

محاسبه اصول اولیه ویژگی یونی بلور و بررسی اثرات آن بر خاصیت نیم فلزی و پایداری ساختاری

فرومغناطیس های نیم فلزی الکترون- p

زیانی مطلق شیرازی، امیر؛ دعوت الحق، سعید

بخش فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، پردیس ارم، شیراز ۷۱۹۴۶

چکیده

با استفاده از روش ابداعی برای محاسبه ابتدا به ساکن ویژگی یونی یا کووالانسی بلورهای نیمه رسانا بر پایه محاسبات تابعی چگالی [۱]. در اینجا به محاسبه ویژگی یونی برای ترکیبات نیم فلزی الکترون- p با استفاده از کانال اسپینی نیمه رسانای آنها پرداخته ایم. به این ترتیب نشان داده می شود که هر سه عامل موثر در بروز گاف نیم فلزی در این ترکیبات مانند یاخته بسیط، پر حجم، اختلاف زیاد الکترون خواهی عناصر ترکیب، و نوارهای والانس تخت، همگی را می توان در ویژگی یونی بلور ادغام و خلاصه کرد. محاسبات همچنین نشان می دهد که اگر چه افزایش ویژگی یونی بلور در ترکیبات الکترون- p به بروز و افزایش گاف نیم فلزی می انجامد، اما منجر به افزایش ناپایداری ساختاری آنها نیز می گردد. لذا تقابل این دو اثر متناقض، سنتز و کاربرد ساختارهای نیم فلزی الکترون- p را در اسپینترونیک دشوار می سازد.

Ab-initio study of crystal ionicity and its effects on half-metallicity and structural stability of p -electron half-metallic ferromagnets

Zayyani Motlagh Shirazi, Amir; Davatolhagh, Saeid

Department of Physics, College of sciences, Shiraz University, Shiraz 71946

Abstract

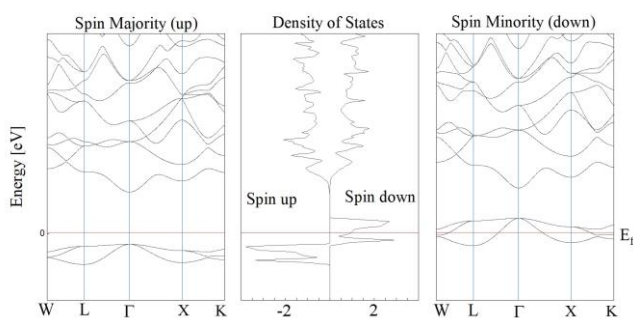
Using the *ab initio* method introduced earlier based on DFT for the calculation of crystal ionicity or covalency of binary semiconductors [1], in the following the crystal ionicities of half-metallic p -electron compounds are calculated by considering their semiconducting spin channels. It is shown that the three important criteria for appearance of half-metallic gap in p -electron compounds, i.e. large cell volumes, significant electronegativity difference between anion and cation, and flat valence bands, can all be combined in a single criterion, namely, the crystal ionicity. Further it is found that although a greater crystal ionicity helps develop and widen the half-metallic gap, it also produces more structural instability. This dichotomy makes the synthesis and application of such compounds in spintronics challenging, if not impossible.

PACS No. 70

مقدمه

همکاران وی در آلیاژهای هویسلر شامل فلزات واسطه کشف گردید [۳]. محاسبات بعدی نشان داد که برخی ترکیبات فرضی دوتایی فاقد فلزات واسطه نیز ویژگی فرومغناطیسی بروز می دهند [۴]. این ترکیبات به دلیل اینکه ممان مغناطیسی آنها عمدتاً از اربیتال های نیمه پر p آنیون ناشی می شود، با نام فرومغناطیس های الکترون- p شناخته شده اند. علاوه بر مقدار صحیح ممان مغناطیسی، که ویژگی همه نیم فلزات محسوب می شود، سیبر و

مواد نیم فلزی موادی هستند که بر اساس ساختار نواری برای یک جهت گیری اسپین الکترون نیم رسانا و برای جهت گیری دیگر اسپین، فلز هستند. این تفاوت عمیق در رفتار الکترونی برای دو حالت اسپین، باعث محبوبیت این مواد در صنعت اسپینترونیک شده است [۲]. خاصیت نیم فلزی اولین بار توسط دی گروت و



شکل ۱: ساختار الکترونی NaP در قالب سولفید-روی.

در مقاله قبلی از این سری مقالات، روشی برای محاسبه ویژگی یونی بلورهای نیمه‌رسانا ارائه شد [۱]، به این ترتیب که برای محاسبه ویژگی یونی بلور نیمه‌رسانا، ابتدا با استفاده از انتگرال (۱) و رابطه (۲) گاف انرژی متوسط $\bar{E}_g$ محاسبه می‌شود:

$$\bar{E}_{c/v} = \frac{\int_{c/v} D(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon}{\int_{c/v} D(\varepsilon) d\varepsilon} \quad (1)$$

$$\bar{E}_g = \bar{E}_c - \bar{E}_v \quad (2)$$

که در آن $\bar{E}_v$ متوسط انرژی نوار ظرفیت (HOMO) و $\bar{E}_c$ متوسط انرژی نوار رسانش (LUMO) روی چگالی حالت‌ها $D(\varepsilon)$ می‌باشند. بازه انتگرال $\bar{E}_v$ روی آخرین نوارهای ظرفیت (سه نوار p) محاسبه می‌گردد. سپس گاف انرژی هم‌قطبی E_h را از رابطه (۳) محاسبه کرده، ویژگی کووالانی بلور f_h را از رابطه (۴) بدست آورده، در آخر از رابطه (۵) ویژگی یونی بلور f_i محاسبه می‌گردد [۶ و ۱۱]:

$$E_h = \frac{39.74}{d^{2.48}} \quad (3)$$

$$f_h = \left(\frac{E_h}{\bar{E}_g} \right)^2 \quad (4)$$

$$f_i = 1 - f_h \quad (5)$$

در رابطه (۳) d فاصله اتم‌های همسایه اول و بر حسب آنگستروم می‌باشد. در ادامه از روش فوق استفاده کرده و ویژگی یونی بلور را برای نیم‌فلزات الکترون-p با استفاده از کانال اسپینی نیمه‌رسانای آن‌ها محاسبه می‌کنیم.

همکاران وی برای بروز خاصیت نیم‌فلزی در این ترکیبات سه ویژگی مهم دیگر نیز به ترتیب اولویت برشمرده‌اند [۵]: یاخته بسیط حجیم، اختلاف زیاد الکترون‌خواهی عناصر سازنده ΔX و وجود نوارهای تقریباً تخت ظرفیت و لذا چگالی حالت‌های زیاد در مجاورت تراز فرمی که اغلب منجر به بروز خاصیت مغناطیسی در فلزات از طریق معیار استونر می‌گردد.

واضح است که اختلاف الکترون‌خواهی عناصر سازنده ترکیب ΔX نمی‌تواند معیار خوبی برای سنجش ویژگی یونی بلور باشد [۶]، زیرا ΔX صرفاً یک ویژگی "اتمی" است و حاوی اطلاعاتی کمی یا کیفی در مورد ساختار "بلوری" نمی‌باشد. در ادامه نشان خواهیم داد که هر سه ویژگی برشمرده فوق را می‌توان تنها در یک ویژگی بلوری یعنی ویژگی یونی بلور گنجانده و خاصیت نیم‌فلزی را با آن سنجید.

روش محاسبات

محاسبات بر پایه نظریه تابعی چگالی و رهیافت FP-LAPW با استفاده از کد محاسباتی تمام الکترونی Wien2k انجام گرفت [۷]. در این محاسبات به بررسی ساختار نواری چند نیم‌فلز الکترون-p معروف با استفاده از تقریب GGA-PBE برای مشخصه‌یابی ساختار بلوری [۸] و پتانسیل تبدیلی mBJ برای محاسبه دقیق‌تر ساختار الکترونی پرداخته‌ایم [۹]. منحنی انرژی کل برحسب حجم از طریق معادله مورنگان برازش شد. بدین روش پارامتر شبکه بهینه بدست آمد. محاسبات در قالب ساختار سولفید-روی (ZB) با گروه فضایی $F\bar{4}3m$ ، شماره بلور شناسی ۲۱۶ با ۲۷۰۰۰ نقطه در کل ناحیه بریلوئن، همگرایی چگالی بار ۰،۰۰۱ و مقدار Rmt Kmax برابر با ۸ به صورت خودسازگار انجام شد. در نهایت ساختار نواری و چگالی حالت‌ها برای ثابت شبکه بهینه محاسبه گردید که به عنوان مثال در شکل ۱ برای نیم‌فلز NaP ساختار ZB مشاهده می‌شود [۱۰]. لازم به ذکر است که مقدار دقیق گاف انرژی نواری نقش مهمی در محاسبه دقیق ویژگی یونی بلور دارد که در ادامه توضیح داده می‌شود.

نتایج محاسبات

الف: اثر ویژگی یونی بلور بر ویژگی نیم‌فلزی آن

در اولین قدم، همبستگی بین حجم یاخته را با ویژگی یونی بلور بررسی می‌کنیم. جدول ۱ مقادیر محاسبه شده ویژگی یونی بلور برای سه ترکیب نیم‌فلزی با ساختار سولفید-روی را هنگام افزایش حجم نشان می‌دهد. ذکر چند نکته در مورد این جدول ضروری است.

جدول ۱: تغییر ویژگی یونی بلور، گاف نیم فلزی و پهنای نواری با ثابت شبکه برای برخی ترکیبات نیم فلزی با ساختار سولفید-روی. در هر سه مورد سطر میانی مربوط به پارامتر شبکه بهینه است.

ترکیب	$a(\text{\AA})$	پهنای نواری	$\bar{E}_g (eV)$	f_i	$E_{HM}(eV)$	ΔX
MgP	۵/۸۲	۱/۴۶	۵/۸۴	۰/۵۰	۰/۲۴	۰/۸۸
	۵/۸۹	۱/۳۹	۵/۸۶	۰/۵۶	۰/۳۷	
	۷/۰۰	۰/۷۲	۳/۹۴	۰/۵۸	۰/۳۳	
LiN	۴/۱۰	۱/۴۸	۱۵/۰	۰/۵۹	۲/۵۲	۲/۰۶
	۴/۶۸	۰/۹۲	۱۲/۶	۰/۷۰	۳/۰۳	
	۵/۰۰	۰/۶۴	۱۱/۶	۰/۷۵	۳/۱۶	
NaS	۵/۸۰	۰/۵۰	۹/۳۴	۰/۸۱	۱/۲۴	۱/۶۵
	۶/۳۷	۰/۳۰	۸/۷۸	۰/۸۶	۱/۳۲	
	۷/۰۰	۰/۱۷	۸/۵۳	۰/۹۱	۱/۳۶	

نکته اول اینکه علیرغم ثابت بودن اختلاف الکترون‌خواهی عناصر ΔX ، ویژگی یونی بلور f_i با افزایش ثابت شبکه a و حجم یاخته همبستگی مثبت نشان داده و افزایش می‌یابد. نکته دوم این است که با افزایش ویژگی یونی بلور گاف نیم فلزی (حداقل انرژی لازم برای تغییر اسپین) که معرف استحکام خاصیت نیم‌فلزی است افزایش می‌یابد. همانگونه که در جدول ۱ مشاهده می‌شود گاف نیم‌فلزی E_{HM} با افزایش پارامتر شبکه و نیز افزایش ویژگی یونی بلور، بیشتر می‌شود.

نکته سوم اینکه برای بروز خاصیت نیم‌فلزی در ترکیبات الکترون- p باید ویژگی یونی بلور بر ویژگی کووالانسی آن غالب باشد. به عنوان مثال برای ترکیب نیم فلزی MgP در ساختار ZB، پارامتر شبکه ۵/۸۲ آنگستروم یک پارامتر شبکه بحرانی محسوب می‌شود به این معنی که کاهش پارامتر شبکه از این مقدار باعث فلز شدن ترکیب می‌گردد. همانگونه که در جدول ۱ مشاهده می‌

شود، مقدار ویژگی یونی بلور برای این پارامتر شبکه بحرانی ۵/۵۰ به دست آمد. در واقع هیچ نیم‌فلز الکترون- p با ویژگی یونی کمتر از ۵/۵۰ مشاهده نشد.

نکته چهارم این است که با افزایش حجم و به طبع آن افزایش ویژگی یونی بلور، پهنای نواری ظرفیت کاهش می‌یابد که بیانگر تخت شدن نواری است. منشا این کاهش در پهنای نواری در اثر افزایش ویژگی یونی بلور را می‌توان بر حسب انرژی نواری مدل تنگ بست تعبیر کرد:

$$E_{T.B.}(k) = E_0 - 2\Delta \cos(ka) \quad (6)$$

که در آن E_0 انرژی اوربیتال اتمی، a ثابت شبکه و

$$-\Delta = \langle n \pm 1 | H | n \rangle \quad (7)$$

انتگرال انتقال یا همپوشانی است که معرف پهنای نواری در رابطه (۶) است. هنگامی که مقدار انتگرال همپوشانی (۷) کم شود، طبعاً ویژگی کووالانسی بلور نیز کمتر می‌شود، پس ویژگی یونی بلور افزایش می‌یابد. این همبستگی بین ویژگی یونی بلور و نوارهای تخت گزارش شده در جدول ۱ را به خوبی توجیه می‌کند. نوارهای تخت در مجاورت تراز فرمی اما منجر به افزایش چگالی حالت‌ها و نیز افزایش شکافتگی اسپینی از طریق معیار استونر برای پایداری فاز مغناطیسی در فلزات می‌گردد. لذا با افزایش ویژگی یونی بلور، گاف نیم‌فلزی (یا فاصله نواری ظرفیت از تراز فرمی) به علت شکافتگی بیشتر اسپینی افزایش می‌یابد.

ب: اثر ویژگی یونی بلور بر پایداری ساختاری آن

برای بررسی این امر ابتدا به انرژی بلورهای پایدار عناصر A و B یعنی $E_{grd A}$ ، $E_{grd B}$ و نیز انرژی تشکیل فاز پایدار بلور AB یعنی ΔE_{form} نیاز داریم تا با استفاده از رابطه (۸) انرژی فاز پایه $E_{grd AB}$ را برای ترکیب AB محاسبه کنیم:

$$E_{grd AB} = \Delta E_{form} + (E_{grd A} + E_{grd B}) \quad (8)$$

دلیل محاسبه اینگونه غیر مستقیم انرژی حالت پایه ترکیب AB، ساختار پیچیده آن می‌باشد. پس با استفاده از رابطه (۸) و استخراج ΔE_{form} از پایگاه اطلاعات کوانتمی مواد [۱۲] این امر میسر شد. مقادیر $E_{grd A}$ و $E_{grd B}$ را خود محاسبه کرده ایم. سپس با استفاده از $E_{grd AB}$ و انرژی بلور در فاز روی-سولفید، $E_{Z.B.}$ ، انرژی ناپایداری ΔE_{meta} از طریق رابطه (۹) محاسبه شد:

$$\Delta E_{meta} = E_{Z.B.} - E_{grd AB} \quad (9)$$

جدول ۲ انرژی ناپایداری برای ترکیبات نیم فلز با ساختار سولفید- روی را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش ویژگی یونی بلور، ترکیبات از انرژی حالت پایه فاصله گرفته و ناپایدارتر می شوند. در واقع ویژگی یونی بلور از طرفی باعث بهبود خاصیت نیم فلزی و از طرف دیگر باعث ناپایداری بلور می گردد. دلیل این دوگانگی اما فاصله گرفتن حجم بلور در حالت نیم فلزی از حجم حالت پایه می باشد. جدول ۳ مقادیر حجم حالت پایه و ساختار نیم فلزی سولفید- روی را مقایسه می کند. حجم بسیار کمتر حالت پایه به معنای همپوشانی کووالانسی اوربیتال های اتم های مجاور و غلبه ویژگی کووالانسی بلور بر ویژگی یونی آن و البته عدم بروز رفتار نیم فلزی است.

جدول ۲: انرژی ناپایداری و مقایسه آن با ویژگی یونی بلور ترکیبات نیم فلز

با ساختار سولفید- روی

ترکیب	f_i	ΔE_{form} (eV)	ΔE_{meta} (eV)
NaP	۰/۷۶	-۱/۱۴	۰/۸۶
NaAs	۰/۸۲	-۰/۹۰	۰/۸۳
NaSe	۰/۸۵	-۱/۷۸	۱/۵۴
NaS	۰/۸۶	-۲/۰۷	۱/۷۴

جدول ۳: مقایسه حجم حالت پایه ترکیبات با حجم بهینه فاز نیم فلزی

سولفید- روی (بر واحد فرمول شیمیایی)

ترکیب	$V_{Z.B.}(\text{\AA}^3)/f.u.$	$V_{grd AB.}(\text{\AA}^3)/f.u.$
NaP	۷۲/۸۵	۴۲/۵۶
NaAs	۷۹/۶۵	۴۸/۵۷
NaSe	۷۳/۵۱	۳۶/۳۷
NaS	۸۹/۶۲	۳۲/۶۱

بحث و نتیجه گیری

ویژگی یونی بلور با استفاده از کانال اسپینی نیمه رسانا برای نیم فلزات الکترون- p محاسبه شد. مشاهده شد که اختلاف الکترون-خواهی عناصر ترکیب به تنهایی برای سنجش خاصیت نیم فلزی مناسب نیست زیرا نمی توان یک ویژگی "اتمی" را به یک خاصیت "بلوری" مستقیماً پیوند داد. به همین دلیل از ویژگی یونی بلور

استفاده شد. این ویژگی بروز و استحکام خاصیت نیم فلزی را به خوبی توضیح می دهد و همچنین با عوامل ذکر شده قبلی مانند حجم یاخته بسیط، اختلاف الکترون خواهی عناصر و نوار تخت همبستگی مثبت دارد. به همین جهت می توان از این ویژگی بلوری به تنهایی برای سنجش خاصیت نیم فلزی استفاده کرد. همچنین مشاهده شد برای بروز خاصیت نیم فلزی، باید ویژگی یونی بلور بر ویژگی کووالانسی آن غالب باشد.

با وجود اینکه ویژگی یونی بلور سبب بهبود خاصیت نیم فلزی می گردد، اما بلور را ناپایدارتر می کند که دلیل این دوگانگی فاصله گرفتن حجم ساختار نیم فلزی سولفید- روی از حالت پایه بلور می باشد. دیگر محاسبات نظیر همین نتایج برای نیم فلزات الکترون- p در ساختار نمک طعام را تایید می نماید. تقابل دو اثر یاد شده اما احتمال سنتز و استفاده کاربردی از ترکیبات نیم فلزی الکترون- p در اسپینترونیک را کاهش می دهد [۱۰].

مرجع ها

- [۱] زبانی مطلق شیرازی، امیر؛ دعوت الحق، سعید؛ «محاسبه اصول اولیه ویژگی های یونی نیمه رساناهای با ساختار بلند- روی؛ کنفرانس محاسباتی ایران، سال ۳، زمستان ۱۳۹۶، صفحه ۱۳۷ تا ۱۴۰.
- [۲] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
- [۳] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
- [۴] K. Kusakabe, M. Geshi, H. Tsukamoto, and N. Suzuki, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, S5639 (2004).
- [۵] M. Sieberer, J. Redinger, S. Khmelevskiy, and P. Mohn, *Phys. Rev. B* **73**, 024404 (2006).
- [۶] J. C. Phillips and G. Lucovsky, *Bonds and bands in semiconductors*, 2nd edition (Momentum press, New York, 2009)
- [۷] P. Blaha and K. Schwartz; *A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package*, Vienna University of Technology (1999).
- [۸] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [۹] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
- [۱۰] A. Tabatabaeifar, S. Davatolhagh, and M. Moradi, *Appl. Surf. Sci.* **394**, 282 (2017).
- [۱۱] B. F. Levine, *Phys. Rev. B* **7**, 2591 (1973).
- [۱۲] Quantum material data base. (2017). Retrieved from <http://www.OQMD.org>.