

Half-metallic behavior, thermodynamic stability and thermoelectric performance of new CoXMnSi (X=Rh, Tc) quaternary Heuslers

Mansoure Ilkhani*

Department of Physics, Faculty of Science, Shahr-e-Qods Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Received: 17.08.2020 Final revised: 10.07.2021 Accepted: 03.08.2021

Doi link: [10.22055/JRMBS.2021.17055](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.17055)

Abstract

Half-metallic, thermoelectric, and also thermodynamic stability of CoXMnSi (X = Rh, Tc) quaternary Heusler compounds were performed by density functional theory calculations. These compounds have an equilibrium volume with the lattice constants of 5.81 and 5.77 Å for CoRhMnSi and CoTcMnSi, respectively, which is consistent with the other functions. Moreover, the bulk moduli of these compounds have been calculated to be 225.8GPa and 242.5GPa, respectively, which indicates their very high crystalline hardness. Thermodynamic phase diagrams confirmed the thermodynamic stability of these compounds. Electronic calculations show half-metallic behavior with 100% spin polarization at the Fermi level for both compounds. The CoRhMnSi has 0.65eV and 0.72eV, and CoTcMnSi has 0.22eV and 0.51eV spin gap in minority spin when applying the GGA and GGA+U approximations, respectively. Also, the study of thermoelectric properties shows that these compounds with a figure of merit index of 0.99 at room temperature are suitable candidates for thermoelectric purposes, which is in agreement with other works

Keywords: DFT, CoXMnSi (X = Rh, Tc) compounds, half-metallic behavior, thermoelectric, thermodynamic phase diagram.

*Corresponding Author: m.ilkhani@godsiau.ac.ir



رفتار نیمه‌فلزی، پایداری ترمودینامیکی و عملکرد ترموالکتریکی

هویسلرهای چهارتایی جدید CoX MnSi ($X=\text{Rh, Tc}$)

منصوره ایلخانی*

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، واحد شهرقدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: 1399/05/27 ویرایش نهایی: 1400/04/19 پذیرش: 1400/05/12

Doi link: [10.22055/JRMBS.2021.17055](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2021.17055)

چکیده

مطالعه رفتار نیمه‌فلزی، ترموالکتریکی و پایداری ترمودینامیکی ترکیب‌های جدید هویسلر چهارتایی CoX MnSi ($X=\text{Rh, Tc}$) بر مبنای محاسبات نظریه تابعی چگالی انجام پذیرفته است. این ترکیب‌ها دارای حجم تعادلی هستند و برای آنها ثابت‌های شبکه تعادلی 5/81 و 5/77 آنگستروم به ترتیب برای CoRh MnSi و CoTc MnSi به دست آمد که در تطابق با دیگر کارها است. بررسی نمودارهای فاز ترمودینامیکی نشان داد که این دو ترکیب در تمام شرایط ترمودینامیکی پایدار خواهند بود. همچنین مدول حجمی این دو ترکیب به ترتیب 225/8 و 242/5 گیگا پاسکال محاسبه شده است که نشان از سختی بسیار بالای بلوری آنها دارد. محاسبات ساختار الکترونی بیانگر رفتار نیمه فلزی با قطبش اسپینی 100% در هر دو ساختار است. ترکیب CoRh MnSi در اسپین اقلیت با تقریب‌های GGA و GGA+U دارای گاف‌های 0/65 و 0/72 الکترون ولت و ترکیب CoTc MnSi نیز بر اساس تقریب‌های فوق دارای گاف 0/22 و 0/51 الکترون ولت شده است. همچنین بررسی خواص ترموالکتریکی نشان می‌دهد که این ترکیب‌ها با شاخص مریت 0/99 در دمای اتاق کاندیداهای مناسبی برای مقاصد ترموالکتریکی هستند.

کلیدواژگان: نظریه تابعی چگالی، ترکیبات CoX MnSi ($X=\text{Rh, Tc}$), رفتار نیمه‌فلزی، ترموالکتریکی، دیاگرام فاز ترمودینامیکی

مقدمه

ترکیب‌های هویسلری به واسطه بروز رفتار ترموالکتریکی بسیار خوب توجهات بسیاری را به خود جلب نموده‌اند [11-6]. در این بین ترکیبات هویسلر کامل X_2YZ که در ساختار مکعبی با گروه فضایی $Fm-3m(216)$ متبلور می‌شوند خواص جالب اسپیترونیکی و ابرسانایی [15-12] را از خود نشان داده‌اند. قسمت بزرگ ترکیب‌های هویسلری شناخته شده تا کنون شامل فلزات واسطه سه‌تایی X_2YZ می‌باشند (جایی که X, Y فلزات واسطه و Z عنصر گروه اصلی هستند) که وجود حالت‌های اوربیتال d اشغال نشده مربوط به عناصر مغناطیسی در زیرشبکه‌ها

مبدل‌های ترموالکتریکی به‌عنوان منابع انرژی سبز در سال‌های اخیر در کانون توجه بوده‌اند چراکه بازیافت حرارت اتلافی و تبدیل آن به توان الکتریکی منجر به افزایش بهره‌وری از انرژی هدر رفته می‌شود که این یک چالش در دنیای امروزه به شمار می‌رود. عملکرد ترموالکتریکی توسط شاخص مریت $ZT=S^2\sigma T/K$ قابل اندازه‌گیری است که در این رابطه: S ضریب سیبک، σ رسانندگی الکترونی، K_{el} رسانندگی گرمایی حامل‌های بار و T دما هستند [5-1].

*نویسنده مسئول: m.ilkhani@qodsiau.ac.ir

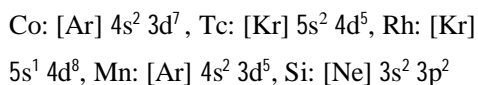
باز نشر این مقاله با ذکر منبع آزاد است.

این مقاله تحت مجوز کپی‌رایت کامنز تخصصی 4.0 بین‌المللی می‌باشد.



روش محاسبات

محاسبات اصول اولیه با استفاده از نظریه تابعی چگالی قطبیده اسپینی با روش امواج تخت بهبود یافته خطی با پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارجوب کد Wien2K انجام شد [34]. به منظور مطالعه دقیق تر ساختار الکترونی پتانسیل هابارد (U) را به همراه تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) استفاده شده است [35,36]. مش بندی نقاط K در منطقه اول بریلوئن با مرکزیت نقطه Γ را $15 \times 15 \times 15$ و مقدار $R_{mt}K_{max}$ را 8 انتخاب نمودیم. با توجه به پیکربندی اوربیتالی اتم‌های Co, Tc, Rh, Mn و Si که به صورت زیر است، اوربیتال‌های لایه ظرفیت آنها از لایه‌های مغزه و شبه‌مغزه جدا می‌شوند:



در نرم‌افزار وین تو کی، برای این جداسازی از دو ابزار انرژی جداسازی و تنظیم شعاع کرات موافق تین استفاده می‌شود. بنابراین برای جداسازی الکترون‌های لایه ظرفیت از الکترون‌های شبه مغزه انرژی جداسازی معادل 6- ریدبرگ انتخاب شد و شعاع کره‌های موافق تین برای اتم‌های Co, Tc, Rh, Mn و Si به ترتیب، 2/2, 2/5, 2/5, 2/2 و 2 انتخاب شدند. ویژگی‌های ترموالکتریکی این ساختارهای هویسلری با اعمال نظریه شبه کلاسیکی بولتزمن در چارجوب کد BoltzTraP (بولتزترپ) محاسبه شدند [37].

پایداری ساختار بلوری

بهینه‌سازی ساختاری هویسلرهای CoRhMnSi و CoTcMnSi نشان داد که این دو ترکیب در ساختار مکعبی مرکز سطحی از نوع LiMgPdSn- با گروه فضایی F4-3m شامل موقعیت‌های اتمی نشان داده شده در شکل 1 متبلور می‌شوند.

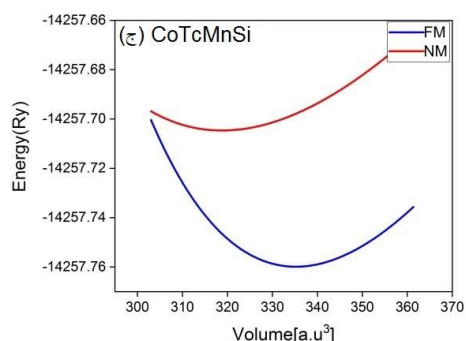
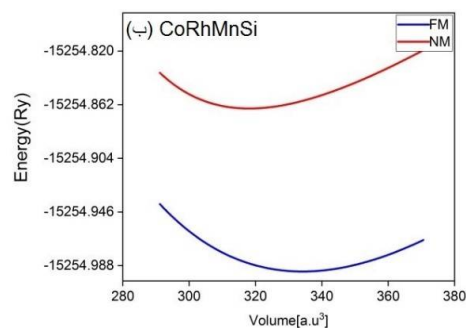
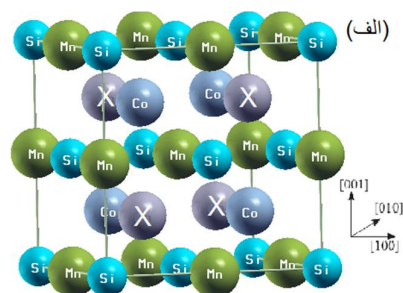
سبب بروز رفتارهای مغناطیسی متفاوت در این مواد می‌شوند. در صورتی که یکی از اتم‌های X توسط عناصر فلزی واسطه دیگری جایگزین شود شاهد ایجاد ترکیب هویسلری با ساختار چهارتایی XX'YZ خواهیم بود که گروه فضایی (F4-3m(226) را به خود اختصاص می‌دهند. تا به امروز تحقیقات نظری و تجربی بسیاری بر هویسلرهای چهارتایی صورت گرفته است [20-16] که وجود رفتار نیمه‌فلزی [23-21] و دمای کوری بالا [24, 25] را برای این ترکیب‌ها پیش‌بینی کرده‌اند.

در این بین ترکیب‌های چهارتایی بر مبنای اتم کبالت: CoXMnSi (X=Rh, Tc) به عنوان مواد جدید هویسلری با بروز رفتار نیمه‌فلزی مغناطیسی خوب زمینه مطالعات بسیاری را فراهم نموده‌اند. طبق گزارشات ارائه شده توسط Ashis Kundu و همکاران [26]، دو ترکیب CoXMnSi (X=Rh, Tc) در ساختار بلوری LiMgPdSn-type [27, 28] با گروه فضایی F4-3m متبلور می‌شوند. نتایج این بررسی‌ها نشان داد که این دو ترکیب با دمای کوری بالا و گشتاور مغناطیسی‌های $3\mu_B$ و $5\mu_B$ برای CoTcMnSi و CoRhMnSi طبق قانون اسلایتر-پاولینگ ($M_{tot} 24$) $(N_V -)$ نیمه‌فلزات فرومغناطیسی با قطبش اسپینی 100% در سطح فرمی هستند [27-29]. گاف اسپینی ترکیب CoRhMnSi، 0/58 الکترون ولت گزارش شده است [27]. همچنین دیگر محاسبات نشان داده است که این دو ترکیب دارای پایداری از نقطه نظر انرژی هستند و انرژی تشکیل CoRhMnSi و CoTcMnSi به ترتیب 2/82- و 3/14- الکترون ولت گزارش شده است [26]. ساختار CoRhMnSi دارای سختی بلوری 209/29 گیگا پاسکال و پایداری کشسانی است [33-29, 27]. مطالعه پیش رو بررسی‌های خود شامل خواص ساختاری، الکترونی، رفتار ترموالکتریکی و نیز پایداری مکانیکی و ترمودینامیکی این ترکیب‌ها را با به‌کارگیری محاسبات اصول اولیه ارائه نمودیم.

گزارش‌ها می‌باشد [26-29]. در شکل 1، منحنی‌های انرژی برحسب حجم CoXMnSi ($X=\text{Rh}, \text{Tc}$) در فاز فرومغناطیس (FM) و غیر مغناطیسی (NM) نمایش داده شده‌اند. مشاهده شده است که در هر دو نمودار نقطه کمینه در فاز فرومغناطیس پایین‌تر از فاز غیرمغناطیس است، بنابراین در شرایط فرومغناطیس پایداری آنها بیشتر است و این ترکیب‌ها ترجیح می‌دهند به فاز فرومغناطیس گذار کنند. نکته قابل توجه آنکه نمودارهای انرژی-حجم فازهای فرومغناطیسی و غیرمغناطیسی ترکیب CoRhMnSi در محدوده حجم تعادلی یکدیگر را قطع نمی‌کنند، که نشان می‌دهد تحت اعمال فشار مثبت و منفی (استرس و استرین) گذار فازی در محدوده آستانه تحمل بلور رخ نمی‌دهد. اما در نمودار ترکیب CoTcMnSi مشاهده می‌شود که دو نمودار رسم شده در سمت حجم‌های کوچکتر از حجم تعادلی (وقتی که تحت استرس قرار دارد)، دو نمودار یکدیگر را قطع خواهند کرد که بر اساس معادلات ترمودینامیکی، فشار گذاری معادل $126/54$ گیگاپاسکال برای این گذار به‌دست آمد. اما در حجم‌های بزرگ‌تر دو نمودار دارای واگرایی هستند که نشان‌دهنده آن است که تحت هیچ شرایطی گذار نخواهیم داشت و در حالت استرین همواره فاز فرومغناطیس پایدارتر است.

جدول 1. مقادیر، ثابت‌های شبکه بهینه شده (a)، مدول انبوه (B) و مشتق آن (B')، نسبت (B/G) و انرژی تشکیل بلوری (E_f) محاسبه شده برای ترکیب‌های CoRhMnSi و CoTcMnSi .

Compound	a (Å)	B (GPa)	B'	E _f (Ryd)
CoRhMnSi	5,81	225,8	5,21	-0,38
CoTcMnSi	5,77	242,5	5,33	-0,44
کارهای دیگر:				
CoRhMnSi	5,83 ^a 5,83 ^b 5,83 ^c 5,82 ^d			-0,20 ^d



شکل 1. الف: ساختار بلوری و (ب، ج) منحنی E-V ترکیب‌های CoXMnSi ($X=\text{Rh}, \text{Tc}$) در دو فاز مغناطیسی (FM) و غیر مغناطیسی (NM)

پارامترهای شبکه اعم از ثابت‌های شبکه بهینه شده (a)، مدول انبوه و مشتق آن در فشار صفر از طریق برازش انرژی کل برحسب حجم تعادلی، از معادله حالت‌های مورناگون [38] زیر محاسبه شد.

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

در این معادله E_0 انرژی تعادلی، V_0 حجم معادل در فشار صفر، B مدول انبوه و B' مشتق آن در $P=0$ است. طبق نتایج، ثابت‌های شبکه به‌دست آمده در توافق با مقادیر نظری پیش‌بینی شده توسط دیگر

CoTcMnSi ماهیتی کشسان دارد که در تطابق با مرجع شماره 28 است.

همچنین ضریب ناهمسانگردی (A) محاسبه شده برای CoTcMnSi عددی در حدود یک شده و برای CoRhMnSi نزدیک به یک، که بیانگر ناهمسانگردی کشسانی در CoRhMnS است. همچنین مقادیر بالای دمای ذوب و دبای به دست آمده نشان دهنده سختی بلور این دو ترکیب هستند.

جدول 2. مقادیر محاسبه شده، ثابت‌های کشسانی (C_{ij})، مدول یانگ (E)، مدول shear (G)، نسبت (B/G)، ضریب پواسون (ν)، ضریب ناهمسانگردی (A) در مقیاس GPa، دمای دبای (θ_D) و دمای نقطه ذوب (T_m) ترکیب‌های CoRhMnSi و CoTcMnSi.

Compound	CoRhMnSi	CoTcMnSi
C11	407,9	314,8
C12	174,8	204,0
C44	257,1	126,1
E	450,3	243,3
G	187,2	87,3
ν	0,20	0,34
B/G	1,3	2,8
A	0,79	1,08
θ _D	536,2	499,9
T _m ±300	2530,7	2410,0

نمودار پایداری فازی

یکی از ابزارهای مناسب در بررسی پایداری ساختاری مواد، نمودارهای دیاگرام فازی هستند. بنابراین برای دو ترکیب مورد نظر با به‌کارگیری نظریه تابعی چگالی در شرایط تعادلی T=P=0 انرژی آزاد

CoTcMnSi	5,79 ^a			-0,23 ^a
----------	-------------------	--	--	--------------------

a. مرجع 26، b. مرجع 27، c. مرجع 28، d. مرجع 29

خواص کشسانی

پایداری مکانیکی این مواد را با محاسبه ضرایب کشسانی مورد بررسی قرار دادیم. در جدول 2، ثابت‌های کشسانی و پارامترهای وابسته به آنها نظیر مدول یانگ (E) و مدول برشی¹ (G)، ضریب پواسون، نسبت B/G، دمای دبای و نقطه ذوب را با استفاده از تقریب Voigt-Reuss-Hill (VRH) طبق روابط زیر ارائه نمودیم [39,40].

$$E = \frac{9BG}{(3B+G)} \quad 1$$

$$G_{Voigt} = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad 2$$

$$G_{Reuss} = 5(4S_{11} - 4S_{12} + 4S_{44})^{-1} \quad 3$$

$$S = C^{-1}, \nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad 4$$

$$G_{Hill} = 1/2(G_{Voigt} + G_{Reuss}) \quad 5$$

از آنجا که شرط: $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$ برقرار است، می‌توان گفت که این دو ترکیب در حالت تعادلی دارای پایداری کشسانی هستند که در تطابق با دیگران است [28]. مدول یانگ (E) نشان دهنده سختی مواد است [41] که رابطه بین تنش‌های استرسی² و کششی³ را بیان می‌کند. مقادیر مدول‌های انبوهه، برشی و یانگ نشان می‌دهند که ترکیب‌های مدنظر شرایط پایداری مکانیکی را دارند. نسبت B/G که توسط Pugh [42] شناسایی شد نشان دهنده استحکام مکانیکی ماده است. اگر این نسبت کمتر از مقدار 1/75 بوده و هم‌زمان ضریب پواسون (ν) کمتر از 0/33 باشد، ماده شکننده⁴ است و در غیر این صورت کشسان⁵ خواهد بود. طبق نتایج به دست آمده CoRhMnSi طبیعتی شکننده و

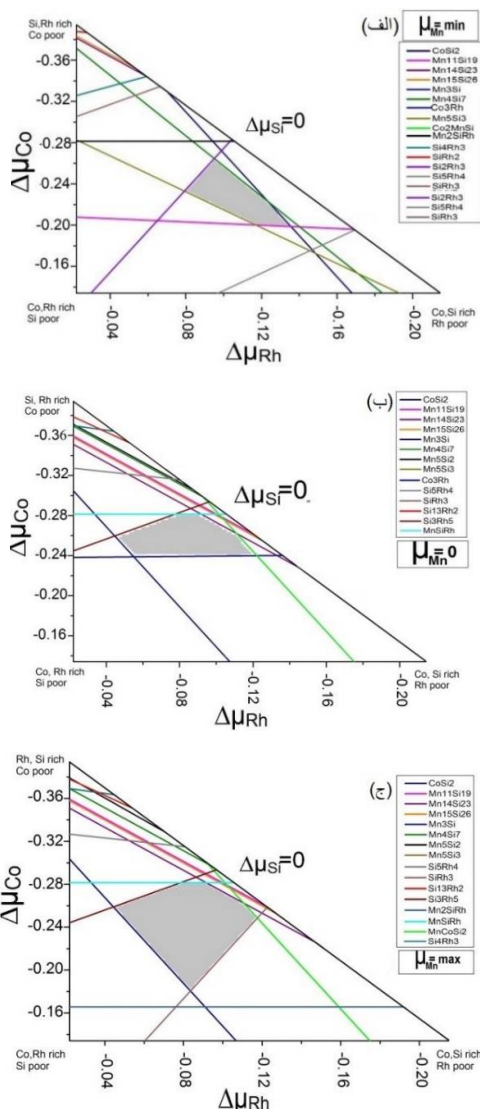
⁴ brittle

⁵ ductile

¹ shear

² stress

³ strain



شکل 2. نمودار دیاگرام فازی ترکیب $CoRhMnSi$ برای سه مقدار متفاوت کمینه، الف: صفر، ب: بیشینه و صفر، ج: μ_{Mn} . نواحی مجاز پایداری در شکل‌ها هاشور خورده‌اند. واحد $\Delta\mu_{Rh}$ ، $\Delta\mu_{Co}$ و $\Delta\mu_{Si}$ برحسب ری‌دبرگ می‌باشند.

انبوهه را برحسب پتانسیل شیمیایی اتم‌های تشکیل دهنده آنها به صورت زیر محاسبه نمودیم [43-44]:

$$\mu_{Co} + \mu_{Rh} + \mu_{Mn} + \mu_{Si} = G_{CoRhMnSi}^{bulk} \quad 6$$

$$\mu_{Co} + \mu_{Tc} + \mu_{Mn} + \mu_{Si} = G_{CoTcMnSi}^{bulk} \quad 7$$

از آنجا که ترکیب‌های هویسلری شامل 4 اتم در سلول واحد هستند بنابراین برای بررسی انرژی آزاد آنها چهار متغیر اصلی در مسئله خواهیم داشت. لذا در سه شکل مجزا نمودارهای فازی را برای شرایطی که پتانسیل شیمیایی اتم‌های Mn مقادیر کمینه، بیشینه و صفر را داشته باشند، مورد بررسی و آنالیز قرار دادیم. از مقایسه این سه نمودار مشاهده می‌شود که برای $CoRhMnSi$ در حالت بیشینه μ_{Mn} بزرگترین سطح مقطع و در کمینه μ_{Mn} ، کمترین سطح مقطع و برای $CoTcMnSi$ در حالت $\mu_{Mn}=0$ کمترین سطح مقطع و در بیشینه μ_{Mn} بیشترین سطح مقطع را خواهیم داشت. این نمودارها نشان می‌دهند که تحت هر شرایطی امکان تبلور ساختارهای $CoXMnSi$ ($X=Rh, Tc$) وجود دارد. نکته مشترک این نمودارها آن است که تحت تمام شرایط ترمودینامیکی نشان داده شده این نمودارها دارای ناحیه مجاز تبلور هستند که نشان دهنده شانس بالای آنها در رشد بلورشان در آزمایشگاه است. قابل ذکر است که تا به حال دیاگرام فازی برای این ترکیبات در دیگر مقالات رسم نشده است. ناحیه مجاز در این دیاگرام‌ها از روابط زیر قابل دستیابی‌اند:

$$E_{CoRh(Tc)MnSi} - E_{Rh(Tc)MnSi} \leq \mu_{Co} \leq E_{Co}^b \quad 8$$

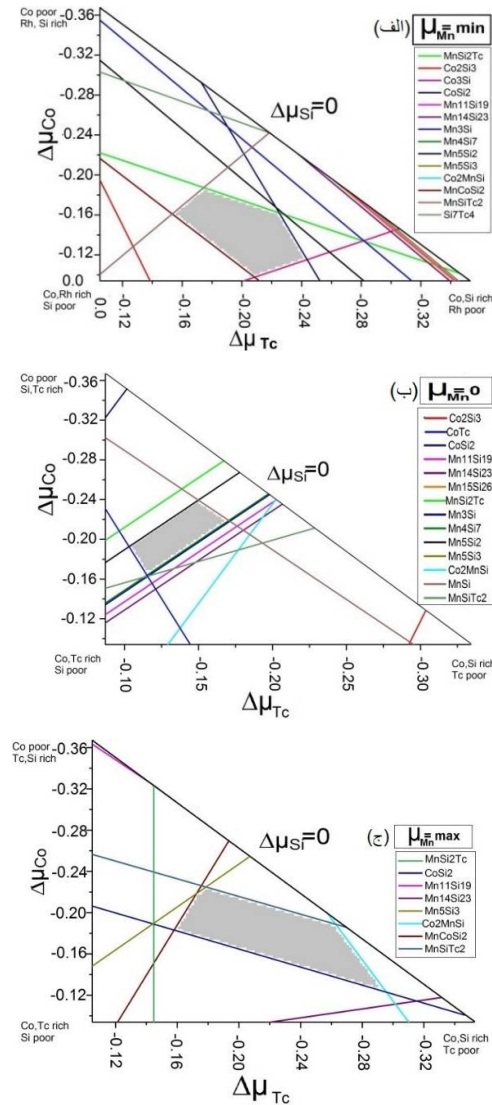
$$E_{CoRhMnSi} - E_{CoMnSi} \leq \mu_{Rh} \leq E_{Rh}^b \quad 9$$

$$E_{CoTcMnSi} - E_{CoMnSi} \leq \mu_{Tc} \leq E_{Tc}^b \quad 10$$

$$E_{CoRh(Tc)MnSi} - E_{CoRh(Tc)Si} \leq \mu_{Mn} \leq E_{Mn}^b \quad 11$$

$$E_{CoRh(Tc)MnSi} - E_{CoRh(Tc)Mn} \leq \mu_{Si} \leq E_{Si}^b \quad 12$$

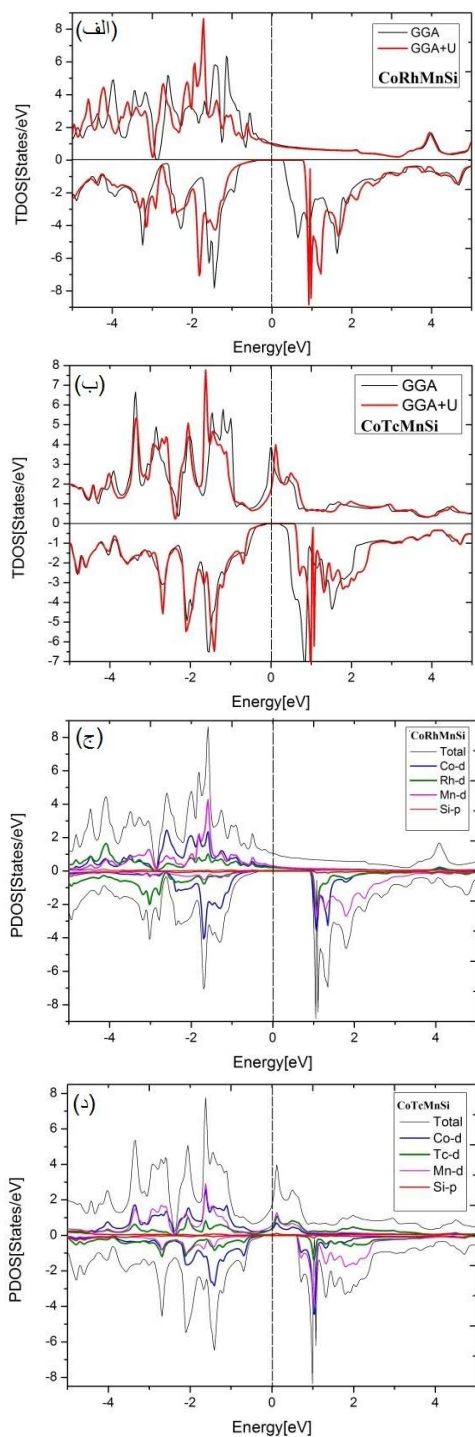
برای $U_{Rh}=0,198$ و $U_{Mn}=0,142$ ریدبرگ. برای به‌دست آوردن پتانسیل‌های هابارد از مدل ابریاخته استفاده شده است. مقادیر گاف به‌دست آمده برای این دو هویسلر تحت دو تقریب عنوان شده در جدول 1 ذکر شده‌اند که مقدار حاصله از تقریب GGA بسیار نزدیک به مقادیر گزارش شده قبلی می‌باشند [26-29]. مقادیر گشتاور مغناطیسی به‌دست آمده برای $CoRhMnSi$ و $CoTcMnSi$ به ترتیب حدود $5 \mu_B$ و $3 \mu_B$ شد که در تبعیت از قانون اسلایتر-پائولینگ $M = N_V - 24$ نشان دهنده رفتار فرومغناطیسی قوی این دو هویسلر چهارتایی و قطبش اسپینی 100% در سطح فرمی برای آنها می‌باشد. از شکل‌های 4ب و 4ج به‌خوبی مشاهده می‌شود که بروز ناهمسانگردی مغناطیسی در محدوده فرمی برای هر دو ترکیب به‌طور مشابه به‌هم‌پوشانی اربیتال‌های d_{2g} Co- با d_{2g} Mn و بعد از آن d_{2g} Rh- و d_{2g} Tc- مربوط می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که آثار مغناطیسی خوبی که در این دو ساختار 4تایی مشاهده شده است به‌هم‌پوشانی تبهگنی‌های d_{2g} سه فلز واسطه که در این ترکیب حضور دارند برمی‌گردد. در هم‌تنیدگی حالت‌های الکترونی در ناحیه رسانش بیان‌کننده قدرت حرکت پذیری الکترون‌ها در این مواد است. اما سهم غالب در این بین برای رسانندگی در سطح فرمی را ابتدا اربیتال d_{2g} Co- و بعد d_{2g} Mn- و پس از آن d_{2g} Rh- و d_{2g} Tc- بر عهده دارند و اساساً دلیل پیدایش گاف در اسپین اقلیت همپوشانی حالت‌های اربیتال d این سه اتم بوده است. اتم Si به‌طور کلی در مقایسه با سه فلز دیگر تأثیر بسیار کمتری در تعیین رفتارهای این ترکیب‌ها داشته است. منحنی‌های ساختار نواری در منطقه اول بریلوئن و در راستاهای تقارنی انتخابی در شکل‌های 5 و 6 برای $CoRhMnSi$ و $CoTcMnSi$ نشان داده شده‌اند. برای $CoRhMnSi$ در اسپین اقلیت یک گاف نواری مستقیم در راستای Γ با مقداری حدود 0,65 الکترون ولت از تقریب GGA و 0,72 الکترون ولت از تقریب



شکل 3. نمودار دی‌گرام فازی ترکیب $CoTcMnSi$ برای سه مقدار متفاوت کمینه الف: کمینه، ب: صفر، ج: بیشینه، پتانسیل شیمیایی Mn نواحی مجاز پایداری در شکل‌ها هاشور خورده‌اند. واحد $\Delta\mu_{Co}$ ، $\Delta\mu_{Tc}$ و $\Delta\mu_{Si}$ برحسب ریدبرگ می‌باشند.

خواص الکترونی

در شکل‌های 4 تا 6، منحنی‌های چگالی حالت‌های کلی (TDOS) و جزئی (PDOS) و نمودارهای ساختار نواری دو ترکیب $CoXMnSi$ ($X=Rh, Tc$) را در دو راستای اسپین اکثریت و اقلیت با به‌کارگیری دو تقریب GGA+U و GGA مورد بحث و بررسی قرار داده‌ایم. مقادیر محاسبه شده پتانسیل هابارد U برای اتم‌های موجود به ترتیب عبارتند از: $U_{Co}=0,235$ ، $U_{Tc}=0,217$



شکل 4. الف، ب: منحنی‌های TDOS، ج، د: PDOS دو ترکیب CoRhMnSi و CoTcMnSi .

GGA+U را دریافت نموده است. مقدار گاف اسپین-فلیپ نیز در اسپین اقلیت، به ترتیب 0/25 الکترون ولت با تقریب GGA و 0/40 الکترون ولت و با تقریب GGA+U محاسبه شد. برای CoTcMnSi نیز در اسپین اقلیت شاهد بروز گاف نواری غیرمستقیم در راستای Γ -X حدود 0/22 الکترون ولت از تقریب GGA و 0/51 الکترون ولت از تقریب GGA+U می‌باشیم. مقدار گاف اسپین-فلیپ این ترکیب نیز با اعمال پتانسیل U حدود 0/19 الکترون ولت به دست آمد. برای هر دو هویسلر به‌طور مشترک در اسپین اکثریت قطع شدگی سطح فرمی و رفتار فلزی را دریافت نمودیم که این تأیید کننده وجود خاصیت نیمه فلزی در این مواد می‌باشد. تمام مقادیر گاف به دست آمده و رفتار نیمه فلزی گزارش شده در تطابق کامل با دیگر کارها است [26-29]. ملاحظه شده است که با اعمال پارامتر هابارد به محاسبات باعث افزایش گاف نواری در اسپین اقلیت شده است.

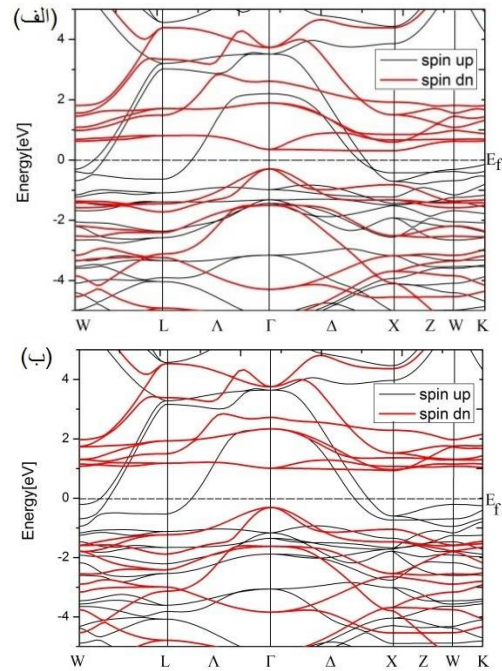
جدول 3. مقادیر گاف نواری محاسبه شده با دو تقریب **GGA** و **GGA+U**. ضریب سیبک و شاخص مریت با تقریب **GGA+U** برای **CoXMnSi**.

Compound	E_g (eV)	S	ZT
CoRhMnSi	GGA: 0,65	177	0,998
	GGA+U: 0,72		
CoTcMnSi	GGA: 0,23	157	0,995
	GGA+U: 0,51		
CoRhMnSi	GGA: 0,60 ^a	0,65 ^b	0,58 ^c
CoTcMnSi	GGA: 0,29 ^a	-	-

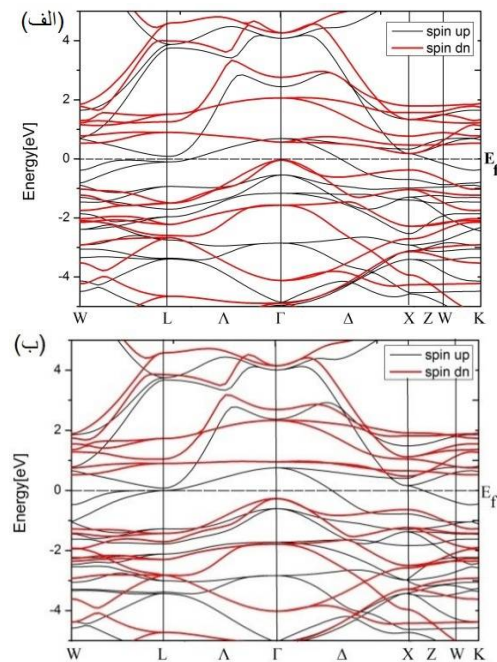
a: مرجع 26 b: مرجع 27 c: مرجع 29

خواص ترموالکتریکی

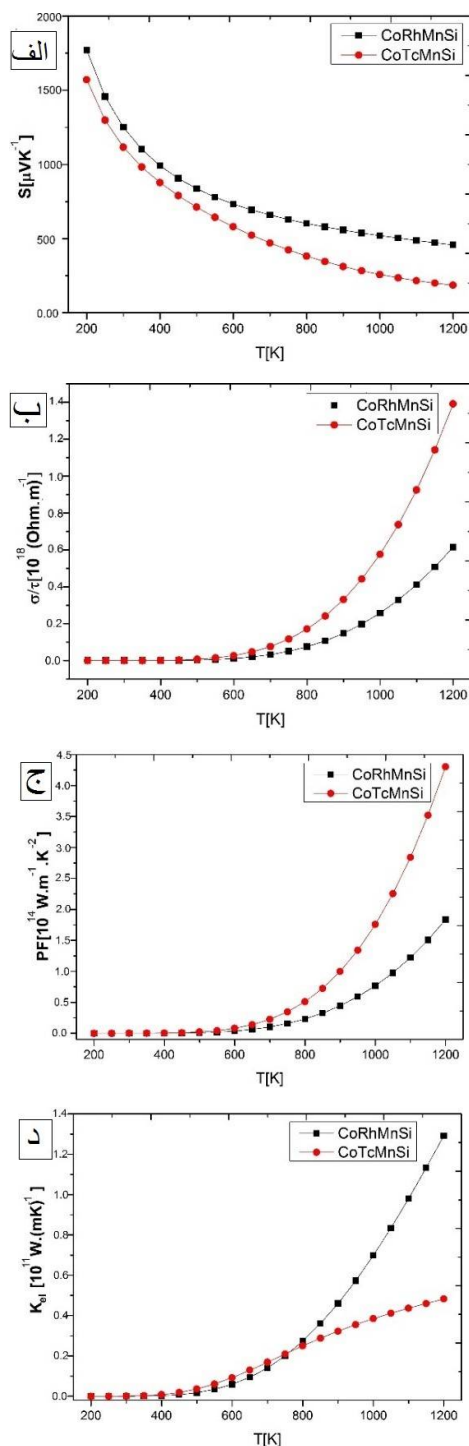
در این بخش پارامترهای ترموالکتریکی **CoRhMnSi** و **CoTcMnSi** شامل ضریب سیبک (S)، رسانندگی الکترونی (σ/τ) و گرمایی شامل سهم الکترونی (K_{el})، فاکتور توان (PF) و شاخص مریت (ZT) را برای اسپین اقلیت که رفتار نیم‌رسانایی مشاهده شد با به‌کارگیری نظریه نیمه کلاسیک بولتزمن محاسبه شده‌اند [39,47]. تمامی کمیت‌های مربوط به رفتار ترموالکتریکی در چارچوب کد بولتزترپ محاسبه شده و همه کمیت‌های بلوری و ویژه‌مقادیر انرژی مورد نیاز برای محاسبات بولتزترپ از نتایج محاسبه **Wien2K** استخراج شده‌اند، طبق شکل‌های 7 و 8 به‌خوبی مشاهده می‌شود که هر دو ترکیب هویسلری مورد بحث رفتار مشابه ترنسپورت گرمایی را با اندکی اختلاف از خود نشان داده‌اند. در تمام بازه‌های دمایی مقادیر سیبک مثبت هستند، لذا می‌توان گفت که رفتار نیم‌رسانایی **p-type** با مقادیر بالای S در حدود دمای اتاق دارند. در این نیم‌رساناها حفره‌ها نقش اصلی در انتقال گرما را بازی می‌کنند. مقادیر بیشینه سیبک در دمای حدود 200 کلوین به‌دست آمده‌اند که در جدول



شکل 5. نمودار ساختار نواری انبوه **CoRhMnSi** در دو تقریب الف: **GGA** و ب: **GGA+U** (رنگ مشکی، اسپین بالا و رنگ قرمز، اسپین پایین).



شکل 6. نمودار ساختار نواری انبوه **CoTcMnSi** در دو تقریب الف: **GGA** و ب: **GGA+U** (رنگ مشکی، اسپین بالا و رنگ قرمز، اسپین پایین).



شکل 7. پارامترهای ترموالکتریکی CoXMnSi شامل: الف: ضریب سبیک (S)، ب: رسانندگی الکترونی (σ/τ)، ج: فاکتور توان و د: رسانندگی گرمایی سهم الکترون‌ها (K_{el}).

2 لیست شده‌اند. با افزایش دما و نیز افزایش تمرکز حامل‌های بار شاهد روند افزایشی σ در این دو ترکیب هستیم. طبق رابطه $\sigma = ne\eta$ ، که در آن σ با تمرکز حامل‌ها (n)، بار و تحرک پذیری آنها رابطه مستقیم دارد می‌توان دید که مقدار این کمیت برای ترکیب CoTcMnSi بیشتر از ترکیب دیگر شده است. مقایسه فاکتور توان ($PF = S^2 \sigma/\tau$) نیز بیانگر آن است که بیشترین مقدار PF در دماهای بالای 1200 کلوین حاصل شده است. با توجه به پراکندگی ترازهای حفره‌ای در سطح فرمی در نمودار ساختار نواری و نیز تشابه قله‌های لبه نوار ظرفیت در مجاورت سطح فرمی برای دو ترکیب مدنظر شاهد رفتار مشابه PF برای این مواد هستیم.

تغییرات دمایی رسانندگی گرمایی الکترونی (K_{el}) نیز در شکل 7 بیانگر آن است که برای دو ترکیب مورد بحث به‌طور مشابه تا حدود دمای 400 کلوین میزان این پارامتر حدود صفر است و با افزایش دما مقدار آن افزایش می‌یابد. در ادامه توصیف ترکیب‌های هویسلری مورد بحث پارامتر مهم ترموالکتریکی یعنی شاخص مریت بررسی شد. نتایج بیانگر آن است که این دو ماده برای کاربردهای ترموالکتریکی در دماهای پایین (محدوده دمای اتاق) مناسب می‌باشند، مثل کاربردهای خنک‌کنندگی. با افزایش میزان دما شاهد کاهش ZT هستیم و نیز بیشینه مقدار ZT در دمای حدود 200 کلوین به‌دست آمد که در جدول 2 مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. قابل توجه است که ویژگی‌های ترموالکتریکی این ترکیب‌ها تاکنون گزارش نشده است.

اسپیترونیکی و ترموالکتریکی می‌باشند. تغییرات دمایی پارامترهای ترموالکتریکی مانند سیبک، PF و σ/τ بیانگر آن است که با افزایش دما مقادیر PF و σ/τ افزایش یافته و به بیشینه مقدار خود می‌رسند. همچنین مقدار مریت در اسپین dn که رفتار نیم‌رسانایی وجود دارد برای هردو ترکیب به‌طور مشابه حدود 0.99 در دمای اتاق شده است.

مرجع‌ها

[1] J.H. Bahk, H. Fang, K. Yazawa, A. Shakouri, Flexible thermoelectric materials and device optimization for wearable energy harvesting, *Journal of Materials Chemistry C* **3** (2015) 10362-10374.

<https://doi.org/10.1039/C5TC01644D>

[2] T. Mori, S. Priya, Materials for energy harvesting: At the forefront of a new wave, *MRS Bulletin* **43** (2018) 176-180.

<https://doi.org/10.1557/mrs.2018.32>

[3] S.A. Barczak, et al., Grain-by-Grain Compositional Variations and Interstitial Metals- A New Route toward Achieving High Performance in Half-Heusler Thermoelectrics, *ACS applied materials & interfaces* **10** (2018) 4786-4793.

<https://doi.org/10.1021/acsami.7b14525>

[4] T. Zhu, Y. Liu, C. Fu, J.P. Heremans, J.G. Snyder, X. Zhao, Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials, *Advanced materials* **29** (2017) 1605884-1605910.

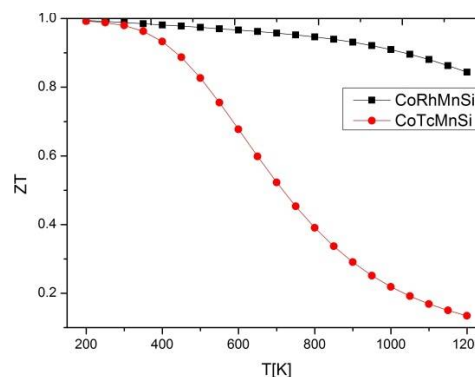
<https://doi.org/10.1002/adma.201605884>

4

[5] L. Yang, Z.G. Chen, M.S. Dargusch, J. Zou, High performance thermoelectric materials: progress and their applications, *Advanced Energy Materials* **8** (2018) 1701797-1701825.

<https://doi.org/10.1002/aenm.201701797>

7



شکل 8. شاخص مریت CoXMnSi.

نتیجه‌گیری

بر مبنای نظریه‌ی تابعی چگالی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی، ترموالکتریکی و پایداری ترمودینامیکی ترکیب‌های چهارتایی هویسلر $CoXMnSi$ ($X=Rh, Tc$) را مورد مطالعه قرار دادیم. نتایج ساختاری نشان دادند که هر دو ترکیب دارای حجم تعادلی و نقطه پایهای در فاز فرومغناطیسی هستند. مدول حجمی $225/8$ و $242/5$ گیگا پاسکال برای $CoTcMnSi$ و $CoRhMnSi$ نشان داد که این ترکیب‌ها از سختی بالایی برخوردار هستند. ضرایب کشسانی و پارامترهای وابسته به آنها نشان داد که این دو ترکیب دارای پایداری کشسانی هستند. مقادیر ضریب پواسون و نسبت شیر مدول به یانگ مدول آنها معرف شکنندگی و تردی آنها است و از ضریب پواسون پیدا است که پیوند بین اتم‌ها از نوع یونی هستند. نتایج به‌دست آمده بیانگر آن است که این ترکیب‌ها به‌لحاظ ترمودینامیکی پایدار هستند. نمودارهای دیاگرام فازی نشان داد با در نظر گرفتن مقادیر بیشینه برای پتانسیل شیمیایی اتم‌های Mn بیشترین ناحیه مجاز تبلور حاصل شده است که نشان دهنده میل به ترکیب بالای چهار اتم تشکیل دهنده این دو ساختار را دارد. ساختار الکترونی رفتار نیمه فلزی فرومغناطیسی را برای این هویسلرها نشان داد. با دریافت یگ گاف نواری و رفتار نیم‌رسانایی از نوع p - در اسپین اقلیت و نیز رفتار فلزی در اسپین اکثریت کاندید مناسبی برای کاربردهای

- of intermetallics, *Physical Review B* **85** (2012) 174505-174513.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.174505>
- [14] J.H. Wernick, G.W. Hull, T.H. Geballe, J.E. Bernardini, J.V. Waszczak, Superconductivity in ternary Heusler intermetallic compounds, *Materials Letters* **2** (1983) 90-92.
[https://doi.org/10.1016/0167-577X\(83\)90043-5](https://doi.org/10.1016/0167-577X(83)90043-5)
- [15] T. Graf, C. Felser, S.S. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Progress in solid state chemistry* **39** (2011) 1-50.
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>
- [16] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, Slater-Pauling behavior in LiMgPdSn-type multifunctional quaternary Heusler materials: Half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors, *Journal of Applied Physics* **113** (2013) 193903-193907.
<https://doi.org/10.1063/1.4805063>
- [17] G.Y. Gao, L. Hu, K.L. Yao, B. Luo, N. Liu, Large half-metallic gaps in the quaternary Heusler alloys CoFeCrZ (Z= Al, Si, Ga, Ge): A first-principles study, *Journal of alloys and compounds* **551** (2013) 539-543.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.077>
- [18] X.L. Wang, Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors, *Physical review letters* **100** (2008) 156404-156408.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.156404>
- [19] L. Bainsla, et al., Origin of spin gapless semiconductor behavior in CoFeCrGa: Theory and Experiment, *Physical Review B* **92** (2015) 045201-045206.
- [6] C. Fu, S. Bai, Y. Liu, Y. Tang, L. Chen, X. Zhao, T. Zhu, Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials, *Nature communications* **6** (2015) 1-7.
<https://doi.org/10.1038/ncomms9144>
- [7] Y. Liu, et al., Lanthanide Contraction as a Design Factor for High-Performance Half-Heusler Thermoelectric Materials, *Advanced Materials* **30** (2018) 1800881-1800888. <https://doi.org/10.1002/adma.201800881>
- [8] R. He, et al., Improved thermoelectric performance of n-type half-Heusler MCo_{1-x}Ni_xSb (M= Hf, Zr), *Materials Today Physics* **1** (2017) 24-30.
<https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2017.05.002>
- [9] J. Shen, et al., Low contact resistivity and interfacial behavior of p-type NbFeSb/Mo thermoelectric junction, *ACS applied materials & interfaces* **11** (2019) 14182-14190.
<https://doi.org/10.1021/acsami.9b02124>
- [10] D. Black, et al., Power Generation from Nanostructured Half-Heusler Thermoelectrics for Efficient and Robust Energy Harvesting, *ACS Applied Energy Materials* **1** (2018) 5986-5992.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01042>
- [11] G. Joshi, NbFeSb-based p-type half-Heuslers for power generation applications, *Energy & Environmental Science* **7** (2014) 4070-4076.
<https://doi.org/10.1039/C4EE02180K>
- [12] T. Saito, N. Tezuka, M. Matsuura, S. Sugimoto, Spin injection, transport, and detection at room temperature in a lateral spin transport device with Co₂FeAl_{0.5}Si_{0.5}/n-GaAs schottky tunnel junctions, *Applied Physics Express* **6** (2013) 103006-103011.
<https://doi.org/10.7567/APEX.6.103006>
- [13] T. Klimczuk, et al., Superconductivity in the Heusler family

- [26] A. Kundu, S. Ghosh, R. Banerjee, S. Ghosh, B. Sanyal, New quaternary half-metallic ferromagnets with large Curie temperatures, *Scientific reports* **7** (2017) 1-15.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-01782-5>
- [27] S. Ghosh, S. Ghosh, Site dependent substitution and half-metallic behaviour in Heusler compounds: A case study for Mn₂RhSi, Co₂RhSi and CoRhMnSi, *Computational Condensed Matter* **21** (2019) e00423.
<https://doi.org/10.1016/j.cocom.2019.e00423>
- [28] M. Benkabou, et al., Electronic structure and magnetic properties of quaternary Heusler alloys CoRhMnZ (Z = Al, Ga, Ge and Si) via first-principle calculations, *Journal of Alloys and Compounds* **647** (2015) 276-286.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.273>
- [29] Kh. Jafari, F. Ahmadian, First-Principles Study of Magnetism and Half-Metallic Properties for the Quaternary Heusler Alloys CoRhYZ (Y = Sc, Ti, Cr, and Mn; Z = Al, Si, and P), *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **30** (2017) 2655–2664.
<https://doi.org/10.1007/s10948-017-4080-y>
- [30] A. Fazeli Kisomi, S.J. Mousavi, Ab initio calculations of structural, phonon and thermal properties of Co₂MnGe and Co₂MnSi, *Journal of Research on Many-body Systems* **8** (2018) 95-102.
[10.22055/JRMBS.2018.13889](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2018.13889)
- [31] H. Salehi, M. Halvae, P. Amiri, Calculation of electronic, structural, optical and elastic properties of Heusler compounds (Co₂CrAl and Co₂CrGa), *Journal of Research on Many-body Systems* **8** (2018) 69-78.
[10.22055/JRMBS.2018.13940](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2018.13940)
- <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.045201>
- [20] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Quaternary half-metallic Heusler ferromagnets for spintronics applications, *Physical Review B* **83** (2011) 184428-184435.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.184428>
- [21] V. Alijani, et al., Electronic, structural, and magnetic properties of the half-metallic ferromagnetic quaternary Heusler compounds CoFeMn Z (Z= Al, Ga, Si, Ge). *Physical Review B* **84** (2011) 224416-224426.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.224416>
- [22] L. Bainsla, K.G. Suresh, Equiatomic quaternary Heusler alloys: A material perspective for spintronic applications, *Applied Physics Reviews* **3** (2016) 031101-031122.
<https://doi.org/10.1063/1.4959093>
- [23] X. Wang, et al., Structural, electronic, magnetic, half-metallic, mechanical, and thermodynamic properties of the quaternary Heusler compound FeCrRuSi: a first-principles study, *Scientific reports* **7** (2017) 1-13.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-16324-2>
- [24] L. Bainsla, M.M. Raja, A.K. Nigam, K.G. Suresh, CoRuFeX (X= Si and Ge) Heusler alloys: High TC materials for spintronic applications, *Journal of Alloys and Compounds* **651** (2015) 631-635.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.150>
- [25] R. Guo, et al., First-principles study on quaternary Heusler compounds ZrFeVZ (Z= Al, Ga, In) with large spin-flip gap, *RSC advances* **6** (2016) 109394-109400.
<https://doi.org/10.1039/C6RA18873G>

- of America* **30** (1944) 244-248.
<https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>
- [39] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proceedings of the Physical Society. Section A* **65** (1952) 349. <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>
- [40] S.F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **45** (1954) 823-843. <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>
- [41] G.Z. Xu, E.K. Liu, Y. Du, G.J. Li, G.D. Liu, W.H. Wang, G.H. Wu, A new spin gapless semiconductors family: Quaternary Heusler compounds, *EPL (Europhysics Letters)* **102** (2013) 17007-17013. <https://doi.org/10.1209/0295-075/102/17007>
- [42] G. Xu, Y. You, Y. Gong, E. Liu, F. Xu, W. Wang, Highly-dispersive spin gapless semiconductors in rare-earth-element contained quaternary Heusler compounds, *Journal of Physics D: Applied Physics* **50** (2017) 105003-105013. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa57a3>
- [43] G.Y. Gao, L. Hu, K.L. Yao, B. Luo, N. Liu, Large half-metallic gaps in the quaternary Heusler alloys CoFeCrZ (Z = Al, Si, Ga, Ge): A first-principles study, *Journal of Alloys and Compounds* **551** (2013) 539-543. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.077>
- [44] Y. Wang, J. Cheng, M. Behtash, W. Tang, J. Luo, K. Yang, First-principles studies of polar perovskite KTaO₃ surfaces: structural reconstruction, charge compensation, and stability diagram, *Physical Chemistry Chemical*
- [32] H. Salehi, A. Abdollahi, Calculation of electronic and optical properties of Na₂S in the orthorhombic phase, *Journal of Research on Many-body Systems* **7** (2017) 145-152. [10.22055/JRMBS.2017.13023](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2017.13023)
- [33] A. Boochani, M. Amiri, Half-metallic behavior and Band alignment of Mn₂FeAl/GaAs(001) interface based on density functional theory, *Journal of Research on Many-body Systems* **9** (2019) 20-24. [10.22055/JRMBS.2019.14583](https://doi.org/10.22055/JRMBS.2019.14583)
- [34] K. Schwarz, P. Blaha, Solid state calculations using WIEN2k, *Computational Materials Science* **28** (2003) 259-273. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(03\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00112-5)
- [35] H.J. Kulik, M. Cococcioni, D.A. Scherlis, N. Marzari, Density functional theory in transition-metal chemistry: A self-consistent Hubbard U approach, *Physical Review Letters* **97** (2006) 103001-103005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.103001>
- [36] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters* **77** (1996) 3865-3870. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [37] G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications* **175** (2006) 67-71. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007>
- [38] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proceedings of the national academy of sciences of the United States*

Physics **20** (2018) 18515-18527.
<https://doi.org/10.1039/C8CP02540A>

[45] H. Shi, W. Ming, D.S. Parker, M.H. Du, D.J. Singh, Prospective high thermoelectric performance of the heavily p-doped half-Heusler compound CoVSn, *Physical Review B* **95** (2017) 195207-195213.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.195207>

[46] M. Ilkhani, A. Boochani, M. Amiri, M. Asshabi, D.P. Rai, Mechanical stability and thermoelectric properties of the PdZrTiAl quaternary Heusler: A DFT study, *Solid State Communications* **308** (2020) 113838.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.113838>

[47] G.K. Madsen, Automated search for new thermoelectric materials: the case of LiZnSb, *Journal of the American Chemical Society* **128** (2006) 12140-12146.
<https://doi.org/10.1021/ja062526a>