

## خواص الکترونی، ترمودینامیکی و مکانیکی انبوه CrAs

سمیه مهدویان مهربانی<sup>۱\*</sup>، حسن تشکری<sup>۱</sup>، فرامرز کنجوری<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> آزمایشگاه فیزیک محاسباتی، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قم، قم، ایران

<sup>۲</sup> دانشکده فیزیک، دانشگاه خوارزمی، کرج، ایران

### چکیده

در صنعت اسپینترونیک به ترکیبات دوتایی عناصر واسطه مانند بلور CrAs در فاز شبه پایدار بلندروی، به علت رفتار فرومغناطیسی نیم‌فلزی آن‌ها، توجه زیاد شده است. در این مقاله خواص انبوه CrAs در دو فاز شش گوشه NiAs و بلندروی مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبات با استفاده از بسته محاسباتی Espresso بر مبنای نظریه تابعی چگالی و نظریه تابعی چگالی اختلالی، با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) انجام شده است. نتایج بررسی خواص الکترونی نشان داد که ساختار NiAs فلز و ساختار بلندروی نیم‌فلز با گاف مستقیم ۱/۹۴ الکترون-ولت است که با نتایج حاصل از کار سایرین (۱/۸۸، ۱/۸۵، ۱/۸ و ۱/۸۷ الکترون-ولت) تطابق دارد. با کمک معادله حالت مورناگون، مدول حجمی محاسبه شده است. در ادامه ثابت‌های کشسانی با توجه به شیب شاخه‌های آکوستیکی در راستاهای مورد نظر در نمودار پراکندگی فونونی محاسبه شده است. ثابت‌های کشسانی برای فاز بلندروی  $C_{11}=82.9$ ،  $C_{44}=24.5$  و  $C_{12}=60.1$  گیگاپاسکال و برای فاز شش گوشه NiAs،  $C_{11}=139.1$ ،  $C_{33}=90.1$ ،  $C_{44}=38.9$ ،  $C_{66}=83.4$ ،  $C_{12}=61.1$  و  $C_{13}=85.4$  گیگاپاسکال به دست آمد که با توجه به بررسی‌های انجام شده، تاکنون این ثابت‌های کشسانی محاسبه نشده است.

**کلیدواژگان:** CrAs، خواص ترمودینامیکی، طیف فونونی، ثابت‌های کشسانی

### مقدمه

[۲،۳]. این ترکیب در فاز شبه پایدار بلندروی با داشتن خاصیت نیم‌فلزی و قطبش اسپینی ۱۰۰٪ در تراز فرمی آن [۶-۲]، مانند نیم‌فلزات فرومغناطیسی دیگر، قابل استفاده در قطعات اسپینترونیک برای تولید جریانی با قطبیدگی اسپینی بالا است [۷،۸]. ساختار بلندروی ترکیبات دوتایی عناصر واسطه با عناصر گروه V و VI جدول تناوبی، از دیگر ترکیبات نیم‌فلزی هستند.

در سال ۲۰۰۵ پایداری نیم‌فلزات دوتایی با عناصر گروه V در فاز بلندروی در مقابل تغییر شکل، با استفاده از روش محاسباتی با پتانسیل کامل، مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج نشان داد که

ترکیبات عناصر واسطه با As مانند بلور CrAs، که در دمای بالا دارای ساختار شش گوشه NiAs می‌باشند، به دلیل خواص فیزیکی متنوع در دماهای مختلف بسیار مورد توجه می‌باشند [۱]. همچنین امروزه در صنعت اسپینترونیک، بر فاز شبه پایدار بلندروی ترکیبات دوتایی عناصر واسطه مانند بلور CrAs بسیار تمرکز شده است [۲].

در سال ۲۰۰۰ میلادی، Akinaga و همکارانش بلور CrAs را در فاز شبه پایدار بلندروی (ZB<sup>۱</sup>) به صورت لایه نازک بر زیرلایه GaAs مشاهده و گزارش کردند

<sup>۱</sup> Zinc Blende

\*نویسنده مسئول: s.mahdavi13@yahoo.com

ZB، که ساختار الماس مانند با پایه دو اتمی غیریکسان است، هر یاخته واحد شامل اتم‌های کروم و آرسنیک است که به ترتیب در مکان‌های (0,0,0) و  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  قرار دارند. در این مقاله خواص الکترونی انبوهه CrAs در فازهای NiAs و ZB بررسی و با نتایج دیگران مقایسه شده است. با توجه به بررسی‌های انجام شده، مطالعاتی پیرامون طیف فونونی و ثابت‌های کشسانی این ترکیب انجام نشده است. از این‌رو در ادامه به بررسی طیف فونونی و خواص مکانیکی و ترمودینامیکی می‌پردازیم.

### روش محاسباتی

به منظور بررسی خواص فیزیکی انبوهه CrAs از بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو که مبتنی بر نظریه تابعی چگالی، بسط توابع موج تخت و شبه پتانسیل می‌باشد [۱۵]، استفاده شده است. محاسبات با استفاده از شبه پتانسیل‌های (Cr.pbe-sp-van.UPF و As.pbe- n-van.UPF) ایجاد شده با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) انجام شده است. در شبه پتانسیل اتم As، اوربیتال‌های  $4s^2 4p^3$  و در شبه پتانسیل اتم Cr، اوربیتال‌های  $3s^2 3p^6 4s^1 4p^0 3d^5$  مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۳].

به منظور بررسی خواص الکترونی و بهینه‌سازی ساختاری انبوهه CrAs از کد شبیه‌سازی pwscf استفاده شده است. این کد قابلیت انجام محاسباتی مانند انرژی حالت پایه و اوربیتال‌های تک اتمی با استفاده از روش کوهن-شم و همچنین نیروهای اتمی و تنش‌ها را دارد.

تقسیم‌بندی منطقه بریلوئن به روش مونخورست-پک بوده و مقادیر بهینه شده برای فازهای NiAs و ZB به ترتیب  $6 \times 6 \times 4$  و  $8 \times 8 \times 8$  و انرژی قطع بهینه در هر دو فاز ۳۰ ریذبرگ به دست آمده است. محاسبات

ترکیبات CrAs، MnAs و CrSb در برابر تغییر شکل پایدارتر از دیگر ترکیبات هستند [۵].

خواص الکترونی و مغناطیسی این ترکیبات با روشها و تقریب‌های متفاوت بررسی شده‌اند. در سال ۲۰۰۷، Mavropoulos و همکارانش به جمع‌آوری و مقایسه این نتایج پرداختند [۲].

بررسی آلییدگی ترکیب CrAs با عنصر Mn نشان داد که این ترکیب همچنان خاصیت فرومغناطیسی و نیم‌فلزی خود را حفظ می‌کند [۹].

در سال ۲۰۰۹ نقش نقص‌ها در فاز بلندروی برای ترکیبات CrAs، CrAs و CrSe بررسی گردید [۱۰].

اخیراً خواص ساختاری و الکترونی انبوهه CrAs و نیز خواص نیم‌فلزی فیلم سطحی CrAs بر روی زیرلایه InP با استفاده از روش پتانسیل کامل و تقریب شیب تعمیم یافته (GGA<sup>۲</sup>) و به کارگیری کد محاسباتی WIEN2K مورد بررسی قرار گرفت [۱۱].

در سال ۲۰۱۳ خواص الکترونی ترکیب‌های CrAs و GaAs و ساختار ناهمگون<sup>۳</sup> GaAs/CrAs و همچنین جریان تونلی وابسته به اسپین (SDT<sup>۴</sup>) در آن‌ها، با استفاده از کد محاسباتی LMTO<sup>۵</sup>-ASA<sup>۶</sup> مورد مطالعه قرار گرفت. این کد محاسبات بر پایه روش امواج تخت بهبود یافته خطی (LAPW<sup>۷</sup>) و تقریب چگالی موضعی (LDA<sup>۸</sup>) است [۱۲].

به طور کلی در فاز NiAs ترکیب CrAs، هر یاخته واحد شامل دو اتم کروم در مکان‌های (0,0,0) و  $(0,0, \frac{1}{2})$  و دو اتم آرسنیک در مکان‌های  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$  و  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4})$  است. در فاز

<sup>۲</sup> Generalized Gradient Approximation  
<sup>۳</sup> heterostructure  
<sup>۴</sup> Spin-dependent tunneling  
<sup>۵</sup> linear Muffin Tin Orbital  
<sup>۶</sup> Atomic Spheres Approximation  
<sup>۷</sup> Linear Augmented Plane Wave  
<sup>۸</sup> Local-Density approximation

موقعیت واهلش یافته اتم‌ها با استفاده از الگوریتم BFGS<sup>۱۱</sup> مشخص شده‌اند. پس از واهلش انبوهه، ثابت‌های شبکه بهینه شده در فاز شش‌گوشی NiAs و در فاز بلندروی به دست آمد. ثابت‌های شبکه به دست آمده و نتایج دیگران در جدول ۱ آورده شده‌اند که نتایج به دست آمده با نتایج

فاز	کار	روش-تقریب	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
NiAs	حاضر	PWPP <sup>۱۲</sup> -GGA	۳٫۶۵	۵٫۶۹
	دیگران	APW <sup>۱۳</sup>	[۱]۳٫۵۵	[۱]۵٫۶۸
		PWPP-GGA	[۶]۳٫۶۶	[۶]۵٫۵۹
بلندروی	حاضر	PWPP-GGA	۵٫۶۵	-
	دیگران	LAPW-GGA	[۶]۵٫۶۵	-
		PWPP-GGA	[۶]۵٫۶۶	-
		LAPW-GGA	[۱۱]۵٫۶۴	-
		LAPW-LDA	[۱۲]۵٫۶۵	-

دیگران در توافق خوبی است.

جدول ۱. پارامترهای شبکه بهینه شده و مقایسه با نتایج دیگران.

### خواص الکترونی

با محاسبه چگالی حالت‌ها و ساختار نواری در هر دو فاز، به بررسی خواص الکترونی انبوهه‌ی CrAs می‌پردازیم. همان‌طور که در نمودار چگالی حالت‌های الکترونی و ساختار نواری برای هر دو اسپین مشاهده می‌شود، نمودار چگالی حالت‌های الکترونی، برای اسپین بالا (up) و پایین (down) نامتقارن است. این عدم تقارن بیانگر مغناطیده بودن این ترکیب است که با نتایج ارائه شده در مرجع [۲۰۱۲] هم‌خوانی دارد. به‌علاوه با توجه به شکل‌های زیر، دیده می‌شود که این ترکیب در فاز NiAs دارای خاصیت فلزی است و در فاز بلندروی نیم‌فلز است. در حالت نیم‌فلزی،

خودسازگار در فاز NiAs با تعداد ۱۲ چرخه، دقت  $2 \times 10^{-8}$  ریدبرگ و تعداد ۱۲۴۵ موج تخت و در فاز ZB با ۹ چرخه، تعداد ۸۵۰ موج تخت و دقت  $11 \times 10^{-8}$  ریدبرگ و به‌همگرایی رسیده است. محاسبه خواص فونونی از کد محاسباتی Phonon استفاده شده است. این کد، فرکانس‌های فونونی و ویژه بردارها در یک بردار موج کلی با استفاده از نظریه تابعی چگالی اختلالی (DFPT<sup>۹</sup>) و ثابت‌های نیروی بین اتمی در فضای حقیقی را محاسبه می‌کند.

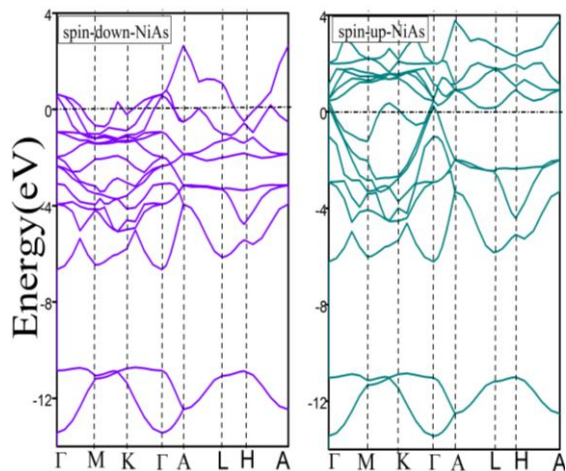
به‌طورکلی در مدل استاتیکی، بلور متشکل از یک آرایه تناوبی از اتم‌های بدون حرکت است که این مدل یک تقریب محسوب می‌شود که درک بسیاری از پدیده‌های فیزیکی از این مدل امکان پذیر است. اما در دمای غیرصفر اتم‌ها حول وضعیت تعادل خود نوسان می‌کنند، بنابراین انرژی ارتعاشی نیز به انرژی ساختاری اضافه می‌گردد. با استفاده از نظریه تابعی چگالی اختلالی و قضیه هلمن-فایمن می‌توان نیروی وارد بر هر اتم را محاسبه نمود، چنین کاری ما را قادر می‌سازد تا با مدل سازی مدهای ارتعاشی یک بلور به‌وسیله مدهای ارتعاشی یک سیستم مکانیکی ساده، فرکانس‌های فونونی را محاسبه کنیم.

علاوه‌براین، کد محاسباتی QHA<sup>۱۰</sup> که از خروجی‌های به دست آمده از محاسبات فونونی استفاده می‌کند، برای محاسبه خواص گرمایی استفاده شده است. این کد بر پایه تقریب شبه‌همهانگ می‌باشد.

در تقریب همهانگ فرکانس فونون‌ها وابسته به فاصله اتم‌ها نیست و گرمای ویژه در حجم ثابت و در فشار ثابت با هم یکسان هستند. ساده‌ترین روش برای تصحیح نقص‌های تقریب همهانگ تقریب شبه‌همهانگ است [۱۴].

<sup>۱۱</sup> Broyden-Fletcher-Goldfarb-shanno  
<sup>۱۲</sup> Plane Wave-Pseudo Potential  
<sup>۱۳</sup> Augmented Plane Wave

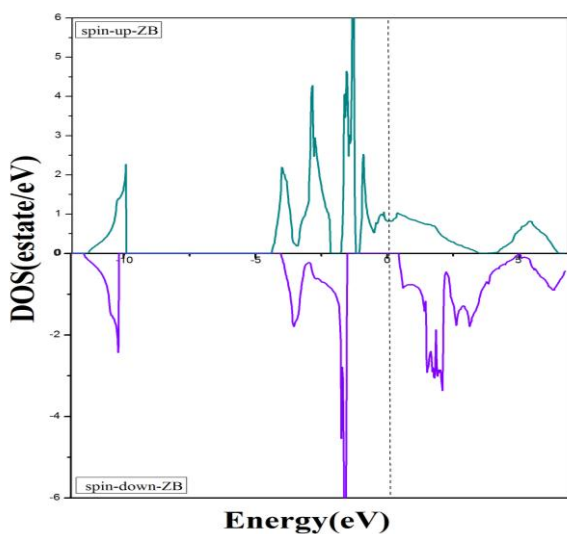
<sup>۹</sup> Density Functional Perturbation Theory  
<sup>۱۰</sup> Quasi-Harmonic-Approximation



شکل ۲. نمودار ساختار نواری در فاز CrAs NiAs

### خواص فونونی

با محاسبه طیف فونونی، بسیاری از خواص مانند ظرفیت گرمایی، رسانایی گرمایی و... را می‌توان بررسی کرد. روش متداول برای به دست آوردن طیف فونونی، پراکندگی نوترونی است ولی ساخت بلورهای بدون نقص و بررسی پراکندگی نوترونی آن‌ها کار مشکلی است. از این رو به بررسی پراکندگی فونونی به صورت تئوری علاقه‌مندیم. فونون‌ها در حالت کلی به دو دسته آکوستیکی و اپتیکی تقسیم می‌شوند که در نقطه گاما فرکانس شاخه‌های آکوستیکی صفر به دست می‌آید.

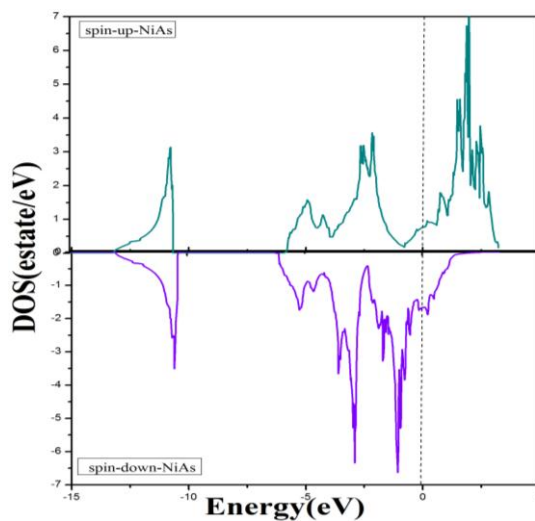


گاف مستقیم برابر با  $1.94\text{eV}$  در راستای X-X به دست آمد.

این نتیجه با گاف مستقیم حاصل از محاسبات دیگران در توافق نسبی خوبی است. این نتایج در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲. مقدار گاف انرژی فاز بلندروی و مقایسه با نتایج دیگران.

کار	روش - تقریب	$E_{\text{gap}}$ (eV)
حاضر	PWPP-GGA	۱/۹۴
دیگران	LAPW-GGA	$^{[۳]}1/۸۸$
	PWPP-GGA	$^{[۳]}1/۸۵$
	LAPW-LDA	$^{[۲]}1/۸۰$
	LAPW-GGA	$^{[۱]}1/۸۷$



شکل ۱. نمودار چگالی حالت‌های الکترونی در فاز NiAs

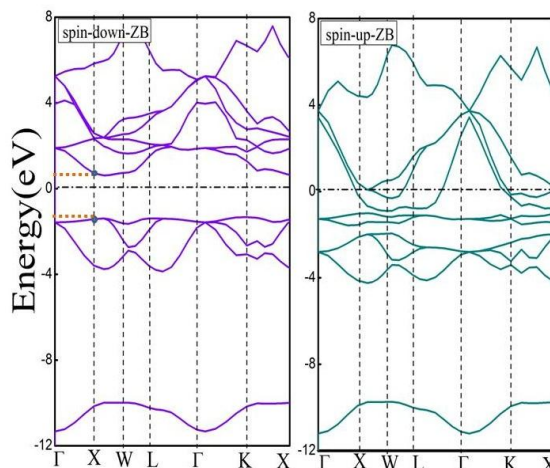
کاهش یافته است. در واقع در این مسیرها دو شاخه عرضی با تبهگنی دوگانه و دو شاخه طولی داریم. در فاز NiAs تعداد شاخه‌ها در راستای  $\Gamma \rightarrow A$  به ۸ شاخه کاهش یافته است که چهار شاخه عرضی با تبهگنی دوگانه و چهار شاخه طولی داریم. در راستای  $A \rightarrow L$  نیز تعداد شاخه‌ها به ۶ کاهش می‌یابد که دو شاخه طولی با تبهگنی دوگانه و چهار شاخه عرضی با تبهگنی دوگانه هستند. علاوه بر این در فاز NiAs هیچ گاف فرکانسی و جداشدگی شاخه‌های اپتیکی و آکوستیکی مشاهده نمی‌شود در حالیکه فاز بلندروی به دلیل وجود تقارن‌های بیشتر، دارای گاف فونونی  $62 \text{ cm}^{-1}$  است. فرکانس‌های محاسبه شده برای شاخه‌های اپتیکی و آکوستیکی به تفکیک مدهای فعال رامن و فعال فروسرخ در جدول ۳ گزارش شده است. در بین فرکانس‌های به دست آمده فرکانس منفی، که نشان دهنده ناپایداری سیستم است، مشاهده نمی‌شود.

### خواص ترمودینامیکی

در دمای پایین، ارتعاشات اتمی کوچک‌تر از فاصله بین اتم‌هاست و می‌توان فرض کرد که وابستگی انرژی حالت پایه تا مشتق دوم نسبت به مکان اتم‌ها حائز اهمیت است این تقریب را تقریب هماهنگ می‌نامند.

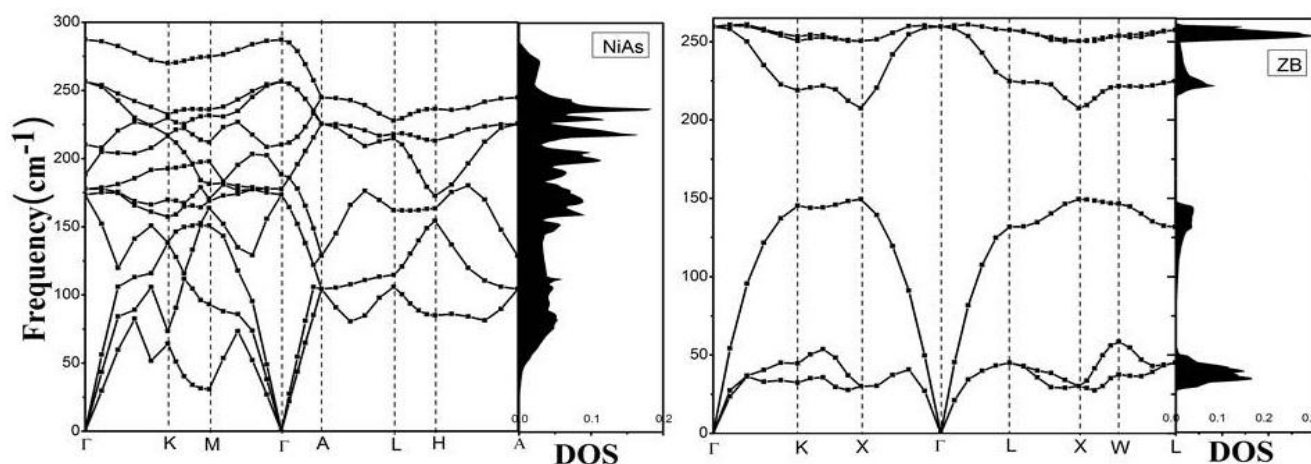
در تقریب هماهنگ فرکانس فونون‌ها وابسته به فاصله اتم‌ها نیست و سهم ارتعاشات در انرژی درونی وابسته به حجم نمی‌باشد پس گرمای ویژه در حجم ثابت و در فشار ثابت با یکسان است.

شکل ۳. نمودار چگالی حالت‌های الکترونی CrAs در فاز بلندروی.



شکل ۴. نمودار ساختار نواری CrAs در فاز بلندروی.

به منظور محاسبه کامل طیف فونونی، به ترتیب برای فازهای NiAs و بلندروی، ۸ و ۶ ماتریس دینامیکی با استفاده از تقسیم‌بندی برداری  $q$ ، مقادیر  $2 \times 3 \times 3$  و  $4 \times 4 \times 4$  در نظر گرفته شدند. این ماتریس‌های دینامیکی با استفاده از تبدیل فوریه به ثابت‌های نیرو تبدیل شده و طیف فونونی محاسبه می‌شود. نمودار پراکندگی فونونی به همراه نمودار چگالی حالت‌های برای هر دو فاز در راستای مسیرهای پر تقارن فونونی در شکل ۵ نشان داده شده است. در نمودار پراکندگی فونونی فاز بلندروی، به دلیل داشتن دو اتم در پایه، ۶ شاخه ارتعاشی، ۳ شاخه آکوستیکی و ۳ شاخه اپتیکی، مشاهده می‌شود. فاز NiAs، با توجه به پایه چهار اتمی آن، ۱۲ شاخه ارتعاشی دارد که ۳ شاخه آکوستیکی و بقیه شاخه‌ها اپتیکی هستند. همان‌طور که از نمودار مشخص است در بعضی مسیرها تعداد شاخه‌ها کاهش می‌یابد برای مثال در فاز بلندروی در راستای  $\Gamma \rightarrow L$  و  $X \rightarrow \Gamma$  تعداد شاخه‌ها از ۶ به ۴



شکل ۵. نمودار پراکندگی و چگالی حالت‌های فونونی CrAs در هر دو فاز.

در تقریب شبه‌هماهنگ با کمک ماتریس‌های دینامیکی، طیف فرکانس‌های فونونی غیرهماهنگ به دست می‌آید و سپس ظرفیت گرمایی ویژه محاسبه می‌شود [۱۴]. برای محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه از کد QHA که مبتنی بر این تقریب است استفاده می‌کنیم. این کد با جای‌گذاری چگالی حالت‌های فونونی به دست آمده از محاسبات فونونی، ظرفیت گرمایی ویژه به‌زای دماهای متفاوت را محاسبه می‌کند. برای محاسبه ظرفیت گرمایی در حجم ثابت، از رابطه ۱ استفاده می‌شود [۱۵].

۱

$$C_V = k_B \int_0^{\omega_M} \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1)^2} g(\omega) d\omega$$

در رابطه ۱،  $g(\omega)$  طیف فرکانس‌های فونونی و  $\omega_M$  بیشترین فرکانس مربوط به فونون‌ها است. برای محاسبه ظرفیت گرمایی با توجه به اینکه  $g(\omega)$  در تقریب هماهنگ یا شبه‌هماهنگ محاسبه شده است، تقریب مورد استفاده در رابطه بالا لحاظ می‌شود.

در شکل ۶ نمودار ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت

جدول ۳. فرکانس (cm<sup>-1</sup>) مدهای اپتیکی و آکوستیکی نقطه گاما در فازهای NiAs و بلندروی.

فاز	مد فونونی	نوع مد	فرکانس (cm <sup>-1</sup> )	محدوده بسامد (فروسرخ (I)- رامان (R))
NiAs	۱	فعال	۵/۲	I
	۲	فعال	۱۲/۲	I
	۳	فعال	۱۲/۳	I
	۴	خاموش	۱۷۳/۴	-
	۵	فعال	۱۷۳/۴	I
	۶	فعال	۱۷۷/۷	R
	۷	فعال	۱۷۷/۷	R
	۸	فعال	۱۸۸/۳	R
	۹	فعال	۲۱۰/۲	I
	۱۰	فعال	۲۵۶/۵	I
	۱۱	فعال	۲۵۶/۵	I
	۱۲	فعال	۲۸۷/۲	I
بلندروی	۳-۱	فعال	۳۴/۱	I+R
	۶-۴	فعال	۲۶۰/۶	I+R

از دیگر نقص‌های تقریب هماهنگ نامحدود شدن هدایت گرمایی و نامحدود شدن طول عمر فونون‌هاست. ساده‌ترین روش برای در نظر گرفتن آثار غیرهماهنگی و رفع این نواقص، لحاظ کردن وابستگی فرکانس به پارامتر حجم است (تقریب شبه‌هماهنگ).

جامد در مقابل نیروها، گشتاورها یا به‌طور کلی هر نوع تنش‌های خارجی وارد بر آن‌ها مانند استاتیکی یا دینامیکی، خواص مکانیکی نامیده می‌شود.

### مدول حجمی

مدول حجمی بیانگر سختی و مقاومت ماده در برابر یک فشار یکنواخت در هر سه راستاست.

برای محاسبه مدول حجمی در ابتدا پارامترهای شبکه بهینه شد. در فاز شش‌گوشی NiAs دو پارامتر شبکه  $a$

و  $c/a$  بهینه شد، ابتدا نمودار انرژی برحسب حجم برای یک  $c/a$  ثابت (تجربی) بهینه کردیم و سپس با حجم بهینه شده، نمودار انرژی برحسب  $c/a$  های مختلف رسم شد و مقدار بهینه  $c/a$  تعیین شد و سپس مجدداً پارامتر  $a$  را بهینه کردیم تا از صحت بهینه سازی مطمئن شویم.

در ادامه برای به دست آوردن مدول حجمی، در هر دو فاز ثابت شبکه را در هر سه راستا به یک اندازه تغییر داده، و با استفاده از منحنی انرژی سیستم نسبت به حجم و تطابق با معادله حالت مورناگون (شکل ۷)، مدول حجمی و مشتق آن نسبت به فشار محاسبه شده است. معادله حالت مورناگون با رابطه زیر بیان می‌شود

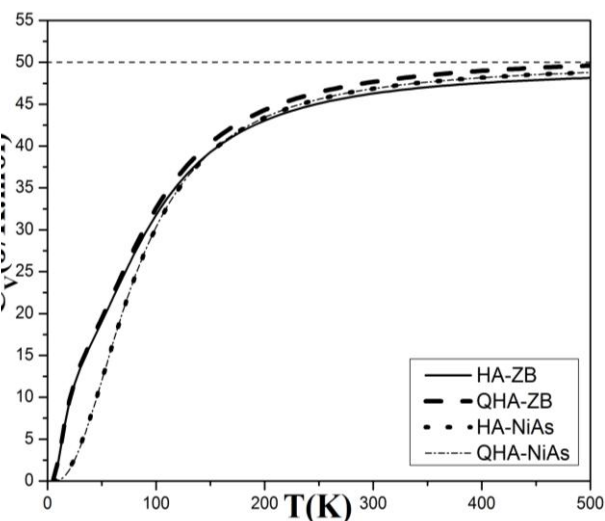
[۱۶]:

۲

$$E(V) = E_0 + \left( \frac{BV}{B'} \right) \left( \left( \frac{V_0/V}{B' - 1} \right)^{B'} + 1 \right) - \frac{BV_0}{B' - 1}$$

که در آن  $B$  مدول حجمی  $B'_0$  مشتق آن نسبت به فشار و  $E_0$  و  $V_0$  به ترتیب انرژی حالت پایه و حجم تعادلی در فشار صفر می‌باشند.

برحسب دما برای هر دو فاز بلندروی و NiAs با دو تقریب هماهنگ و شبه‌هماهنگ آورده شده است. در فاز پایدار NiAs نتایج حاصل از تقریب هماهنگ و شبه‌هماهنگ در این بازه دمایی کاملاً با هم تطابق دارند ولی در فاز شبه پایدار بلندروی این دو تقریب در دماهای بالا بر هم منطبق نیستند. در نتیجه نمی‌توان در این فاز از اثرات غیرهماهنگ در بازه دماهای بالا چشم‌پوشی کرد.

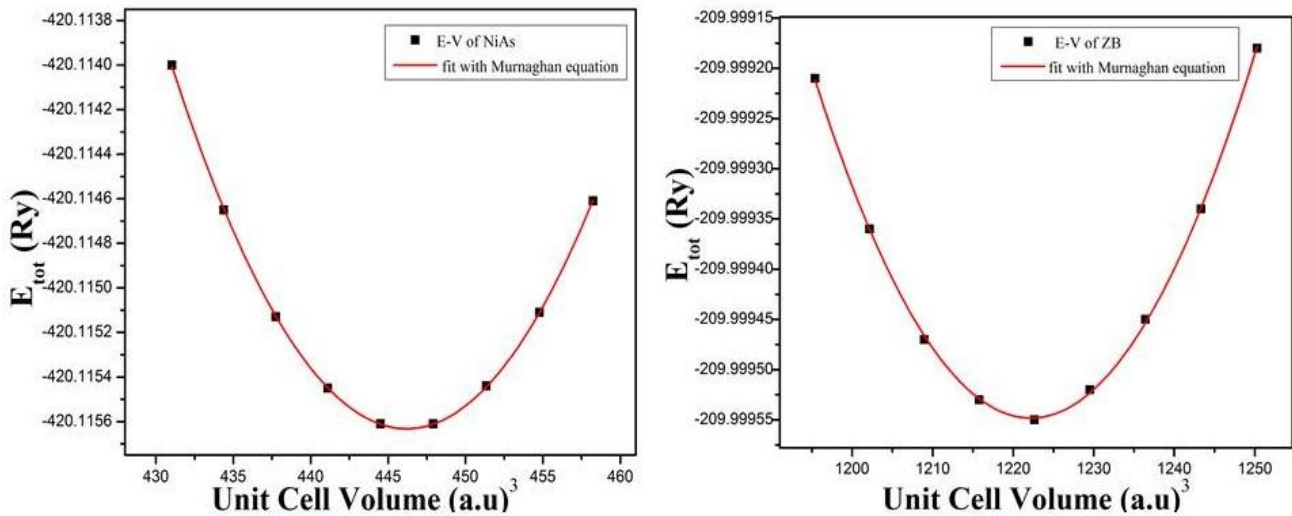


شکل ۶. نمودار گرمای ویژه برحسب دما برای انبوه CrAs در هر دو فاز با دو تقریب هماهنگ و شبه‌هماهنگ.

همچنین مشاهده می‌شود که، با تقریب هماهنگ، در این بازه دمایی ظرفیت گرمایی در فاز بلندروی بیشتر از فاز NiAs است که با توجه به چگالی حالت‌های فونونی قابل توجیه است. علاوه بر این همان‌طور که انتظار می‌رود در دماهای بالا نمودار ظرفیت گرمایی به مقدار مجانبی قانون دولن‌پتی،  $6R=49.86(\text{J/K.mol})$ ، نزدیک می‌شود.

### خواص مکانیکی

مقاومت و سختی مواد در ساخت قطعات حائز اهمیت است. از این رو تعیین خواص مکانیکی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. عکس العمل مواد



شکل ۷. نمودار انرژی برحسب حجم برای انبوهه CrAs در هر دو فاز.

ثابت‌های کشسانی با خواص بسیاری از مواد جامد از جمله پتانسیل بین اتمی، طیف فونونی و از همه مهم‌تر با خواص مکانیکی مواد در ارتباط هستند. این ثابت‌ها، پارامترهای مهمی هستند که پاسخ به فشار ماکروسکوپیکی وارد شده به مواد را توصیف می‌کند. در ابتدا شیب نمودار پراکندگی فونونی را در محدوده کشسانی، یعنی جایی که  $\omega$  بر حسب  $k$  خطی است، را در مسیرهای جداگانه  $[100]$  و  $[001]$  حساب کردیم. با توجه به شکل منطقه اول بریلونن در فضای وارون برای فازهای NiAs و ZB، راستاهای  $[100]$  و  $[001]$  را تعیین می‌کنیم. چون در راستای  $[100]$  دو مد آکوستیکی عرضی داریم، با اندیس‌های ۱ و ۲ نمادگذاری می‌شوند. ثابت‌های کشسانی برای بلورها با استفاده از روابط زیر به دست می‌آید [۱۷]:

$$\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_{LA[100]} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$$

$$\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_{TA2[100]} = \sqrt{\frac{C_{66}}{\rho}}$$

در ادامه تراکم‌پذیری، که عکس مدول حجمی است، محاسبه شد. هرچه این کمیت کوچکتر باشد ترکیب دارای خاصیت تراکم‌پذیری کمتر است و انتظار می‌رود که اتم‌ها در فاصله دورتر از هم قرار بگیرند و بلور سخت‌تر است.

با توجه به اینکه تراکم‌پذیری در فاز NiAs کمتر از فاز بلندروی است، این ترکیب در فاز NiAs دارای سختی مکانیکی بیشتری است.

مقادیر به دست آمده مدول حجمی و تراکم‌پذیری در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۴. مدول حجمی (GPa) و تراکم‌پذیری ( $\text{Gpa}^{-1}$ ) و ثابت‌های کشسانی (GPa) انبوهه CrAs.

فاز	$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
NiAs	۱۳۹٫۱	۹۰٫۱	۳۸٫۹	۸۳٫۴
بلندروی	۸۲٫۹	-	۲۴٫۵	-
فاز	$C_{12}$	$C_{13}$	B	$\kappa$
NiAs	۶۱٫۱	۸۵٫۴	۹۲٫۵	۰٫۰۱۱
بلندروی	۶۰٫۱	-	۶۷٫۷	۰٫۰۱۵



نتایج بررسی خواص الکترونی نشان داد که ترکیب CrAs در فاز NiAs دارای خاصیت فلزی است اما در ساختار بلندروی نیم‌فلز با گاف مستقیم ۱٫۹۴ الکترون-ولت و در راستای x-x است که با نتایج دیگران در توافق خوبی است. به دلیل وجود خاصیت نیم‌فلزی، این ترکیب در صنعت اسپینترونیک کاربرد دارد.

همچنین عدم تقارن در نمودار چگالی حالت‌های الکترونی، برای دو کانال اسپینی بالا و پایین، بیانگر مغناطیده بودن این ترکیب است.

چگالی حالت‌های فونونی نشان می‌دهد که این ترکیب در فاز NiAs هیچ گاف فرکانسی و جدشدگی شاخه‌های اپتیکی و آکوستیکی ندارد در حالی که در فاز بلندروی دارای گاف فونونی به اندازه  $62\text{cm}^{-1}$  در بازه فرکانسی  $148\text{cm}^{-1}$  تا  $210\text{cm}^{-1}$  است. به علت وجود گاف فونونی می‌توان از فاز بلندروی این انبوهه به عنوان فیلتر مکانیکی استفاده کرد.

همچنین نتایج نشان می‌دهند که همه مد‌های فونونی در فاز بلندروی، فعال هستند ولی فاز NiAs دارای یک مد خاموش است. همچنین فرکانس منفی، که نشان دهنده ناپایداری سیستم است، در بین فرکانس‌های به دست آمده این ترکیب مشاهده نمی‌شود بنابراین این سیستم پایدار است.

برای محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه در دماهای مختلف از دو تقریب هماهنگ و شبه‌هماهنگ استفاده شده است. در فاز پایدار NiAs نتایج حاصل از تقریب شبه‌هماهنگ و تقریب هماهنگ کاملاً بر هم منطبق هستند در حالی که در فاز شبه پایدار بلندروی نمی‌توان از اثرات غیر هماهنگ در دماهای بالا چشم‌پوشی کرد. همچنین مشاهده می‌شود که، با تقریب شبه‌هماهنگ، ظرفیت گرمایی در فاز بلندروی بیشتر از فاز NiAs است که با توجه به چگالی حالت‌های فونونی قابل توجه است. پارامترهای شبکه

$$\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_{TA1[100]} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$$

$$\left(\frac{d\omega}{dk}\right)_{LA[001]} = \sqrt{\frac{C_{33}}{\rho}}$$

در رابطه بالا  $\left(\frac{d\omega}{dk}\right)$  شیب نمودار پراکندگی فونونی در راستاهای متفاوت،  $\rho$  چگالی بلور و  $C$  ثابت‌های کشسانی است.

تعدادی از ثابت‌های کشسانی با استفاده از شیب نمودار پراکندگی فونونی و جایگذاری در روابط ۳ به دست می‌آیند. سپس بقیه ثابت‌های کشسانی را با استفاده از مدول حجمی و فرمول‌های زیر به دست آوردیم [۱۸و۱۵]:

$$C_{44} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad ۴$$

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad \text{فاز مکعبی:}$$

۵ غیرمکعبی:

$$B = \frac{1}{9}[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})]$$

فاز بلندروی دارای دو ثابت کشسانی مستقل  $(C_{11}, C_{44})$  و فاز NiAs دارای پنج ثابت مستقل  $(C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{12}, C_{13})$  است. نتایج به دست آمده در جدول ۴ آورده شده است.

### نتیجه‌گیری

در این مقاله خواص انبوهه CrAs در دو فاز شش گوشه NiAs و بلندروی مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبات با استفاده از بسته محاسباتی Espresso بر مبنای نظریه تابعی چگالی و نظریه تابعی چگالی اختلالی، با تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) انجام شده است.

metals: An ab initio investigation, *Physical Review B* 67, (2003).

[7] C.J. Garcia-Cervera, X.-p. Wang, Spin-polarized currents in ferromagnetic multilayers, *Computational Physics* (2006).

[8] C.Y. Fong, M.C. Qian, New spintronic superlattices composed of half-metallic compounds with zinc-blend structure, *Condensed Matter* 16 (2006) S5669-S5676.

[9] K. Ozdogan, I. Galanakis, E. Sasioğlu, B. Aktas, Role of the presence of transition-metal atoms at the antisites in CrAs, CrSe and VAs zinc-blende compounds, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 197–203.

[10] I. Galanakis, S.G. Pouliaxis, Role of defects on the electronic and magnetic properties of CrAs, CrSe and CrSb zinc-blende compounds, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009) 1084–1091.

[۱۱] م. بابایی پور، ج. جلیلیان، آ. بوچانی، بررسی خواص نیم-فلزی ترکیب CrAs در راستای (۰۰۱) ختم به Cr و As، مجله پژوهش سیستم‌های بس‌ذره‌ای، ۲، (۱۳۹۰)، ۹-۱.

[12] B.A. Stickler, C. Ertler, W. Potz, Theoretical investigation of spin-filtering in CrAs / GaAs heterostructures, *Applied Physics* 114 (2013) 702-712

[13] <http://www.quantum-espresso.org>.

[14] S. Baroni, S. Gironcoli, S. and E. Isaev, Thermal Properties of Materials from Ab Initio Quasi-Harmonic Phonons, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 71 (2009) 1-19.

[15] C. Kittel, Introduction to solid state physics, Willy and Sons (1995).

[16] F. D. Murnaghan, Proceeding of the National Academy of Science. USA 50 (1944).

[17] S. Siegfried Hausuhl, Physical properties of Crystals, University of Cologen (2007).

[18] A. N. Cleland, Foundations of nanomechanics from solid-state theory to device applications, Springer, New York (2003).

بهینه شده با استفاده از تقریب GGA در فاز شش-گوشی NiAs.  $a=b=3.75$  و  $c=5.79$  آنگستر و در فاز مکعبی زینک‌بلند  $5.75$  آنگستر به دست آمد. همچنین مدول حجمی با استفاده از معادله حالت مورناگون در فاز NiAs برابر  $92.5$  گیگاپاسکال و در فاز بلندروی  $67.7$  گیگاپاسکال محاسبه شد که نشان می‌دهد این ترکیب در فاز NiAs دارای سختی مکانیکی بیشتری است. به علاوه ثابت‌های کشسانی نیز، با استفاده از شیب شاخه‌های آکوستیکی در طیف پراکندگی فونونی، محاسبه شده است. این ثابت‌ها در فاز بلندروی  $C_{11}=82.9$ ،  $C_{44}=24.5$  و  $C_{12}=60.1$  گیگاپاسکال و در فاز NiAs،  $C_{11}=139.1$ ،  $C_{33}=90.1$ ،  $C_{12}=61.1$ ،  $C_{13}=85.4$  و  $C_{44}=38.9$ ،  $C_{11}=83.4$ ،  $C_{12}=61.1$  و  $C_{13}=85.4$  گیگاپاسکال به دست آمده‌اند.

## مراجع

[1] K. Motizuki, K. Katoh, A. Yanase, Electronic band structure of NiAs type compound: I Non magnetic state, *Solid State Physics* 19 (1986) 495-509.

[2] Ph. Mavropoulos, I. Galanakis, A review of the electronic and magnetic properties of tetrahedrally bonded half-metallic ferromagnets, *Condensed Matter* 19 (2007) 1-21.

[3] H. Akinaga, T. Manago and M. Shirai, Material design of half-metallic Zinc-Blende CrAs and the by molecular-beam epitaxy, *Applied Physics* 19 (2000) L1118-L1120.

[4] M. Shirai, K. Ikeuchi, H. Taguchi, H. Akinaga, Material design of Cr-based half-metallic ferromagnets, *Journal of Superconductivity* 16 No. 1 (2003) 27-29.

[5] L. She, B. Lie, Half-metallic zinc-blende pnictides in real environments, *Condensed Matter* 17 (2005) 1209-1216.

[6] J.E. Pask, L.H. Yang, C.Y. Fong, W.E. Pickett, S. Dag, Six low-strain zinc-blende half