

ویژگی‌های نیم‌فلزی و پایداری ساختاری ترکیبات نیم‌هویسلر d^0-d $XYBi$ ($X=K, Rb; Y=Sc, Ti, V, Cr$)

علی دهقان، سعید دعوت‌الحق*

بخش فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز، 71946، ایران

دریافت: 1396/11/05 ویرایش نهایی: 1397/12/02 پذیرش: 1397/12/25

چکیده

با استفاده از محاسبات اصول اولیه ساختار الکترونی در چارچوب نظریه تابعی چگالی، ویژگی‌های الکترونی، مغناطیسی و پایداری ساختاری ترکیبات نیم‌هویسلر d^0-d جدید $XYBi$ ($X=K, Rb; Y=Sc, Ti, V, Cr$) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که 6 مورد از این ترکیبات شامل $KCrBi$, $RbVBi$, $KVBi$, $RbTiBi$, $KTiBi$ و $RbCrBi$ فرومغناطیس‌های نیم‌فلزی می‌باشند. گاف انرژی نیم‌فلزی این ترکیبات در محدوده 0/46 تا 0/71 الکترون‌ولت محاسبه گردید. بررسی چگالی حالت‌های الکترونی جزئی اتمی نشان داد که هیبریداسیون بین ترازهای $3d$ فلزات واسطه با اوربیتال‌های تراز $6p$ اتم Bi موجب بروز رفتار نیم‌فلزی می‌شود. گشتاور مغناطیسی کل به‌دست آمده برای این مواد در توافق با رابطه اسلیتر-پائولینگ $M_{tot}=Z_{tot}-8$ بوده و عدد صحیح بودن آن در محدوده وسیعی اطراف ثابت شبکه تعادلی بیانگر عدم حساسیت خاصیت نیم‌فلزی به پارامتر شبکه می‌باشد. بهینه‌سازی ساختارهای بلوری این مواد توسط بسته نرم‌افزاری USPEX نشان داد که علاوه بر حفظ خاصیت نیم‌فلزی، وجود اتم فلز قلیایی d^0 منجر به پایداری ساختاری این ترکیبات نیم‌هویسلر جدید می‌گردد. با توجه به پایداری ساختاری، دمای کوری بالا و گاف نیم‌فلزی بزرگ، ترکیبات فوق نامزدهای خوبی برای کاربردهای اسپینترونیکی محسوب می‌شوند.

کلیدواژگان: نیم‌هویسلرهای d^0-d ، فرومغناطیس‌های نیم‌فلزی، نظریه تابعی چگالی، اسپینترونیک

مقدمه

اسپینی در پردازش، ذخیره و انتقال اطلاعات می‌باشد. در بسیاری از مواد به‌علت وجود تقارن‌های برگشت زمان و وارونی فضا، الکترون‌ها با اسپین بالا و پایین تبهگن بوده و مانند یکدیگر رفتار می‌کنند؛ لذا قطبش اسپینی در این مواد وجود نداشته و خواص ترابرد مستقل از اسپین الکترون است. از آنجایی که وجود قطبش اسپینی از ملزومات ابزارهای اسپینترونیکی می‌باشد دست‌یابی به موادی که در آنها اسپین الکترون در حالت بالا و پایین رفتار کاملاً متفاوتی از خود نشان دهند و منجر به قطبش اسپینی کامل گردند از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد.

علم الکترونیک تنها از درجه آزادی فضایی الکترون‌ها برای انتقال اطلاعات استفاده می‌کند و پیشرفت‌های این علم به‌حرکت انتقالی الکترون محدود می‌شود. با کشف درجه آزادی اسپینی، علاوه بر بار الکتریکی، به‌عنوان یکی از مشخصه‌های مهم الکترون، تلاش‌های زیادی برای استفاده از اسپین به‌عنوان خاصیت ذاتی دیگر به‌منظور انتقال اطلاعات انجام گرفته که منجر به ظهور علم اسپینترونیک در دهه 1980 گردید [۱،۲]. هدف نهایی اسپینترونیک استفاده عملی از ترابرد

* نویسنده مسئول: davatolhagh@shirazu.ac.ir

باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.

اغلب با مشکلاتی همراه می‌باشد، به طوری که بسیاری از ترکیباتی که با محاسبات اصول اولیه به عنوان نیم‌فلز معرفی می‌شوند هیچ‌گاه به مرحله ساخت و استفاده در صنعت اسپینترونیک نمی‌رسند. چالش اصلی در این مسیر، عدم بروز خاصیت نیم‌فلزی در حالت پایه ساختار بلوری می‌باشد، به طوری که در بیشتر این ساختارها، خاصیت نیم‌فلزی نه در حالت پایدار بلکه در یک ساختار بلوری نیمه‌پایدار رخ می‌دهد و در نتیجه ترکیبات نیم‌فلز حجیم به ندرت قابل ساخت هستند [15,16]. بنابراین یافتن ترکیباتی که خاصیت نیم‌فلزی را در حالت پایه ساختاری خود حفظ کرده و نیز ویژگی‌های مفید دیگر شامل دمای کوری بالا و سهولت در ساخت را نیز داشته باشند از هر دو جنبه نظری و کاربردی حائز اهمیت فراوان هستند.

در این مقاله ساختار الکترونی، ویژگی‌های مغناطیسی، و پایداری ساختاری ترکیبات نیم‌هوسلر d^0-d جدید $XYBi$ ($X=K, Rb; Y=Sc, Ti, V, Cr$) بر مبنای محاسبات اصول اولیه مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که خاصیت نیم‌فلزی در حالت پایه⁶ مورد از این ترکیبات شامل $KCrBi, RbVBi, KVBi, RbTiBi$ و $RbCrBi$ بروز می‌کند.

روش محاسبات

محاسبات بر پایه نظریه تابعی چگالی و با استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو⁵ [17] انجام شده است. این بسته محاسباتی معادلات تک ذره‌ای کوهن-شم⁶ را با استفاده از روش شبه‌پتانسیل و بسط تابع موج الکترون‌های ظرفیت بر پایه امواج تخت حل می‌کند. در محاسبات حاضر از شبه‌پتانسیل‌های فوق‌نرم نسبیتی

در سال 1983 دسته جدیدی از مواد تحت عنوان نیم‌فلز معرفی شدند که در نزدیکی تراز فرمی برای یک کانال اسپینی رفتاری فلزی داشته و برای کانال اسپینی دیگر مانند عایق رفتار می‌کردند و در نتیجه منجر به قطبش اسپینی کامل در تراز فرمی می‌گردید [3]. با توجه به اهمیت خاصیت نیم‌فلزی در توسعه صنعت اسپینترونیک، مطالعات زیادی به منظور کشف، بررسی و ساخت آلیاژهای نیم‌فلزی انجام گرفت که منجر به معرفی ساختارهای نیم‌فلزی بسیاری از جمله آلیاژهای نیم‌هوسلر¹ و تمام‌هوسلر² [3-5]، ترکیبات پروسکایت³ [6]، ترکیبات اسپینل⁴ [7]، ترکیبات دوتایی دوتایی فلزات واسطه با عناصر گروه پنجم و ششم جدول تناوبی [8-10]، اکسیدهای فرومغناطیس [11] و برخی نیم‌رساناهای مغناطیسی رقیق شده توسط عناصر مغناطیسی [12] گردید. در میان ترکیب‌های نیم‌فلزی معرفی شده، ساختارهای نیم‌هوسلر به دلیل سهولت در ساخت، دمای کوری بالا و سازگاری ساختاری با نیم‌رساناهای مرسوم، از اهمیت ویژه‌ای در بین گروه‌های تحقیقاتی برخوردار می‌باشند. به تازگی و برای اولین بار ترکیبات جدید نیم‌هوسلر d^0-d که از جایگزین کردن فلز واسطه پایین‌ظرفیتی در نیم‌هوسلرهای مرسوم، با یک اتم d^0 فلزات قلیایی و یا قلیایی خاکی (که با پیکربندی الکترونی $ns^1, (n-1)d^0$ تعریف می‌شوند) حاصل می‌گردند، به عنوان یکی از جذاب‌ترین گروه‌های بروزدهنده رفتار نیم‌فلزی معرفی گردیده‌اند [13,14].

علی‌رغم پیشرفت‌های گسترده و سریع در زمینه محاسبات نظری آلیاژهای نیم‌فلزی، ساخت این مواد

¹ Half-Heusler

² Full-Heusler

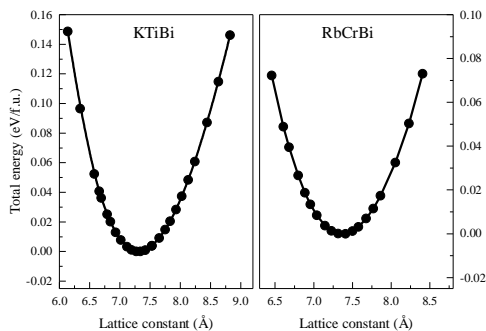
³ Perovskite

⁴ Spinel

⁵ Quantum-espresso

⁶ Kohn-Sham

برای دو ترکیب KTiBi و RbCrBi به‌عنوان نمونه نشان داده شده است. سپس ساختار نواری³ و چگالی حالت‌های الکترونی⁴ کل برای هر ترکیب در ثابت شبکه بهینه انجام گرفت. نتایج نشان می‌دهد که از مجموع 8 ترکیب تحت مطالعه، RbVBi ، KCrBi ، RbTiBi ، KVBi ، KTiBi و RbCrBi در نزدیکی تراز فرمی برای یک کانال اسپینی رفتاری فلزی دارند و برای کانال دیگر مانند عایق رفتار می‌کنند و در نتیجه منجر به بروز خاصیت نیم‌فلزی با قطبش اسپینی کامل در تراز فرمی می‌گردند. دو ترکیب KScBi و RbScBi اما در هر دو کانال اسپینی رفتاری فلزی بروز می‌دهند، لذا در اینجا نشان داده نشده‌اند.



شکل 1. انرژی کل ترکیبات RbCrBi و KTiBi به‌عنوان تابعی از ثابت شبکه که توسط معادله حالت مورناگان برازش شده است. کمترین مقدار انرژی معادل با صفر منظور گردیده است.

ثابت شبکه بهینه (تعادلی)، گاف انرژی نیم‌فلزی⁵ (حداقل انرژی لازم برای برانگیختگی اسپینی)، مدول حجمی⁶ و مشتق مدول حجمی ترکیبات نیم‌فلز در جدول 1 گزارش شده‌اند. ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی کل برای ترکیبات نیم‌فلز مورد بررسی، در شکل 2 نشان داده شده است. از مشخصه‌های قابل ذکر این ترکیبات گاف انرژی

همراه با تابعی تبدیلی-همبستگی در تقریب شیب تعمیم‌یافته¹ (GGA) که در مقایسه با تقریب‌های دیگر نتایج بهتری به دست می‌دهد، استفاده شده است [18]. مقادیر انرژی‌های قطع در بسط تابع موج و چگالی بار به ترتیب 60 و 600 ریدبرگ و تعداد نقاط مورد نیاز برای انتگرال‌گیری‌های منطقه اول بریلوئن $15 \times 15 \times 15$ در نظر گرفته شده‌اند. دقت همگرایی در تمام محاسبات خودسازگار برابر با 0,001 میلی الکترون‌ولت بر واحد فرمولی در نظر گرفته شد.

نتایج و بحث

ساختار بلوری ترکیبات سه‌تایی نیم‌هوسلر (گروه تقارنی $F\bar{4}3m$ ، شماره بلورنگاری 216)، به‌عنوان نمونه MnNiSb شامل یک شبکه براوه fcc با پایه سه اتمی است که اتم گروه اصلی جدول تناوبی، در اینجا Sb ، در مختصات $(0,0,0)$ ، اتم فلز واسطه بالا-ظرفیتی، در اینجا Ni ، در مختصات $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ، و اتم فلز واسطه پایین-ظرفیتی، در اینجا Mn ، در مختصات $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ قرار می‌گیرند. ترکیبات جدید نیم‌هوسلر d^0-d مطرح‌شده در این تحقیق از جایگزین کردن اتم فلز واسطه پایین-ظرفیتی در نیم‌هوسلرهای معمولی، با اتم فلزات قلیایی d^0 حاصل می‌گردد [13].

خواص الکترونی

به‌منظور مطالعه ساختار الکترونی ترکیبات نیم‌هوسلر مورد بررسی، ابتدا انرژی کل برحسب حجم یاخته بسط بلور محاسبه و با استفاده از برازش منحنی توسط معادله حالت مورناگان² [19] ثابت شبکه بهینه هر ترکیب حاصل گردید، که در شکل 1 این منحنی

¹ Generalized gradient approximation

² Murnaghan

³ Band structure

⁴ Density of states

⁵ Half-metallic energy gap

⁶ Bulk modulus

است. لازم به ذکر است که رفتار ترکیبات نیم‌فلز دیگر کاملاً مشابه این ترکیب بوده و در اینجا نشان داده نشده‌اند. با دقت در نحوه مشارکت اوربیتال‌های مختلف اتم‌ها در شکل 3 مشاهده می‌شود که نقش حالت‌های $Cr-3d$ و $Bi-6p$ در انرژی‌های نزدیک به تراز فرمی بسیار برجسته‌تر از اوربیتال‌های Rb می‌باشد (مقیاس چگالی حالت‌های جزئی در مورد اتم‌های Cr و Bi نسبت به فلز قلیایی Rb به میزان پنج برابر بزرگتر است). بنابراین پر واضح است که هیبریداسیون بین تراز $3d$ اتم فلزات واسطه Ti ، V و Cr با اوربیتال‌های تراز $6p$ اتم Bi نقش اساسی در بروز خاصیت نیم‌فلزی در بلورهای مورد مطالعه ایفا می‌کند، همچنین عدم بروز این خاصیت در $KScBi$ و $RbScBi$ را نیز می‌توان به ضعف بودن هیبریداسیون $p-d$ مطلوب نسبت داد.

جدول 1. ثابت شبکه تعادلی a برحسب آنگستروم، گاف انرژی نیم‌فلزی E_{HM} برحسب الکترون‌ولت، مدول حجمی B_0 برحسب گیگاپاسکال و مشتق اول مدول حجمی B' محاسبه شده برای $XYBi$ ($X=K, Rb; Y=Ti, V, Cr$)

$XYBi$	a	E_{HM}	B_0	B'
$KTiBi$	7,33	0,61	38,0	6,28
$RbTiBi$	7,37	0,48	38,3	5,41
$KVBi$	7,19	0,71	41,6	5,79
$RbVBi$	7,34	0,61	38,1	5,90
$KCrBi$	7,03	0,58	37,7	5,76
$RbCrBi$	7,41	0,46	33,9	5,42

خواص مغناطیسی

گشتاور مغناطیسی از اهمیت ویژه‌ای در علم اسپینترونیک برخوردار است. سؤال اساسی که در این مورد مطرح می‌شود این است که آیا قاعده‌ای منظم جهت تخمین گشتاور مغناطیسی کل قابل استنباط

نیم‌فلزی بزرگ در مقایسه با نیم‌فلزات نیم‌هویسلر معمولی می‌باشد [20]. مقادیر گاف انرژی نواری در کانال عایق (اقلیت) برای ترکیبات $KVBi$ ، $KCrBi$ ، $RbTiBi$ ، $RbVBi$ ، $KTiBi$ و $RbCrBi$ به ترتیب $1/39$ ، $1/40$ ، $1/43$ ، $1/60$ ، $1/63$ ، $1/66$ اندازه‌گیری شد. مقایسه این مقادیر با نتایج جدول 1 حکایت از کاهش گاف نواری در کانال عایق با افزایش ثابت شبکه تعادلی ترکیبات دارد که مطابق با انتظار است. لازم به ذکر است که در شبه‌پتانسیل‌های مورد استفاده در این مقاله اوربیتال‌های $5d$ ، $6s$ و $6p$ برای اتم Bi و اوربیتال‌های $3s$ ، $3p$ ، $3d$ برای فلزات واسطه در نظر گرفته شده است؛ همچنین اوربیتال‌های $3s$ ، $3p$ ، $3s$ و $4s$ برای فلز K و نیز اوربیتال‌های $4s$ ، $4p$ و $5s$ برای اتم فلز قلیایی Rb در محاسبات مورد استفاده قرار می‌گیرند.

همان‌طور که در مقدمه ذکر شد دست‌یابی به موادی که از قطبش اسپینی کامل در محدوده تراز فرمی برخوردار باشند از جنبه‌های کاربردی بسیار حائز اهمیت است. قطبش اسپینی طبق تعریف توسط رابطه زیر محاسبه می‌گردد:

$$P = \frac{D_{maj}(E_F) - D_{min}(E_F)}{D_{maj}(E_F) + D_{min}(E_F)} \quad 1$$

که $D_{min}(E_F)$ و $D_{maj}(E_F)$ به ترتیب بیانگر چگالی حالت‌های الکترونی کل برای اسپین اکثریت و اقلیت در تراز فرمی می‌باشند. همان‌طور که از شکل 2 مشاهده می‌گردد در تمامی ترکیبات تحت بررسی کمیت $D_{min}(E_F)$ برابر با صفر بوده و در نتیجه قطبش اسپینی کامل حاصل می‌گردد.

به‌منظور بررسی ماهیت نوارهای مختلف انرژی و نیز منشأ خصوصیت نیم‌فلزی ترکیبات تحت مطالعه، چگالی حالت‌های جزئی اتمی به‌صورت وابسته به اسپین مورد محاسبه قرار گرفت که برای ترکیب $RbCrBi$ به‌عنوان نمونه در شکل 3 نشان داده شده

و Z_{tot} تعداد کل الکترون‌های ظرفیت بر واحد فرمول شیمیایی است. با توجه به روابط 2 و 3 می‌توان گشتاور مغناطیسی کل را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$M_{tot} = (Z_{tot} - 2N_{min})\mu_B \quad 4$$

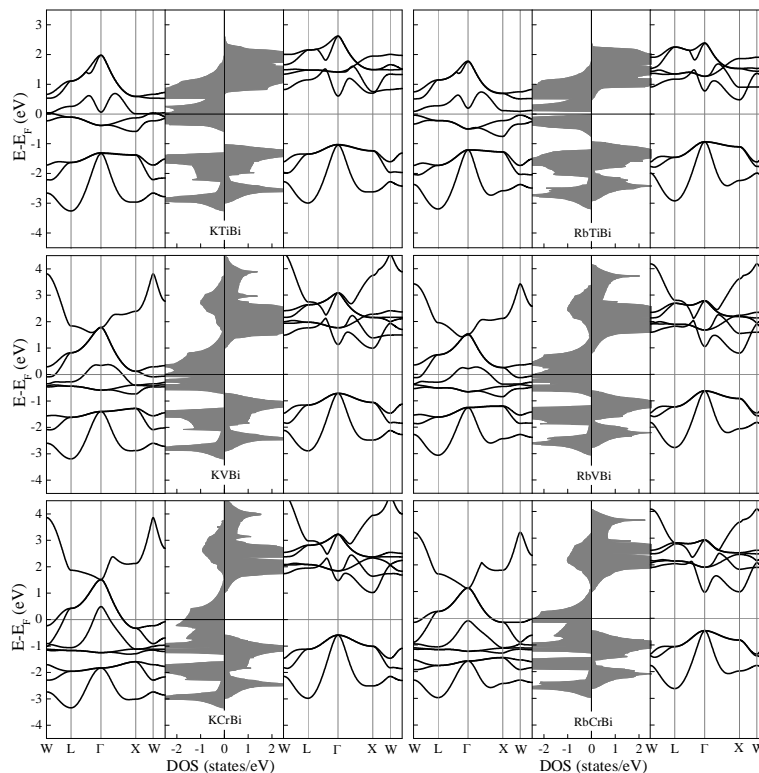
در شکل 2 ساختار نواری سمت راست و چپ برای هر ترکیب به ترتیب مربوط به اسپین‌های اقلیت و اکثریت می‌باشند. در تمام ترکیبات نیم‌فلز مورد مطالعه در این مقاله، تعداد اسپین‌های اقلیت از مجموع 3 اوربیتال p و یک اوربیتال s (که به علت انرژی پایین در شکل 2 دیده نمی‌شود) حاصل می‌گردد. بنابراین قاعده اسلیتر-پائولینگ در ترکیبات نیم‌هویسلر d^0-d مورد بررسی، با توجه به رابطه 4 به صورت $M_{tot} = (Z_{tot} - 8)\mu_B$ خواهد بود.

است؟ اسلیتر¹ و پائولینگ² رابطه‌ای بین گشتاور مغناطیسی کل و تعداد الکترون‌های ظرفیت ارائه کردند که به قاعده اسلیتر-پائولینگ معروف است [21,22]. با تعمیم این قاعده به نیم‌فلزات، شرط لازم برای بروز رفتار نیم‌فلزی در یک ترکیب، عدد صحیح بودن گشتاور مغناطیسی کل می‌باشد. گشتاور مغناطیسی کل از تفاضل تعداد اسپین‌های بالا و پایین (و یا اسپین‌های اکثریت و اقلیت) حاصل می‌گردد:

$$M_{tot} = (N_{maj} - N_{min})\mu_B \quad 2$$

که N_{maj} و N_{min} بیانگر تعداد اسپین‌های اکثریت (اقلیت) در ساختار نواری انرژی می‌باشد و مجموع آنها به صورت زیر بیان می‌شود:

$$Z_{tot} = N_{maj} + N_{min} \quad 3$$



شکل 2. ساختار نواری انرژی و چگالی حالت‌های الکترونی (DOS) ترکیبات $XYBi$ ($X=K, Rb$; $Y=Ti, V, Cr$). در هر مورد، ساختار نواری سمت راست و چپ به ترتیب مربوط به اسپین اقلیت و اکثریت می‌باشد.

¹ Slater

² Pauling

از ویژگی های یک ترکیب نیم فلز با جذابیت های کاربردی، وجود دمای کوری³ به حد کافی بالاتر از دمای اتاق می باشد. جهت تخمین این مشخصه مهم در ترکیبات مورد مطالعه، ابتدا با اندازه گیری اختلاف انرژی کل در حالت های فرومغناطیسی و غیرمغناطیسی، ثابت های جفت شدگی تبادلی⁴ توسط رابطه زیر محاسبه گردید:

$$J = \frac{\Delta E_{NM-FM}}{12|M_{TM}|^2}, \quad 5$$

که صورت کسر بیانگر اختلاف انرژی کل در حالت های فرومغناطیسی و غیرمغناطیسی و M_{TM} گشتاور مغناطیسی اتم فلزات واسطه Ti, V, Cr می باشند. سپس با شبیه سازی مونت کارلو⁵ مدل آیزینگ⁶، دمای کوری توسط رابطه $T_c = 9.79 \frac{J}{k_B}$ مطابق با جدول 2 حاصل گردید (k_B ثابت بولتزمن می باشد) [23].

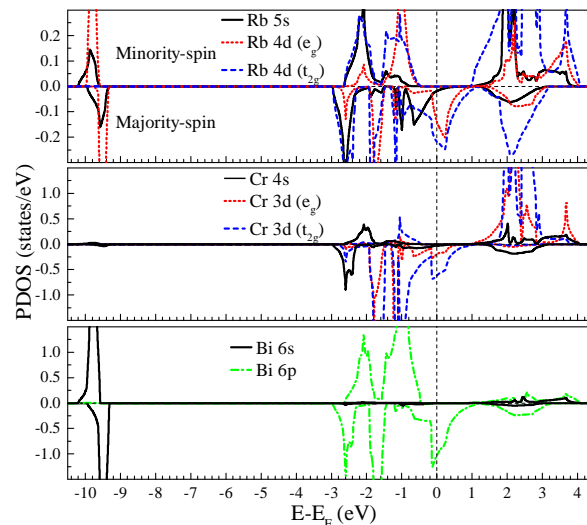
پایداری

همان طور که در مقدمه بیان شد یکی از مشکلات اساسی در مسیر کاربردی کردن ترکیبات نیم فلزی، ناپایداری شیمیایی و یا ساختاری آنهاست، به گونه ای که آلیاژهای نیم فلزی با جذابیت های فراوان نظری، در عمل تنها به صورت لایه های نازک و با ضخامت بسیار اندک، قابل ساخت یا بهره برداری عملی هستند. انرژی تشکیل هر ساختار که از تفاضل انرژی کل و مجموع انرژی های عناصر سازنده آن ساختار حاصل می شود، معیار مناسبی برای پایداری شیمیایی می باشد. منفی بودن انرژی تشکیل دلالت بر ترجیح هر کدام از عناصر به تشکیل بلور نسبت به مجزا بودن از یکدیگر دارد. مقادیر انرژی تشکیل برای نیم فلزات RbVBi , KCrBi , RbTiBi , RbTiBi , KVBi ،

جدول 2. گشتاورهای مغناطیسی جزئی و کل برحسب μ_B و دمای کوری T_c برحسب کلین برای ترکیبات نیم فلز XYBi ($X=\text{K, Rb}; Y=\text{Ti, V, Cr}$) در تمامی موارد قاعده اسلیتر-پائولینگ $M_{tot} = (Z_{tot} - 8)\mu_B$ برقرار است.

XYBi	M_x	M_Y	M_{Bi}	M_{tot}	T_c
KTiBi	0,08	2,06	-0,17	2,00	1157
RbTiBi	0,10	2,07	-0,19	2,00	1260
KVBi	0,05	3,47	-0,52	3,00	943
RbVBi	0,07	3,41	-0,51	3,00	951
KCrBi	0,11	4,54	-0,59	4,00	902
RbCrBi	0,12	4,41	-0,58	4,00	981

گشتاورهای مغناطیسی جزئی و کل برای ساختارهای نیم فلز XYBi ($X=\text{K, Rb}; Y=\text{Sc, Ti, V, Cr}$) مطابق با جدول 2 محاسبه شدند. M_{tot} در تمامی موارد عددی صحیح بوده و در توافق کامل با قاعده اسلیتر-پائولینگ می باشد. با دقت در مقادیر گشتاورهای مغناطیسی جزئی ملاحظه می شود که سهم غالب در هر گشتاور مغناطیسی کل عمدتاً ناشی از اتم فلز واسطه می باشد.



شکل 3. منحنی چگالی حالت های جزئی (PDOS) اتمی ترکیب نیم هویسر RbCrBi .

³ Curie temperature

⁴ Exchange correlation constants

⁵ Monte Carlo

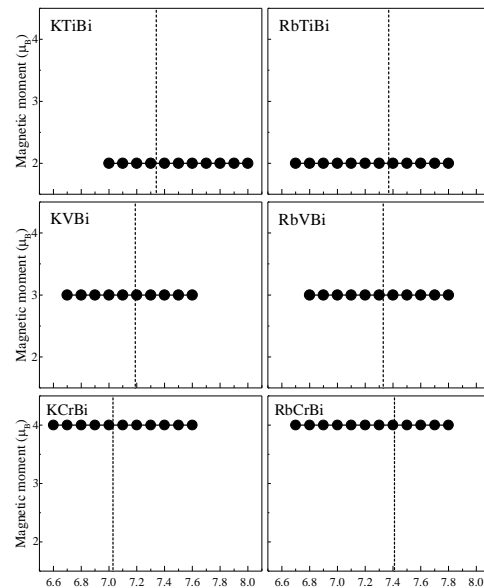
⁶ Ising model

گرفت [24]. نتایج حاصل شده در شکل 5 نشان داده شده است. در این شکل عدد بالای هر ستون بیانگر شماره بلورشناسی ساختار است. ملاحظه می‌شود که در تمام موارد ساختار نیم‌هوسلر با شماره بلورشناسی 216 حالت پایه می‌باشد. بنابراین ساختارهای معرفی شده در این تحقیق خاصیت نیم‌فلزی را در حالت پایه خود بروز می‌دهند.

ساختارهای بلند-روی⁷ (ZB) حاصل از ترکیب فلزات واسطه با گروه پنجم (نایکوژن‌ها⁸) و ششم (چلکوژن‌ها⁹) جدول تناوبی در بسیاری موارد خاصیت نیم‌فلزی از خود بروز می‌دهند و بدین جهت بسیار مورد توجه محققان هستند. علی‌رغم جذابیت‌های فراوان، در کلیه موارد بررسی شده ساختار بلند-روی پایدارترین حالت انرژی این ترکیبات نیست. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که افزودن اتم‌های فلزات قلیایی d⁰ به این ترکیبات منجر به بروز خاصیت نیم‌فلزی در پایدارترین حالت انرژی می‌گردد. طبق نتایج گزارش شده، ترکیبات TiBi، VBi و CrBi تنها در ساختار بلند-روی، که حالت پایه آنها نیست، خاصیت نیم‌فلزی بروز می‌دهند [25-27]، اما نتایج حاصل در این مقاله نشان می‌دهد که اضافه کردن اتم‌های فلزات قلیایی d⁰ مانند K و Rb به این ترکیبات علاوه بر حفظ خاصیت نیم‌فلزی و بدون تغییر در هیبریداسیون p-d، به پایداری ساختاری نیز می‌انجامد که از جنبه‌های عملی بسیار حائز اهمیت خواهد بود.

با 1/28، -0/42، -0/29، -0/67، -0/75 و -1/42 الکترون‌ولت محاسبه گردید که دلیلی بر پایداری شیمیایی این ترکیبات می‌باشد.

از ویژگی‌های مثبت یک بلور نیم‌فلز عدم حساسیت گشتاور مغناطیسی کل به تغییرات ثابت شبکه می‌باشد، به‌گونه‌ای که در یک محدوده وسیع حوالی ثابت شبکه تعادلی مقدار گشتاور مغناطیسی همچنان عددی صحیح باقی بماند. این ویژگی بیانگر حفظ خاصیت نیم‌فلزی نه تنها در ثابت شبکه بهینه بلکه در محدوده‌ای وسیع اطراف آن می‌باشد. در شکل 4 نحوه تغییرات گشتاور مغناطیسی کل و ثابت شبکه برای ترکیبات نیم‌فلز مورد بررسی نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد گشتاور مغناطیسی کل به تغییرات ثابت شبکه حساس نبوده و همچنان عددی صحیح باقی می‌ماند.



شکل 4. تغییرات گشتاور مغناطیسی کل نسبت به ثابت شبکه. خط‌چین عمودی بیانگر ثابت شبکه تعادلی هر ترکیب است.

به‌منظور بررسی پایداری ساختاری و یافتن حالت پایه ترکیبات، نرم‌افزار بهینه‌سازی USPEX در حالت جفت‌شده با نرم‌افزار کوآنتوم اسپرسو مورد استفاده قرار

⁷ Zinc-blende

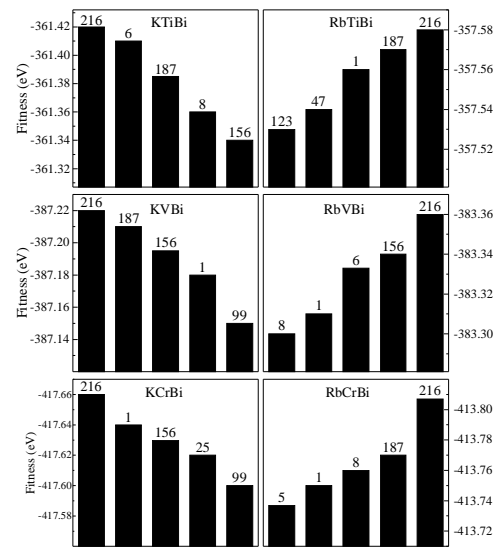
⁸ Pnictogens

⁹ Chalcogens

با اندازه‌گیری اختلاف انرژی کل در حالت‌های فرومغناطیسی و غیرمغناطیسی، ثابت‌های جفت‌شدگی تبدلی محاسبه گردید و در ادامه با شبیه‌سازی مونت کارلو مدل آیزینگ، دمای کوری ترکیبات محاسبه شد، که در تمامی موارد دمای کوری حاصل بسیار بالاتر از دمای اتاق به‌دست آمد. بررسی ساختارهای بلوری این مواد نشان داد که وجود اتم فلز قلیایی d^0 منجر به پایداری ساختاری و در عین حال حفظ خاصیت نیم‌فلزی در حالت پایه این ترکیبات نیم‌هویسلر جدید می‌گردد. انرژی تشکیل این ترکیبات مقداری منفی به‌دست آمد که دلیلی بر پایداری شیمیایی می‌باشد. ترکیبات فوق نامزدهای خوبی برای کاربردهای اسپینترونیکی محسوب می‌شوند چرا که علاوه بر پایداری ساختاری و گاف نیم‌فلزی بزرگ از دمای کوری بالایی نیز برخوردار هستند.

مرجع‌ها

- [1] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnár, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, Spintronics: a spin-based electronics vision for the future, *Science* **294**, (2001) 1488.
- [2] S. Bhatti, R. Sbiaa, A. Hirohat, H. Ohno, S. Fukami, S.N. Piramanayagam, Spintronics based random access memory: a review, *Mater. Today* **20**, (2017) 530.
- [3] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, Description, *Physical Review Letters* **50**, (1983) 2024.
- [4] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Investigation of Co_2FeSi : The Heusler compound with highest Curie temperature



شکل 5. نمودار میله‌ای انرژی کل ترکیبات $XYBi$ ($X=K, Rb$; $Y=Ti, V, Cr$) محاسبه شده توسط نرم‌افزار USPEX. عدد بالای هر ستون شماره بلورشناسی ساختار است.

نتیجه‌گیری

ویژگی‌های الکترونی، مغناطیسی و پایداری ساختاری ترکیبات نیم‌هویسلر d^0-d جدید $XYBi$ ($X=K, Rb$; $Y=Ti, V, Cr$) با استفاده از محاسبات اصول اولیه ساختار الکترونی و در چارچوب نظریه تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که 6 مورد از این ترکیبات شامل KTiBi , RbTiBi , KVBi , RbVBi , KCrBi و RbCrBi رفتار نیم‌فلزی بروز می‌دهند؛ و گاف انرژی نیم‌فلزی آنها در محدوده 0,46 تا 0,71 الکترون‌ولت محاسبه گردید. بررسی چگالی حالت‌های الکترونی جزئی اتمی نشان داد که هیبریداسیون $p-d$ بین اوربیتال‌های $3d$ فلزات واسطه Ti, V و Cr با اوربیتال‌های تراز $6p$ اتم Bi دلیل اصلی بروز رفتار نیم‌فلزی می‌باشد. گشتاور مغناطیسی کل به‌دست آمده برای این مواد در توافق با رابطه اسلیتر-پائولینگ $M_{tot} = (Z_{tot} - 8)\mu_B$ بوده و عدد صحیح بودن آن در محدوده وسیعی اطراف ثابت شبکه تعادلی بیانگر عدم حساسیت خاصیت نیم‌فلزی به پارامتر شبکه می‌باشد.

- [12] A. Stroppa, S. Picozzi, A.J. Freeman, Electronic structure and ferromagnetism of Mn-doped group-IV semiconductors, *Physical Review B* **68**, (2003) 155203.
- [13] A. Dehghan, S. Davatolhagh, d⁰-d half-Heusler alloys: A potential class of advanced spintronic materials, *Journal of Alloys and Compounds* **772**, (2019) 132.
- [14] A. Dehghan, S. Davatolhagh, Dirac-like half-metallicity of d⁰-d half-Heusler alloys, *Physica C* **552**, (2018) 53.
- [15] D. Huang, Y.-J. Zhao, L.-J. Chen, D.-H. Chen, Y.-Z. Shao, Structural instability of epitaxial zinc-blende vanadium pnictides and chalcogenides for half-metallic ferromagnets, *Journal of Applied Physics* **104**, (2008) 053709.
- [16] J.E. Pask, L.H. Yang, C.Y. Fong, W.E. Pickett, S. Dag, Six low-strain zinc-blende half metals: An ab initio investigation, *Physical Review B* **67**, (2003) 224420.
- [17] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougousis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samo, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, (2009) 395502.
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters* **77**, (1996) 3865.
- and magnetic moment, *Applied Physics Letters* **88**, (2006) 032503.
- [5] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, *Physical Review B* **66**, (2002) 174429.
- [6] J.H. Park, E. Vescovo, H.J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesan, Direct evidence for a half-metallic ferromagnet, *Nature* **392**, (1998) 794.
- [7] F.J. Jedema, A.T. Filip, B.J. Van Wees, Electrical spin injection and accumulation at room temperature in an all-metal mesoscopic spin valve, *Nature* **410**, (2001) 345.
- [8] I. Galanakis, P. Mavropoulos, Zinc-blende compounds of transition elements with N, P, As, Sb, S, Se, and Te as half-metallic systems, *Physical Review B* **67**, (2013) 104417.
- [9] M.G. Sreenivasan, J.F. Bi, K.L. Teo, T. Liew, Systematic investigation of structural and magnetic properties in molecular beam epitaxial growth of metastable zinc-blende CrTe toward half-metallicity, *Journal of Applied Physics* **103**, (2008) 043908.
- [10] M. Sieberer, J. Redinger, S. Khmelevskyi, P. Mohn, Ferromagnetism in tetrahedrally coordinated compounds of I/II-V elements: Ab initio calculations, *Physical Review B* **73**, (2006) 024404.
- [11] R.J. Soulen Jr., J.M. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S.F. Cheng, P.R. Broussard, C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, A. Barry, J.M. D. Coey, Measuring the Spin Polarization of a Metal with a Superconducting Point Contact, *Science* **282**, (1998) 85.

- in the Hypothetical Zinc-Blende VBi, *Journal of Low Temperature Physics*, **135**, (2004) 314.
- [19] F.D. Murnaghan, The Compressibility of Media under Extreme Pressures, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A.* **30**, (1994) 244.
- [20] L. Feng, E.K. Liu, W.X. Zhang, W.H. Wang, G.H. Wu, First-principles investigation of half-metallic ferromagnetism of half-Heusler compounds XYZ, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **351**, (2014) 92.
- [21] J.C. Slater, The Ferromagnetism of Nickel. II. Temperature Effects, *Physical Review* **49**, (1936) 931.
- [22] L. Pauling, The Nature of the Interatomic Forces in Metals, *Physical Review* **54**, (1938) 899.
- [23] N. Sivadas, M.W. Daniels, R.H. Swendsen, S. Okamoto, D. Xiao, Magnetic ground state of semiconducting transition-metal trichalcogenide monolayer, *Physical Review B* **91**, (2015) 235425.
- [24] A.O. Lyakhov, A.R. Oganov, H. Stokes, Q. Zhu, New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX, *Computer Physics Communications* **184**, (2013) 1172.
- [25] Z.Y. Chen, B. Xu, G.Y. Gao, Half-metallic ferromagnetism with low magnetic moment in zinc-blende TiBi from first-principles calculations, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **347**, (2013) 14.
- [26] N. Reisi, F. Ahmadian, The Study of HalfMetallicity in Zincblende CrBi (001) and VBi (001) Surfaces and CrBi/InSb (001) and VBi/InSb (001) Interfaces, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **30**, (2017) 1231.
- [27] M. Zhang, H. Hu, G. Liu, Z. Liu, Y. Cui, G. Wu, Half-Metallic Ferromagnetism