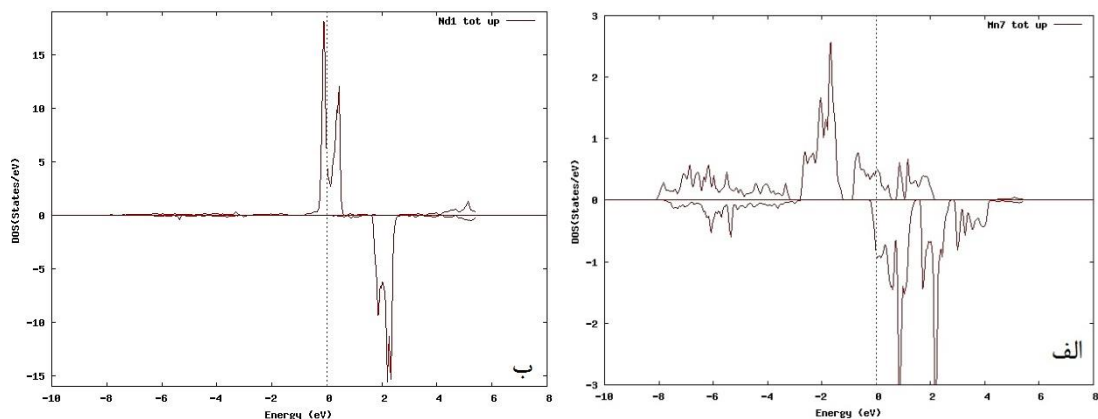


شکل ۶. چگالی حالت‌های کلی محاسبه شده: (الف) در تقریب LSDA، ب: در تقریب LSDA+U با:

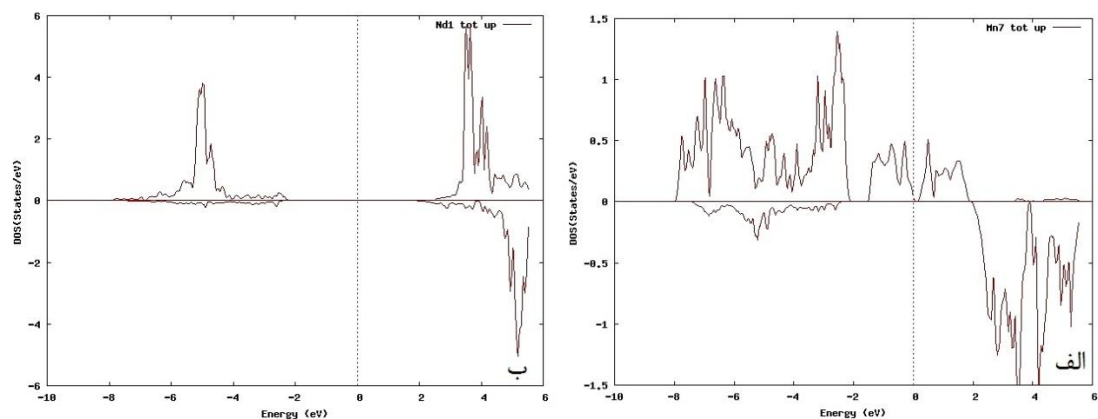
$$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.770 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry} \text{ (ج) } U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.597 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.390 \text{ Ry} \text{ (ب)}$$

$$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.770 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry} \text{ (د) } U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.770 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.473 \text{ Ry} \text{ (س)}$$

$$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.743 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.536 \text{ Ry} \text{ (و)}$$



شکل ۷. چگالی حالت‌های کل اتم‌های: الف: Mn، ب: Nd، محاسبه شده در تقریب LSDA.



شکل ۸. چگالی حالت‌های کل اتم‌های الف: Mn، ب: Nd، در تقریب LSDA+U

$$U_{\text{eff}}(\text{Nd}) = 0.7 \text{ Ry} \text{ و } U_{\text{eff}}(\text{Mn}) = 0.39 \text{ Ry}$$

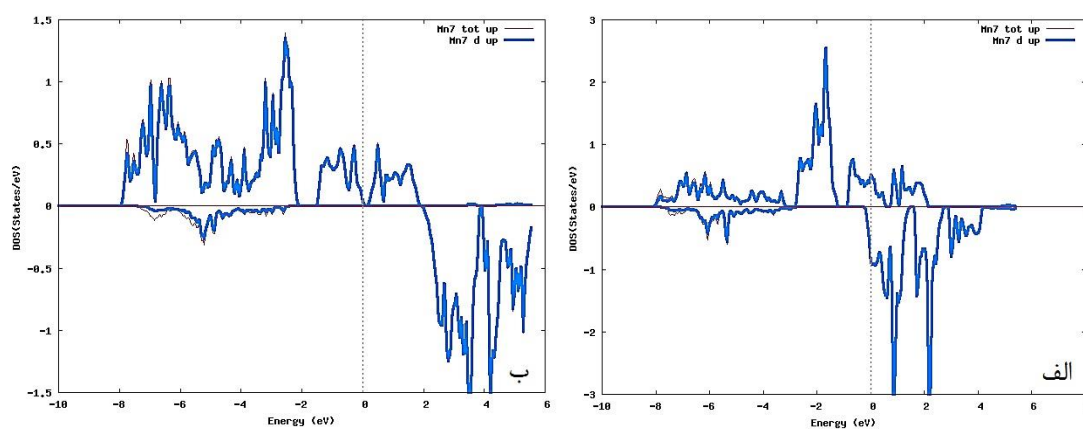
متفاوت تغییرات چگالی حالات اتم منگنز کوچک است. این موضوع می‌تواند نشان دهنده این واقعیت باشد که الکترون‌های اتم منگنز در نزدیکی سطح فرمی کاملاً جایگزیده نیستند. همان‌گونه که در شکل ۸-ب دیده می‌شود چگالی حالات‌های مربوط به اسپین بالا و پایین در اتم‌های نئودیمیوم نیز مقارن نمی‌باشند، بنابراین این اتم‌ها نیز ممکن است در خاصیت مغناطیسی سیستم نقش داشته باشند. منحنی چگالی حالات برای اتم‌های نئودیمیوم که با استفاده از تقریب LSDA محاسبه شده است انرژی فرمی را در مقدار غیر صفر قطع می‌کند، لیکن با اعمال انرژی در تقریب

بررسی شکل ۷ نشان می‌دهد که چگالی حالت الکترون‌های لایه خارجی اتم منگنز با اسپین پایین (محور منفی y) و نئودیمیوم با اسپین بالا (محور مثبت y) نزدیک سطح فرمی قرار دارند. چگالی حالات‌های الکترونی اتم منگنز محاسبه شده با استفاده از تقریب LSDA+U نشان دهنده بیشترین چگالی حالت در نزدیکی تراز فرمی نسبت به دیگر اتم‌ها در بلور است. بنابراین، همان‌گونه که قبلاً نیز اشاره گردید، الکترون‌های این اتم در بعضی از خواص این ترکیب، مانند رسانش الکتریکی و خاصیت مغناطیسی، نقش اساسی دارند. این بررسی نشان می‌دهد که با اعمال انرژی‌های

تقریب LSDA+U نزدیک‌ترین اوربیتال به سطح فرمی است. به دلیل گستردگی فضایی زیاد اوربیتال های $3d$ منگنز در ناحیه گسترش اوربیتال های اتم اکسیژن، یک هیبریداسیون قوی بین اوربیتال های $Mn-3d$ و $O-2p$ وجود دارد. این بدان معنی است که حالات گسترده اتمهای منگنز می توانند منجر به ایجاد پیوندهای قوی شوند. همانگونه که اشاره گردید چگالی حالت های محاسبه شده اوربیتال $3d$ اتم منگنز در تقریب LSDA+U با نتایج حاصل از مطالعات تئوری انجام شده با استفاده از تقریب GGA+U در توافق است [۱۰].

LSDA+U چگالی حالات مربوط به این اتم از انرژی فرمی فاصله می گیرد که این می تواند نشانگر آن باشد که الکترون های نئودیمیوم کاملاً جایگزیده اند. در مورد اتم های اکسیژن ملاحظه می گردد که چگالی حالت های این اتم ها عمدتاً دور از انرژی فرمی می باشند، اگرچه در نزدیکی انرژی فرمی صفر نیستند که این مسئله می تواند باعث هم پوشانی با الکترون های d اتم منگنز گردد.

در شکل ۹ نمودار چگالی حالت های الکترونی کل برای اتم منگنز و اوربیتال d آن، که با استفاده از هر دو تقریب LSDA و LSDA+U محاسبه شده اند، نشان داده شده است. بررسی این نتایج نشان می دهد که بیشترین سهم در چگالی حالات اتم منگنز در نزدیکی سطح فرمی مربوط به اوربیتال d اتم منگنز است. این اوربیتال در



شکل ۹. چگالی حالت کل اتم منگنز و اوربیتال d آن در

(الف): تقریب LSDA (ب): تقریب LSDA+U با $U_{\text{eff}}(\text{Mn})=0.390\text{ Ry}$ و $U_{\text{eff}}(\text{Nd})=0.710\text{ Ry}$.

بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی جهت های مختلف اسپینی اتم ها نشان دادند که فاز پایدار سیستم فرومغناطیس است. گشتاور مغناطیسی محاسبه شده با تقریب های LSDA و LSDA+U در دو فاز فرومغناطیس و پادفرومغناطیس نشان داد که نتایج به دست آمده با استفاده از تقریب LSDA+U با تجربه سازگاری بیشتری دارد و

نتیجه گیری

در این مطالعه خواص الکترونی و مغناطیسی منگنایت NdMnO_3 با استفاده از تقریب های LSDA و LSDA+U با انرژی های هابارد متفاوت و در فاز های مختلف مغناطیسی با استفاده از نظریه تابعی چگالی مورد

$\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ distortion of the provskite, *Solid State Commun* 99 (1996) 173.

[8] T. Mori, N. Kamegashira, K. Aoki, T. Shishido, T. Fukuda, Crystal growth and crystal structures of the LnMnO_3 perovskite, *Materials Letters* 54 (2002) 238.

[9] T. Fujiwara, M. Korotin, Spin and orbital ordering of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ from LSDA+U calculations, *Physical Review B* 59 (1999) 15.

[10] R. Kajimoto, H. Yoshizawa, H. Kawano, H. Kuwahara, Y. Tokura, K. Ohoyama, M. Ohashi, Hole-concentration-induced transformation of the magnetic and orbital structures in $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Physical Review* 60 (1999) 9506.

[11] A.M. Balagurov, S.N. Bushmeleva, Magnetic structure of NdMnO_3 consistently doped with Sr and Ru, *Physical Review B* 70 (2004) 014427.

[12] E. Pusceddu; Structure and magnetic properties in half-doped manganites $\text{Ln}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (Ln=La, Pr, Nd, Lu). A systematic study by neutron scattering and ab-initio calculations, Ph.D. thesis, University of Grenoble (2011).

[13] G.R. Santi, Ab-initio calculations of electronic structure and properties of some perovskite oxides: high-Tc superconductors and magnetic materials, Ph.D. thesis, University of Geneva (1998).

مقدار گشتاور مغناطیسی اتم منگنز به‌طور محسوسی به مقدار انرژی هابارد وابسته است. بررسی چگالی حالت‌های محاسبه شده برای NdMnO_3 در هر دو فاز فرومغناطیس و پادفرومغناطیس با تقریب LSDA نشان داد که این ترکیب خاصیت فلزی و با تقریب LSDA+U خاصیت غیرفلزی دارد. مقایسه نتایج به‌دست آمده با گزارش‌های تجربی نشان می‌دهد که این ترکیب خاصیت غیرفلزی دارد. لذا محاسبات انجام شده با تقریب LSDA+U سازگاری بهتری با نتایج تجربی دارد. بنابراین برای ترکیب‌های همبسته قوی استفاده از تقریب LSDA جواب‌های قابل قبولی ارائه نمی‌دهد.

مراجع

[1] J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molnár, Mixed-valence manganite, *Advances in Physics* 48 (1999) 167.

[2] S.Y. Wu, C.M. Kuo, H.Y. Wang, W.H. Li, K.C. Lee, J.W. Lynn, R.S. Liu, Magnetic structure and spin reorientation of the Mn ions in NdMnO_3 , *Journal Of Applid Physics* 87 (2000) 5822.

[3] D. Munoz, N.M. Harrison, F. IIIas, Electronic and magnetic structure of from hybrid periodic density-functional theory, *Physical Review B* 69 (2004) 085115.

[4] P. Ravindran, A. Kjekshus, H. Fjellrag, A. Delin, O. Eriksson, Ground-state and excited-state properties of LaMnO_3 from full-potential calculations. *Physical Review B* 65 (2002) 064445.

[5] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2 K, An Augmented Plane Wave+Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Univeresitat, Wien, Austria, (2001) ISBN 3- 9501031-1-2.

[6] W. Kohn, L.J. Sham., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effect, *Physical Review* 140 (1965) A1133.

[7] V. Caignaert, F. Millange, M. Hervieu, E. Suard, B. Raveau, The manganite