بررسی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب هویسلر کامل Fe_2TiP

گوهری منش، حمید ؛ سرحدی، رضا

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند، بیرجند

چکیده

در این مقاله، ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب هویسلر Fe_2TiP در چارچوب نظریه تابعی چگالی بررسی شده است. از نقطه نظر انرژی، ساختار نوع $AlCu_2Mn$ ترکیب Fe_2TiP نسبت به ساختار نوع $CuHg_2Ti$ پایدارتر است. منحنی چگالی حالت‌های الکترونی نشان می‌دهد که این ترکیب در حالت تعادلی، یک نیم‌فلز با قطبش اسپینی 100٪ است. یک گاف نواری در حدود 0/53 eV در ساختار نواری اسپین اقلیت این ترکیب مشاهده شد. گشتاور مغناطیسی کل ترکیب در حالت تعادلی (a_o = 5/65 Å) برابر با $1\ \mu_B$ در واحد فرمولی بدست آمد که در توافق با رابطه اسلیتر- پائولی می‌باشد. بررسی وابستگی ویژگی‌های مغناطیسی و الکترونی به تغییر ثابت شبکه نشان داد که ترکیب Fe_2TiP در گستره ثابت شبکه 5/85 Å - 5/55، مشخصه نیم‌فلزی خود را حفظ می‌کند.

Investigation of Structural, Electronic and Magnetic Properties of Fe_2TiP Full-Heusler Compound

Goharimanesh, Hamid; Sarhaddi, Reza

Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Birjand, Birjand

Abstract

In this paper, the structural, electronic and magnetic properties of Heusler compound Fe_2TiP in the framework of density functional theory (DFT) were investigated. The $AlCu_2Mn$-type structure of the Fe_2TiP compound is more energetically stable than that of the $CuHg_2Ti$-type structure. The density of states (DOS) curve indicates that this compound at equilibrium state is a half-metallic (HF) with 100% spin polarization. A band gap about 0.53 eV was observed in the minority spin band structure of this compound. The total magnetic moment of compound at equilibrium state (a_o=5.65 Å) was obtained 1 μ_B/f.u. which is in agreement with Slater-Pauling rule. The study of dependency of the magnetic and electronic properties on the lattice constant showed that Fe_2TiP compound remains its half-metallic character at the lattice constant range of 5.55-5.85 Å.

PACS No. 70.00, 71.00, 71.15, 71.20

مقدمه

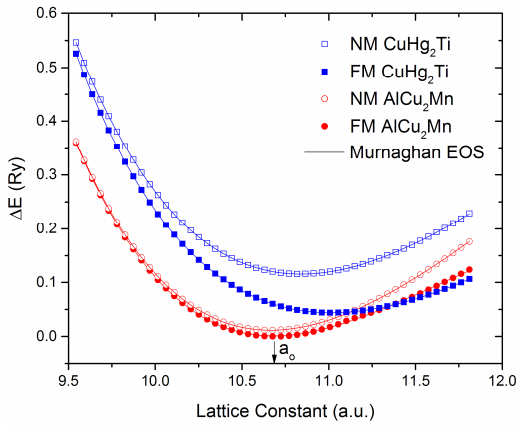
امروزه ترکیبات مغناطیسی نیم‌فلز، توجه زیادی را به سمت خود جلب کرده‌اند. این مواد در یک جهت اسپینی، یک گاف نواری دارند در حالی‌که در جهت دیگر، به صورت فلزی رفتار می‌کنند. این ویژگی باعث می‌شود تا یک جریان قطبیده اسپینی 100% داشته باشیم. استفاده از اسپین الکترون به عنوان یک ویژگی ترابردی مزایای زیادی از جمله مصرف انرژی کم و افزایش چگالی ذخیره‌سازی داده‌ها را به همراه داشته و می‌تواند در فناوری اسپینترونیک مورد استفاده قرار گیرد [1]. آلیاژهای هویسلر از جمله ترکیبات مغناطیسی نیم‌فلز با فرمول استوکیومتری X_2YZ هستند که در آن X، Y معرف فلزات واسطه و Z نشان‌دهنده یک عنصر گروه اصلی است. این ترکیبات در دو نوع ساختار بلوری $AlCu_2Mn$ (گروه فضایی $Fm\bar{3}m$) و $CuHg_2Ti$ (گروه فضایی $F\bar{4}3m$) متبلور می‌شوند [2]. تاکنون هیچ گزارش مبنی بر ساخت این آلیاژ و بررسی ویژگی‌های مختلف آن منتشر نشده است. در این مقاله، ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب Fe_2TiP به عنوان یک ترکیب هویسلر کامل جدید با استفاده از محاسبات اصول اولیه بررسی شده است.

جزئیات روش محاسباتی

کلیه محاسبات انجام شده در این پژوهش، با استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو صورت گرفته است. از تقریب شیب تعمیم‌یافته (GGA) با تابعی PW91 و شبه‌پتانسیل‌های نوع فوق‌نَرم وندربیلت، به ترتیب برای توصیف ترم‌های تبادلی- همبستگی و برهمکنش الکترون- یون موجود در معادلات کوهن- شم بهره گرفته شده است. برای محاسبه انتگرال ها در لبه ناحیه کاهش ناپذیر بریلوئن، از یک شبکه یکنواخت 20×20×20 بر پایه روش منخارست- پک استفاده شد. مقدار انرژی قطع مورد نیاز جهت بسط توابع موج الکترون‌های ظرفیت نیز برابر با 100 Ry در نظر گرفته شد.

بحث و نتیجه‌گیری

در ابتدا جهت بررسی اینکه ترکیب Fe_2TiP در چه نوع فاز بلوری و مغناطیسی متبلور می‌شود، انرژی کل آن به ازای حجم‌های مختلف محاسبه شد (شکل 1).



شکل 1: تغییرات اختلاف انرژی کل ترکیب Fe_2TiP در ثابت‌های شبکه مختلف برای فازهای بلوری نوع $AlCu_2Mn$ و $CuHg_2Ti$ و با آرایش‌های غیرمغناطیسی (NM) و فرومغناطیسی (FM).

همانطور که مشاهده می‌شود فاز بلوری نوع $AlCu_2Mn$ با آرایش فرومغناطیس (FM)، مطلوب‌ترین حالت از نظر انرژی می‌باشد. با افزایش حجم شبکه (معادل با کاهش فشار)، تفاوت بین فازهای مغناطیسی و غیرمغناطیسی بیشتر می‌شود. علاوه بر این، با انبساط شبکه برای این ترکیب، انتظار می‌رود یک انتقال فاز بلوری از ساختار $AlCu_2Mn$ به $CuHg_2Ti$ اتفاق بیفتد. برای مطالعه ویژگی‌های ساختاری این ترکیب در حالت تعادلی، مقادیر انرژی مربوط به پایدارترین فاز ($FM\text{-}AlCu_2Mn$) به معادله حالت مورناگون برازش داده شد. ضمناً با هدف بررسی پایداری ترمودینامیکی این ترکیب، انرژی تشکیل (ΔH) آن به کمک رابطه زیر محاسبه شد:

$$\Delta H = E_{Fe_2TiP} - \left[2E_{Fe} + E_{Ti} + E_P\right] \qquad (1)$$

در این رابطه، منظور از $E(Fe_2TiP)$، $E(Fe)$، $E(Ti)$ و $E(P)$ به ترتیب انرژی کل ترکیبات Fe_2TiP، آهن، تیتانیوم و فسفر در حالت تعادلی‌شان می‌باشد. کلیه نتایج ساختاری و ترمودینامیکی بدست آمده، در جدول 1 نوشته شده‌اند.

جدول 1: پارامترهای ساختاری و ترمودینامیکی ترکیب Fe_2TiP: ثابت شبکه (a_0)، مُدول حجمی (B_0)، مشتق اول مُدول حجمی (B'_0)، انرژی تشکیل (ΔH). مقادیر داخل پرانتز، نتایج تئوری مربوط به ترکیب Fe_2ZrP می‌باشد [3].

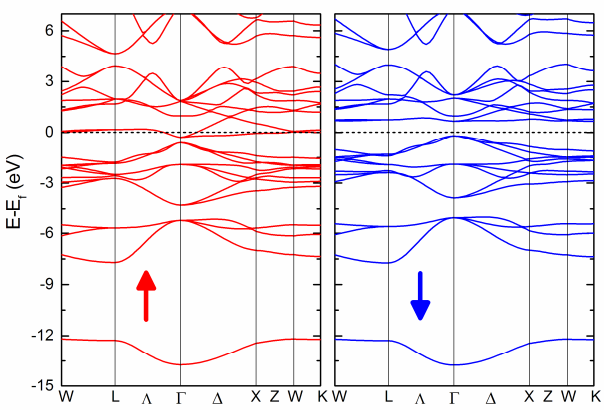
ΔH (kJ/mol)	B'_0	B_0 (GPa)	a_0 (Å)
(-121/34) -176/57	(4/64) 4/27	(202/4) 228/8	(5/9) 5/655

تاکنون هیچ داده آزمایشگاهی در مورد آلیاژ Fe_2TiP منتشر نشده است تا بتوان مقایسه کرد. با این‌حال، نتایج گزارش شده برای ترکیب هم‌خانواده این ترکیب (Fe_2ZrP) در جدول 1 آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود ثابت شبکه ترکیب Fe_2TiP کوچکتر از Fe_2ZrP بدست آمده است. دلیل این مطلب، کوچکتر بودن شعاع اتمی Ti (r_{Ti} = 1/46 Å) در مقایسه با اتم Zr (r_{Zr} = 1/6 Å) می‌باشد [4]. با توجه به اینکه مُدول حجمی بیانگر مقاومت مکانیکی یک ماده در برابر فشارهای هیدروستاتیکی است [5]، می‌توان نتیجه گرفت که با جانشانی زیرکونیوم به جای تیتانیوم، سختی نمونه کاهش یافته و ماده نرم‌تر می‌شود.

مقدار منفی بدست آمده برای انرژی تشکیل نشان می‌دهد که ترکیب Fe_2TiP از نظر ترمودینامیکی، پایدار بوده و ساخت آن به صورت آزمایشگاهی امکان‌پذیر می‌باشد. از طرف دیگر، انرژی تشکیل بدست آمده برای ترکیب Fe_2TiP بزرگتر از Fe_2ZrP است. علاوه بر این، مُدول حجمی ترکیب Fe_2TiP نیز بزرگتر از مُدول حجمی ترکیب Fe_2ZrP می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که پیوندهای بین‌اتمی در این ترکیبات، انرژی تشکیل و مُدول حجمی آن‌ها را به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهد. علت این امر را می‌توان

به تفاوت الکترونگاتیوی بین اتم‌های تیتانیوم (زیرکونیوم) با اتم‌های آهن و فسفر نسبت داد. بر این اساس، هر چه تفاوت الکترونگاتیوی بین اتم‌ها در یک ترکیب بیشتر باشد، پیوندهای بین‌اتمی در آن ترکیب قوی‌تر شده، لذا انرژی تشکیل بزرگتری را نتیجه داده و به لحاظ مکانیکی نیز سخت‌تر خواهد بود (χ_P = 2/19، χ_{Fe} = 1/83، χ_{Ti} = 1/54، χ_{Zr} = 1/33) [4].

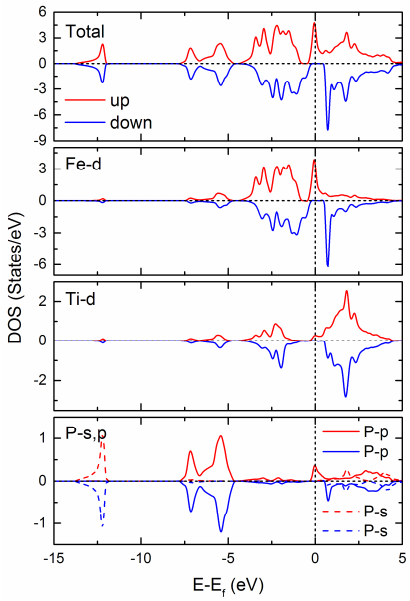
منحنی ساختار نواری ترکیب Fe_2TiP در شکل 2 رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود تراز فرمی، نوارهای انرژی مربوط به اسپین اکثریت را قطع کرده (رفتار فلزی) در حالیکه برای ساختار نواری مربوط به اسپین اقلیت، تراز فرمی داخل گاف نواری قرار گرفته است (رفتار نیم‌رسانایی). بر این اساس، ترکیب Fe_2TiP یک نیم‌فلز بوده و در حالت اسپین اقلیت خود دارای یک گاف نواری غیرمستقیم در حدود E_g = 0/53 eV می‌باشد.



شکل 2: ساختار نواری ترکیب Fe_2TiP در حالت تعادلی برای الکترون‌های با اسپین بالا و پایین.

علاوه بر گاف نواری در حالت اسپین اقلیت، یک گاف نیم‌فلزی (یا گاف چرخش- اسپینی) نیز در این جهت اسپینی مشاهده می‌شود ($E_{spin-flip}$ = 0/21 eV). این گاف نیم‌فلزی در واقع کمینه انرژی مورد نیاز جهت چرخش الکترون‌های با اسپین اقلیت از محل بیشینه نوار ظرفیت به تراز فرمی حالت اکثریت است. وجود گاف نیم‌فلزی غیرصفر در ترکیب Fe_2TiP نشان می‌دهد که این ترکیب جزو فری‌مغناطیس‌های نیم‌فلز واقعی می‌باشد.

یکی از نکات مهم در بررسی خواص الکترونی ترکیبات نیم‌فلز، مطالعه منشاء گاف نواری در این ترکیبات می‌باشد. برای این منظور، چگالی حالت‌های کل و جزئی ترکیب Fe_2TiP در حالت تعادلی محاسبه و در شکل 3 نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، چگالی حالت‌های الکترونی کل برای الکترون‌های با اسپین بالا و پایین، در گستره انرژی‌های مختلف به‌ویژه در نزدیکی تراز فرمی؛ با یکدیگر متفاوت می‌باشد که تاییدی بر مغناطیسی‌بودن این ترکیب است. در محل تراز فرمی، مقادیر چگالی حالت‌ها برای اسپین اکثریت و اقلیت به ترتیب برابر با صفر و غیرصفر می‌باشد (بیانگر رفتار فلزی و نیم‌رسانایی). عدم وجود چگالی حالت در تراز فرمی اسپین اقلیت (گاف انرژی)، منجر به قطبش اسپینی 100٪ در تراز E_f و بروز مشخصه نیم‌فلزی در این آلیاژ می‌شود. بیشترین سهم در چگالی حالت‌های کل ترکیب در تراز فرمی ($N(E_f)$) و در انرژی‌های کمتر از انرژی فرمی (حالت‌های پیوندی)، مربوط به الکترون‌های d اتم‌های آهن می‌باشد. چگالی حالت‌های اتم فسفر در انرژی‌های بالاتر از تراز فرمی (حالت‌های پادپیوندی) بسیار ناچیز است.



شکل 3: چگالی حالت های کل و جزئی ترکیب Fe_2TiP در حالت تعادلی.

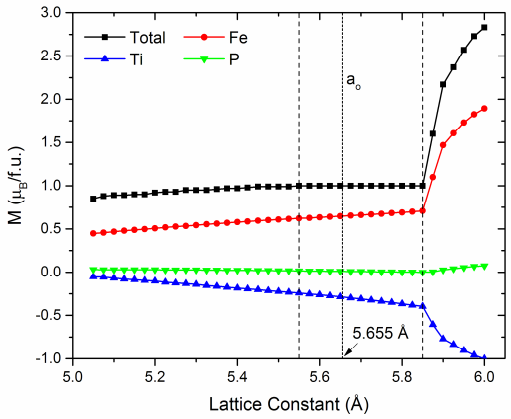
با مقایسه شکل‌های 2 و 3، نوارهای انرژی ظاهر شده در ساختار نواری ترکیب را می‌توان مشخص کرد. بر این اساس، نوار انرژی مشاهده شده در بازه انرژی 14- تا 12- eV مربوط به اوربیتال s اتم‌های فسفر می‌باشد. نوارهای انرژی ظاهر شده در بازه 8- تا 5- eV نیز ناشی از همپوشانی اوربیتال p اتم فسفر و اوربیتال d فلزات انتقالی Fe و Ti می‌باشند. نوارهای انرژی نزدیک سطح فرمی نیز

به دلیل هیبریداسیون قوی بین اوربیتال‌های Fe(d)-Ti(d) هستند که نقش اصلی در رسانش الکتریکی ترکیب را برعهده دارند. سهم اصلی در بخش حالت‌های پیوندی منحنی چگالی حالت‌های کل، عمدتاً مربوط به Fe (فلز واسطه با ظرفیت بالاتر) است در حالی‌که برای حالت‌های پادپیوندی، فلز Ti (فلز واسطه با ظرفیت پایینتر)، نقش اساسی‌تری ایفا می‌کند. با مقایسه چگالی حالت‌های کل و جزئی و ساختار نواری این ترکیب، منشاء شکل‌گیری گاف انرژی در حالت اسپین اقلیت، همپوشانی قوی بین اوربیتال‌های d-d اتم‌های آهن و تیتانیوم می‌باشد.

گشتاور مغناطیسی کل ترکیب به همراه گشتاورهای اتمی مربوط به حالت تعادلی در جدول 2 آورده شده‌اند. با هدف بررسی وابستگی حالت نیم‌فلزی ترکیب Fe_2TiP به ثابت شبکه، تغییرات گشتاورهای مغناطیسی کل و اتمی این ترکیب بازای مقادیر مختلف ثابت شبکه در شکل 4 نشان داده شده است.

جدول 2: گشتاورهای مغناطیسی کل و اتمی ترکیب Fe_2TiP در حالت تعادلی.

ترکیب	M_t (μ_B)	M_{Fe} (μ_B)	M_{Ti} (μ_B)	M_P (μ_B)
Fe_2TiP	1/00	0/647	-0/287	0/009



شکل 4: تغییرات گشتاور مغناطیسی کل ترکیب Fe_2TiP و گشتاورهای اتمی مربوط به اتم‌های Fe، Ti و P.

با توجه به مقادیر گشتاورهای اتمی بدست آمده، ترکیب Fe_2TiP آرایش فری‌مغناطیسی دارد. گشتاور مغناطیسی کل ترکیب یک عدد صحیح بوده و از قاعده اسلیتر-پائولی تبعیت می‌کند. بر اساس این قاعده، ممان مغناطیس کل یک سیستم به صورت $M_t=Z_t-24$ بیان می‌شود که در این رابطه، Z_t بیانگر تعداد کل الکترون‌های ظرفیت ترکیب می‌باشد ($Z_t=25$). همانطور که در شکل 4 مشاهده می‌شود، گشتاور مغناطیسی کل ترکیب در بازه‌ی ثابت شبکه 5/55 تا Å 5/85 برابر μ_B 1 است. به عبارتی در این بازه، ترکیب Fe_2TiP ویژگی نیم‌فلزی خود را حفظ می‌کند. از این‌رو، این ترکیب توانایی تحمل فشارهای مثبت و منفی که ممکن است در حین ساخت به شبکه بلوری آن وارد شود را دارد. با افزایش یا کاهش ثابت شبکه در خارج از این محدوده، گشتاور مغناطیسی کل ترکیب به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد. به دلیل کاهش همپوشانی اوربیتال‌های اتمی، مقادیر مطلق گشتاور مغناطیسی اتم‌های Fe و Ti با افزایش ثابت شبکه افزایش می‌یابد. ضمناً سهم عمده گشتاور مغناطیسی ترکیب مربوط به اتم Fe و بعد از آن مربوط به اتم Ti است.

نتیجه‌گیری

پارامتر شبکه تعادلی و انرژی تشکیل این ترکیب در پایدارترین فاز ($FM\text{-}AlCu_2Mn$) به ترتیب برابر با Å 5/655 و kJ/mol 176/57- بدست آمد. علامت منفی انرژی تشکیل نشان می‌دهد که این ترکیب به لحاظ ترمودینامیکی پایدار می‌باشد. منحنی ساختاری نواری و چگالی حالت‌های الکترونی، ویژگی نیم‌فلزی این ترکیب را تایید می‌کند. منشاء گاف نواری نیم‌فلزی در این ترکیب به دلیل هیبریداسیون اوربیتال‌های d فلزات واسطه است. جهت‌گیری متفاوت گشتاورهای مغناطیسی اتمی، نظم فری‌مغناطیسی این ترکیب را تایید می‌کند.

مرجع‌ها

[1] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnr, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova and D. M. Treger, "Spintronics: a spin-based electronics vision for the future"; *Science* **294**, (2001) 1488-1495.

[2] H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, "Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds" *Journal of Physics D: Applied Physics* **40**, (2007) 1507.

[3] O. Canko, F. Taskin, M. Atis¸ N. Kervan and S. Kervan, "Magnetism and Half-Metallicity in the Fe_2ZrP Heusler Alloy"; *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **29**, No. 10 (2016) 2573-2578.

[4] S. Guo and C. T. Liu, "Phase Stability in High Entropy Alloys: Formation of Solid-Solution Phase or Amorphous Phase"; *Progress in Natural Science: Materials International* **21**, No. 6 (2011) 433-466.

[5] R. Sarhaddi, H. Arabi and F. Pourarian, "Structural, stability and electronic properties of C15-AB_2 (A = Ti, Zr; B = Cr) intermetallic compounds and their hydrides: An ab initio study", *International Journal of Modern Physics B* **28**, (2014) 1450105.