

## MnAs

khosravi@ph.iut.ac.ir :

(دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۸/۱۹؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۰/۳/۱۶)

MnAs

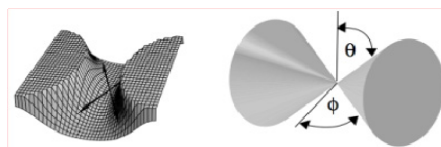
تمامی خواص هر ماده به یک کمیت اسکالر یعنی چگالی ابر الکترونی حالت پایه آن  $\rho(r)$  بستگی دارد. بدر با الهام از این قضایا به این نکته مهم توجه کرد که  $\rho(r)$  علی الاصول تمامی ویژگی‌های ماده را در بر دارد، از این رو رهیافتی را پیشنهاد کرد که بتوان ویژگی‌های پیوندهای ماده را از روی توپولوژی چگالی ابر الکترونی استخراج کرد.

رهیافت بدر از آن رو حائز اهمیت است که امروزه هم با روش‌های مبتنی بر اصول اولیه کوانتومی نظیر نرم افزارهای بر پایه نظریه تابعی چگالی و هم با روش‌های آزمایشگاهی نظیر پراش پرتو X می‌توان با دقت خوبی چگالی ابرالکترونی مواد را تعیین کرد [۳]. رهیافت بدر مورد توجه بسیاری از شیمیدان‌ها و متخصصین علم مواد قرار گرفت و مارک ابرهارت و دیگران [۴] - [۵] توانستند با تعمیم این روش میزان پایداری پیوند را با معیارهای

در مبحث شیمی مولکولی، هر ماده اعم از مولکول یا انبوهه به عنوان مجموعه‌ای از اتم‌ها که با پیوندهایی به یکدیگر متصل شده‌اند در نظر گرفته می‌شود و کلیه خواص ماده به نحوی به پیوند شیمیایی بین اتم‌ها مربوط می‌شود. مفهوم "پیوند" گرچه در روش‌های سنتی با مدل‌های نیمه تجربی توصیف می‌شود، لیکن پایه‌های آن بر اصول کوانتومی استوار است و می‌توان با محاسبه کوانتومی چگالی ابر الکترونی آن را استخراج و خواص آن را به دست آورد. نظریه بدر<sup>۱</sup> تحت عنوان اتم در مولکول<sup>۲</sup> اولین گام در این راستاست [۱]. قضایای هوهنبرگ کوهن [۲] که پایه نظریه تابعی چگالی را تشکیل می‌دهد، مبین آن است که

۱. Bader

۲. Atoms in Molecules, AIM



شکل ۱. شمایی از رویه ماتریس هسین چگالی بار و کمیت جهت‌مندی در نقطه پیوند.

عبارتند از: کمینه موضعی، بیشینه موضعی و دو نقطه زینی. هر یک از این نقاط بحرانی معمولاً با دو عدد به صورت  $(x, y)$  نمایه گذاری می‌شوند، که  $x$  تعداد ابعاد سیستم (در حالت سه بعدی ۳) و  $y$  مبین تفاضل تعداد انحنای مثبت و منفی در آن نقطه است. بنابراین نقاط کمینه یا قفس با نمایه  $(۳, ۳)$ ، نقاط بیشینه یا هسته با نمایه  $(۳, -۳)$  و نقاط زینی پیوند و حلقه به ترتیب با نمایه‌های  $(۳, -۱)$  و  $(۳, ۱)$  مشخص می‌شوند.

همان طور که ذکر شد، نقطه با نمایه  $(۳, -۱)$  مشخصات پیوند شیمیایی را داراست. این نقطه بر روی خط واصل دو اتم قرار دارد. این خط واصل که مسیر پیوند نامیده می‌شود، دو اتم را در امتداد بیشینه چگالی بار الکترونی به هم وصل می‌کند (مطابق شکل ۱). بنابراین نسبت به جهت‌های عمود بر مسیر پیوند، این نقطه یک بیشینه است و در نتیجه ویژه مقادیر ماتریس هسین در دو جهت عمود بر راستای پیوند منفی خواهد بود،  $\lambda_{\perp} < 0$ . از طرف دیگر، در راستای موازی با پیوند چگالی بار عمدتاً در حوالی هسته اتم‌ها متمرکز بوده، محل نقطه بحرانی پیوند در این راستا تشکیل یک کمینه می‌دهد، لذا ویژه مقدار ماتریس هسین در این جهت مثبت می‌باشد،  $\lambda_{\parallel} > 0$ . میزان تقعر کمینه در راستای پیوند، با پایداری پیوند رابطه عکس دارد. برای آن‌که این پایداری را به صورت کمی مورد ارزیابی قرار دهیم، از رهیافت پیشنهادی مارک ابرهارت تبعیت می‌کنیم.

رویه مقدار ثابت هسین چگالی بار الکترونی در محل پیوند را می‌توان توسط یک رویه مرتبه دوم نمایش داد:

$$H_{ij}[\rho(r)] = \lambda_1 x_1^2 + \lambda_2 x_2^2 + \lambda_3 x_3^2.$$

این رویه مخروطی را تشکیل می‌دهد که رأس آن مکان پیوند و محور آن موازی مسیر پیوند است. اگر  $\lambda_{\parallel}$  انحنای چگالی بار در نقطه پیوند و در راستای موازی محور پیوند باشد (ویژه مقدار مثبت) و  $\lambda_{\perp}$  و  $\lambda'_{\perp}$  نیز انحنای آن را در دو راستای عمود بر مسیر پیوند مشخص نمایند (ویژه مقادیر منفی) در آن صورت زوایای  $\theta$  و  $\phi$  که این رویه مخروطی با صفحه عمود بر راستای پیوند می‌سازد، طبق روابط زیر تعریف می‌شوند:

$$\tan \theta = \left( \frac{\lambda_{\perp}}{\lambda_{\parallel}} \right)^{1/2} \quad \text{و} \quad \tan \phi = \left( \frac{\lambda'_{\perp}}{\lambda_{\parallel}} \right)^{1/2},$$

کمی تعیین نمایند و سپس این رهیافت را در مورد انواع متنوعی از مواد اعم از آلیاژهای فلزی [۶] و آهن به‌عنوان یک فلز فرومغناطیسی [۷] به کار گیرند. ما این روش تعمیم یافته را جهت مطالعه گذار فاز فلز-نیم فلز بلور MnAs در ساختار شبه پایدار روی بلند به کار برده و نحوه تغییر ویژگی‌های پیوندهای شیمیایی این ماده را طی گذار فاز مورد بررسی قرار دادیم. وجود خاصیت نیم فلزی [۸] در کنار نزدیکی پارامتر شبکه و یکسانی ساختار با نیم‌رسانای GaAs، که رشد بلور MnAs بر پایه GaAs را به‌سادگی مقصور می‌سازد [۹-۱۱]، علت علاقمندی ما به این ساختار می‌باشد.

چگالی بار الکترونی را می‌توان به عنوان یک میدان اسکالر سه بعدی در فضای حقیقی در نظر گرفت. توپولوژی یک میدان اسکالر نظیر  $\rho(r)$  بر حسب نقاط بحرانی آن تعیین می‌شود. منظور از نقاط بحرانی نقاطی است که در آن  $\nabla \rho(r) = 0$  باشد. نقاط بحرانی مختلف را با توجه به علامت انحنای میدان در محل نقطه بحرانی دسته بندی می‌کنند. می‌دانیم که انحنای یک میدان اسکالر (در اینجا چگالی بار الکترونی) در هر نقطه، تانسور مرتبه دومی است که با ماتریس هسین مشخص می‌شود. در فضای سه بعدی ماتریس هسین به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$H_{ij}[\rho(r)] = \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x_i \partial x_j}, \quad i, j = 1, 2, 3$$

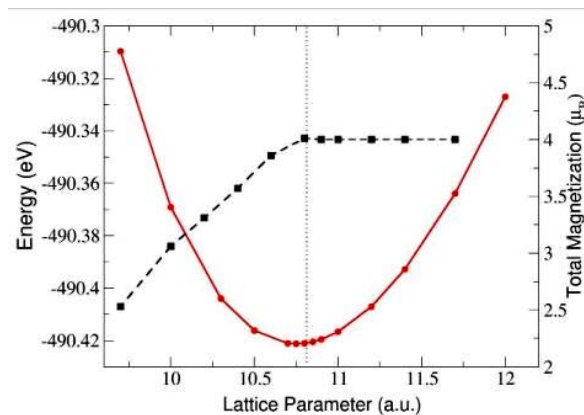
بنابراین برای دسته بندی نقاط بحرانی چگالی بار الکترونی، ماتریس هسین آن در محل نقطه بحرانی محاسبه و قطری شده، ویژه مقادیر آن،  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  در راستای محورهای اصلی محاسبه می‌شود. با این کار چهار نوع نقطه بحرانی حاصل می‌شود، که

۱. Critical Points=cp

TECD<sup>۱</sup> به کار گرفتیم و مکان نقاط بحرانی از جمله، پیوندهای شیمیایی و نحوه جابجایی آنها بر حسب پارامتر شبکه را برای هر یک از چگالی‌های اسپین بالا، اسپین پایین و چگالی کل محاسبه کردیم. سپس با محاسبه مقادیر جهت‌مندی، میزان پایداری پیوندها را در اثر افزایش پارامتر شبکه مورد بررسی قرار دادیم.

به منظور مطالعه گذار فلز-نیم‌فلز بلور MnAs در فاز روی بلند، مقادیر انرژی کل و مغناطش کل بر واحد مولکول بر حسب پارامتر شبکه محاسبه و در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. می‌دانیم که فاز نیم‌فلز همواره دارای مغناطش صحیح می‌باشد، از این رو مقدار مغناطش مولکولی می‌تواند معیار مناسبی برای تعیین محل گذار نیم‌فلزی باشد. بررسی هم‌زمان تغییرات انرژی و مغناطش بر حسب پارامتر شبکه نشان می‌دهد که با شروع از ناحیه فلزی (محدوده تحت فشار) مغناطش کل با افزایش پارامتر شبکه افزایش یافته به مقدار صحیح  $4\mu_B$  میل می‌کند. گذار به حالت نیم‌فلزی در حدود  $0.1\text{ a.u.}$  بالاتر از پارامتر شبکه تعادلی ( $10.8\text{ a.u.}$ ) رخ می‌دهد. پس از گذار به نیم‌فلزی، مغناطش سیستم در مقدار صحیح  $4\mu_B$  ثابت می‌ماند. مقایسه نمودار ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی بلور MnAs قبل و بعد از گذار (شکل ۳) نشان می‌دهد که افزایش مغناطش در اثر انتقال اندک باری که در فاز فلزی، پایین‌ترین نوار رسانش در کانال اقلیت را اشغال نموده بود، به نوار ظرفیت اسپین اکثریت زوی می‌دهد. این انتقال بار منجر به انتقال تراز فرمی به درون گاف اسپین اقلیت و بروز خاصیت نیم‌فلزی می‌شود.

با بررسی دقیق‌تر نمودار ساختار نواری MnAs ملاحظه می‌شود که اشغال گاف اسپین اقلیت، قبل از گذار نیم‌فلزی عمدتاً از اوربیتال‌های حوالی نقاط X و W از فضای وارون ناشی می‌شود؛ در نواحی حوالی  $\Gamma$  و L، در کل بازه مورد مطالعه، گاف اسپینی نسبتاً بزرگی ( $\sim 2.5\text{ eV}$ ) قابل مشاهده است. وجود

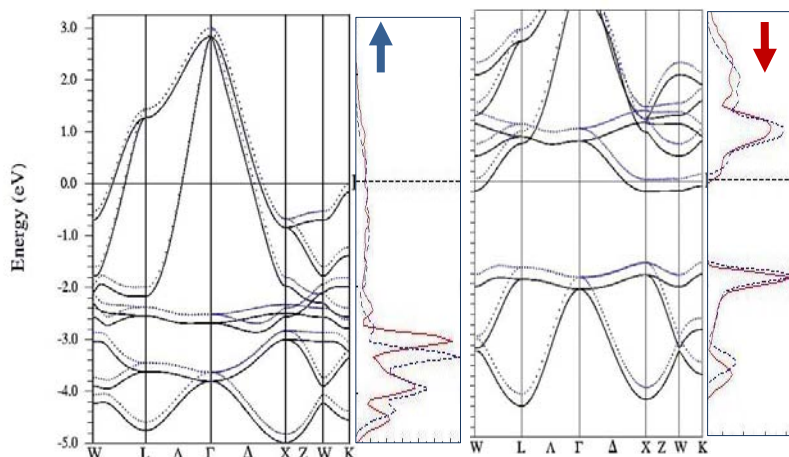


شکل ۲. تغییرات انرژی (خط توپر) و مغناطش (خط چین) یک یاخته بسیط بلور MnAs، بر حسب پارامتر شبکه.

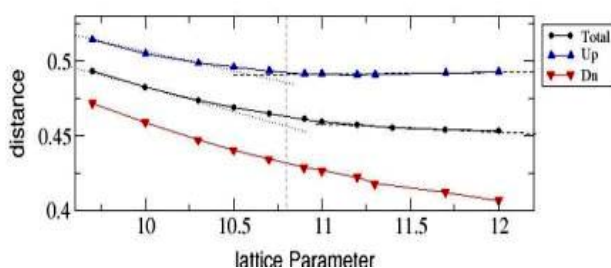
کمیت‌های اصطلاحاً جهت‌مندی پیوند نامیده می‌شود که بیان‌گر میزان تجمع توزیع بار در امتداد پیوند می‌باشد. در واقع زوایای  $\theta$  و  $\phi$  به منزله زوایای بین رویه مخروط با صفحه عمود بر راستای پیوند مربوط به دو راستای عمودی متفاوت است. جهت‌مندی پیوند با استحکام پیوند نسبت مستقیم دارد. در واقع در این روش به چگالی بار الکترونی یک عمل‌گر مشاهده پذیر نسبت داده می‌شود. این مشاهده پذیر همان همین چگالی بار است که با قطری کردن آن می‌توان میزان پایداری ساختار را به صورت یک کمیت عددی ارزیابی کرد.

ما ابتدا با به کارگیری بسته محاسباتی Quantum Espresso چگالی ابرالکترونی حالت پایه را محاسبه کردیم. این نرم افزار بر پایه نظریه تابعی چگالی استوارست و معادلات کوهن شم را با روش موج تخت - شبه پتانسیل حل می‌کند. محاسبات با استفاده از شبه پتانسیل فوق نرم و با به کارگیری تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) برای انرژی تبادل همبستگی انجام شدند. تعداد نقاط K در ناحیه اول بریلوئن  $12 \times 12 \times 12$  در نظر گرفته شد. توابع موج الکترون‌های والانس بر حسب امواج تخت با انرژی جنبشی کمتر از  $40\text{ Ry}$  بسط داده شدند. به منظور ایجاد یک مش فشرده در فضای حقیقی، جهت افزایش دقت در تعیین نقاط بحرانی چگالی بار الکترونی، انرژی قطع برای چگالی بار مساوی  $3000\text{ Ry}$  انتخاب شد. پس از محاسبه چگالی حالت پایه به روش فوق، نتایج را در نرم افزار دیگری به نام

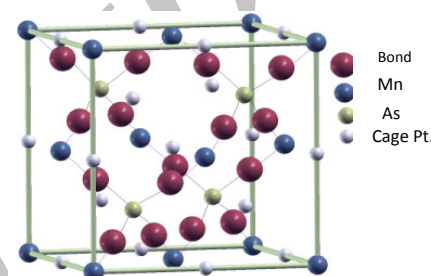
۱. Topology of the Electronic Charges Density



شکل ۳. نمودار ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی بلور MnAs، قبل (خط توپر) و بعد (خط نقطه‌چین) از گذار نیم‌فلزی.



شکل ۵. مکان نقاط پیوند نسبت به اتم Mn و در واحد پارامتر شبکه.



شکل ۴. نقاط بحرانی ترکیب MnAs در ساختار روی بلند.

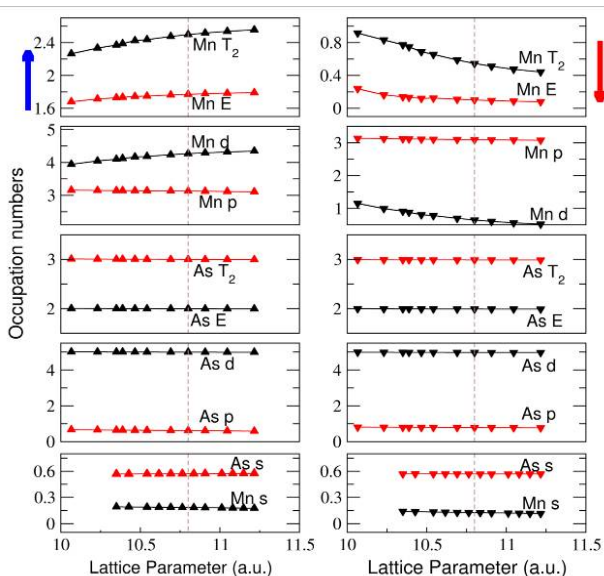
این ناهمسانگردی در گاف انرژی می‌تواند بیان‌گر نوعی ناهمسانگردی در رفتار نیم‌فلزی باشد، به گونه‌ای که در برخی راستاها، رسانش اسپینی راحت‌تر انجام می‌شود با محاسبه چگالی بار الکترونی در یاخته واحد و تعیین نقاط بحرانی و ویژه مقادیر ماتریس هسین، مکان نقاط بحرانی در یک یاخته قراردادی MnAs تعیین و در شکل ۴ نمایش داده شده‌اند. مشاهده می‌شود که نقاط پیوند صرفاً بین همسایگان اول تشکیل شده است که منجر به ایجاد ۴ پیوند در حوالی هر اتم As می‌شود. بین دو اتم Mn و یا دو اتم As نه تنها نقاط پیوند مشاهده نمی‌شوند، بلکه نقاط کمینه بار تشکیل شده‌اند. این توپولوژی در سرتاسر محدوده مورد مطالعه و برای چگالی‌های اسپین بالا، پایین و چگالی کل یکسان است. تنها تفاوت موجود در مکان نسبی نقاط پیوند بین اتم‌های Mn و As است.

واصل دو اتم قرار نگیرد. در شکل ۵ فاصله نقاط پیوند نسبت به اتم Mn، بر حسب طول پیوند رسم شده است. واضح است که در مورد دو اتم یکسان، مرکزیت پیوند در وسط فاصله دو اتم (متناظر با مقدار ۵/۵ در این نمودار) قرار می‌گیرد. همان گونه که ملاحظه می‌شود، در حالت کلی نقاط پیوند به طور نسبی به اتم Mn نزدیک‌تر است؛ این در حالی است که با توجه به شعاع اتمی کوچک‌تر As ممکن است انتظار رود محل پیوند (کمینه در راستای بین اتمی) به این اتم نزدیک‌تر باشد. این رفتار متعارض را می‌توان ناشی از ماهیت جایگزیده الکترون‌های d اتم Mn که نوار ظرفیت این اتم را تشکیل می‌دهند، در مقایسه با الکترون‌های ظرفیت As که عمدتاً از اوربیتال p ناشی می‌شوند، دانست.

با توجه به اینکه نوار ظرفیت اتم Mn در کانال اسپینی اقلیت تقریباً خالی است، این رفتار در این کانال واضح‌تر است و با افزایش پارامتر شبکه همچنان تقویت می‌شود، چرا که با افزایش فاصله اتمی، الکترون‌های As مجال گسترده‌تری یافته،

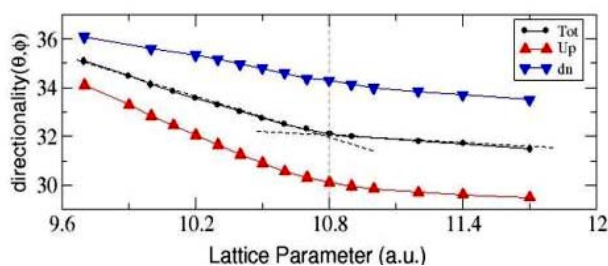
این ناهمسانگردی در گاف انرژی می‌تواند بیان‌گر نوعی ناهمسانگردی در رفتار نیم‌فلزی باشد، به گونه‌ای که در برخی راستاها، رسانش اسپینی راحت‌تر انجام می‌شود با محاسبه چگالی بار الکترونی در یاخته واحد و تعیین نقاط بحرانی و ویژه مقادیر ماتریس هسین، مکان نقاط بحرانی در یک یاخته قراردادی MnAs تعیین و در شکل ۴ نمایش داده شده‌اند. مشاهده می‌شود که نقاط پیوند صرفاً بین همسایگان اول تشکیل شده است که منجر به ایجاد ۴ پیوند در حوالی هر اتم As می‌شود. بین دو اتم Mn و یا دو اتم As نه تنها نقاط پیوند مشاهده نمی‌شوند، بلکه نقاط کمینه بار تشکیل شده‌اند. این توپولوژی در سرتاسر محدوده مورد مطالعه و برای چگالی‌های اسپین بالا، پایین و چگالی کل یکسان است. تنها تفاوت موجود در مکان نسبی نقاط پیوند بین اتم‌های Mn و As است.

با توجه به تفاوت آرایش اتمی و الکترونگاتیوی اتم‌های Mn و As، ممکن است مکان نقاط پیوند در نقطه وسط خط



شکل ۷. تغییرات اعداد اشغال اوربیتال‌های اتمی، بر حسب پارامتر شبکه.

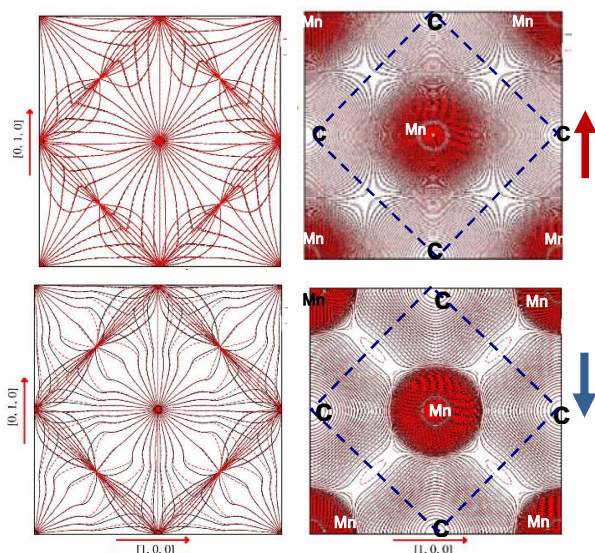
تفکیک اوربیتال‌های اتمی مختلف، در شکل ۷ نمایش داده شده است. با توجه به اینکه پیوند Mn و As در این ماده در راستای قطر مکعب قرار دارند، لذا اوربیتال‌های اتمی مختلف، بسته به ناحیه گسترش فضایشان، می‌توانند نقش بسیار متفاوتی در میزان جهت‌مندی و در نهایت استحکام پیوند داشته باشند. برای نمونه اوربیتال d اتم Mn در تقارن  $T_d$  موجود در ساختار روی بلند، به دو بخش E با تبهگنی دوگانه که در راستای محورهای اصلی گسترده‌اند و بخش  $T_2$  با تبهگنی سه گانه، که در جهات قطری گسترش دارند، شکافته می‌شود. لذا الکترون‌های  $d_E$  که در جهات غیر پیوندی گسترش دارند، موجب کاهش میزان جهت‌مندی پیوند می‌شوند، حال آن‌که الکترون‌های  $d_{T_2}$  که نواحی گسترششان متمایل به راستای پیوند است، جهت‌مندی پیوند را افزایش می‌دهند. با توجه به نمودار تغییرات اعداد اشغال جزئی بر حسب پارامتر شبکه، ملاحظه می‌شود که با اعمال فشار منفی، الکترون‌ها از اوربیتال  $T_2$  در کانال اقلیت به اوربیتال‌های E و  $T_2$  کانال اکثریت منتقل می‌شوند. با توجه به اینکه پیوند Mn-As در جهت قطر است، لذا افزودن الکترون به اوربیتال E، جهت‌مندی پیوند را در کانال اکثریت به شدت کاهش می‌دهد.



شکل ۶. منحنی تغییرات زوایای  $\theta$  و  $\phi$  بر حسب پارامتر شبکه

سهم بیشتری از فضا را به خود اختصاص می‌دهند. در کانال اکثریت، چون نوار ظرفیت هر دو اتم اشغال شده است، ناحیه تحت اختیار الکترون‌های As-p محدودتر است و مکان کمینه (نقطه پیوند) به نزدیکی نقطه وسط خط واصل دو اتم میل می‌کند. به ویژه در فشارهای بالا که فواصل اتمی به شدت کم شده، اثر پتانسیل هسته و شعاع اتمی غالب می‌شود به گونه‌ای که در این نواحی، نقطه پیوند اندکی به اتم As نزدیک‌تر می‌باشد.

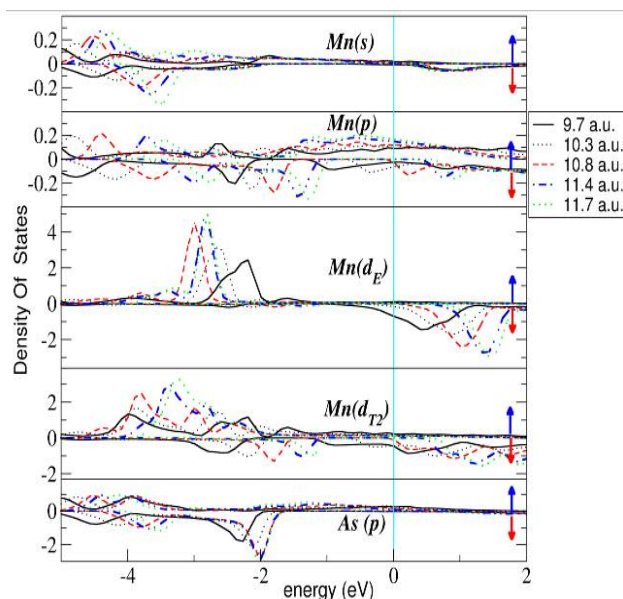
برای بررسی میزان پایداری پیوندها، به بررسی مقادیر جهت‌مندی آنها می‌پردازیم. در حالت کلی زوایای  $\theta$  و  $\phi$  غیر یکسانند، لیکن در حال حاضر به دلیل تقارن ساختار زینک بلند، این دو زاویه یکسان می‌باشند. ما این زاویه را به ازای مقادیر مختلف پارامتر شبکه برای چگالی الکترونی کل، اسپین بالا و اسپین پایین محاسبه و نتایج را در شکل ۶ نمایش داده‌ایم. واضح است که با افزایش پارامتر شبکه و فاصله اتم‌ها و در نتیجه کاهش هم‌پوشانی اوربیتال‌های اتمی، قدرت پیوند کاهش می‌یابد. این اثر در هر دو کانال اسپینی قابل مشاهده است. اگرچه توپولوژی چگالی بار در گذار نیم‌فلزی تغییر نمی‌کند، ولی یک تغییر شیب در رفتار جهت‌مندی بر حسب پارامتر در محل گذار دیده می‌شود. در واقع منشأ کاهش مقادیر  $\theta$  و  $\phi$  را می‌توان به دو بخش تقسیم نمود؛ بخشی که صرفاً به افزایش پارامتر شبکه و کاهش هم‌پوشانی اوربیتال‌های اتمی مربوط می‌شود؛ این بخش در سرتاسر محدوده مورد مطالعه تأثیر یکسان دارد. لیکن سهم دیگری ناشی از انتقال بار از اسپین اقلیت به اسپین اکثریت وجود دارد که تنها در ناحیه فلزی قابل مشاهده است و کاهش جهت‌مندی را تقویت کرده و باعث افزایش شیب در این ناحیه می‌شود. جزئیات این انتقال بار به



شکل ۹. مسیره‌های گرادایانی (سمت چپ) به همراه نمایش چگالی بار الکترونی (سمت راست) بلور MnAs قبل (خط توپر) و بعد (خط چین) از گذرنیم‌فلزی، در صفحه (۱۰۰) گذرنده از اتم‌های Mn. ردیف بالا مربوط به کانال اسپینی اکثریت و ردیف پایین مربوط به کانال اسپینی اقلیت است. خط‌چین‌های ضخیم، ناحیه فضایی متناظر با اتم Mn را نشان می‌دهند.

است. خطوط گرادایان چگالی بار، در واقع جهت بیشترین تغییرات در چگالی بار را نشان می‌دهند. برای این کار، چگالی بار الکترونی را به صورت یک میدان اسکالر سه بعدی (مانسته پتانسیل الکتریکی) در نظر می‌گیریم؛ خطوط گرادایان این میدان اسکالر تشکیل یک میدان برداری (مانسته میدان الکتریکی) سه بعدی را می‌دهد که در هر نقطه بر سطح هم بار (مانسته سطح هم‌پتانسیل) گذرنده از آن نقطه عمود است. ما این خطوط گرادایانی را در سه صفحه اصلی در برگیرنده اتم‌ها به همراه تصویر خطوط هم بار در آن صفحه در دو فاز فلزی (خطوط پیوسته) و نیم‌فلزی (خطوط خط‌چین) را در شکل‌های ۹ تا ۱۱ نمایش داده‌ایم.

شکل ۹ مسیره‌های گرادایانی در صفحه (۱۰۰) گذرنده از اتم‌های Mn را نشان می‌دهد. خطوط گرادایانی همواره از یک اتم شروع و به یک کمینه ختم می‌شوند. با دنبال کردن خطوط گرادایانی از محل اتم Mn، به یک کمینه در همسایگی آن که یا در همان صفحه و یا در صفحات AS مجاور قرار دارند، می‌رسیم.

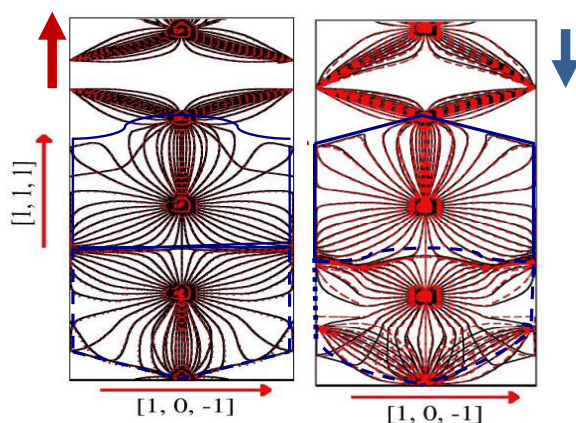


شکل ۸. منحنی‌های چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Mn و As.

از مقایسه نحوه تغییرات زوایای  $\theta$  و  $\phi$  مربوط به اسپین رو به بالا و پائین برحسب پارامتر شبکه مشاهده می‌شود که شیب منحنی برای اسپین پایین کمتر از حالت اسپین بالاست. برای توضیح علت این تفاوت منحنی‌های چگالی جزئی حالت اتم‌های Mn و As محاسبه و در شکل ۸ با یکدیگر مقایسه شده‌اند. ملاحظه می‌شود که در کانال اکثریت الکترون‌های d اتم Mn سهم غالب را در انرژی‌های نزدیک به تراز فرمی دارند، در حالی که پر انرژی‌ترین الکترون‌های اسپین اقلیت عمدتاً از الکترون‌های p اتم As ناشی می‌شوند.

با توجه به ماهیت جایگزیدگی الکترون‌های d، با افزایش پارامتر شبکه و لذا با افزایش فاصله اتمی قدرت پیوند در اسپین اکثریت با آهنگ بیشتری کاهش می‌یابد. در حالی که الکترون‌های p که سهم عمده را در اسپین اقلیت دارند، قابلیت گسترده‌تری دارند و بنابراین با افزایش پارامتر شبکه کاهش قدرت پیوند کندتر اتفاق می‌افتد. با توجه به اینکه آهنگ کاهش زاویه  $\theta$  و  $\phi$  با افزایش پارامتر شبکه برای اسپین بالا بیشتر است، لذا پیش بینی می‌شود در اثر کاهش فشار ناپایداری از اسپین بالا آغاز شود.

ویژگی دیگری که بر اساس رهیافت بدر می‌توان از چگالی بار الکترونی استخراج کرد، شکل مسیره‌های گرادایان چگالی بار



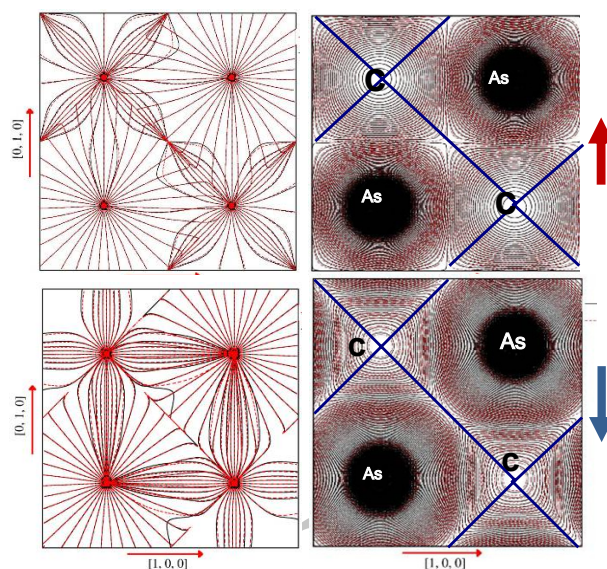
شکل ۱۱. مسیرهای گرادیانی بلور MnAs قبل (خط توپر) و بعد (خط چین) از گذار نیم فلزی، در صفحه گذرنده از راستای پیوند اتم های Mn و As. خطوط توپر و خط چین های ضخیم، به ترتیب ناحیه فضایی متناظر با اتم Mn و As را نشان می دهند.

همین تفاوت در صفحه حاوی دو اتم Mn و As مجاور نیز منعکس شده است. شکل ۱۱ مسیر گرادیانی در چنین صفحه ای که از دو راستای  $[111]$  و  $[-1, 0, 1]$  تشکیل شده است را نشان می دهد. تفاوت مسیر گرادیانی مربوط به کمینه های موجود در صفحات اتمی As منشأ تفاوت در نواحی مرزی شکل می باشد.

نمودارهای مسیرهای گرادیانی نیز گواه این نتیجه هستند که گذار نیم فلزی در این ماده، با تغییر در توپولوژی چگالی بار الکترونی همراه نیست، و صرفاً تغییراتی هندسی در شکل خطوط گرادیانی قابل مشاهده است.

مقایسه نمودارهای مربوط به دو کانال اسپینی به ویژه در شکل ۹ نشان می دهد که چگالی بار در کانال اکثریت توزیع تقریباً یکنواختی دارد که به رفتار فلزی در این کانال مربوط می شود. به این ترتیب، توزیع نسبتاً جایگزیده در کانال اقلیت را می توان به خاصیت نیم رسانایی این کانال اسپینی مربوط کرد. اگرچه قبل از گذار نیم فلزی این کانال نیز فلز شناخته می شود، لیکن از نمودار چگالی حالت های الکترونی می توان دریافت که چگالی الکترون های رسانش ناچیز و از جنس اوربیتال های جایگزیده d می باشد.

از مهم ترین کاربردهای ترسیم مسیرهای گرادیانی، تعیین ناحیه فضایی متناظر با هر اتم می باشد. مرز هر اتم همواره مماس بر خطوط گرادیانی بوده به گونه ای که شار خطوط



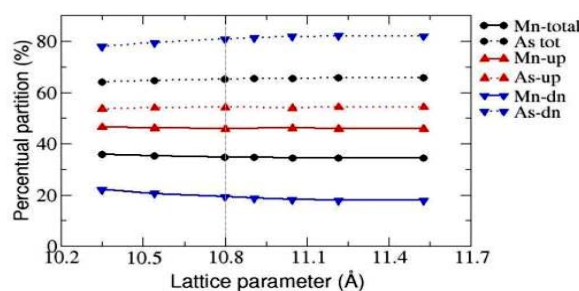
شکل ۱۰. مسیرهای گرادیانی (سمت چپ) به همراه نمایش چگالی بار الکترونی (سمت راست) بلور MnAs قبل (خط توپر) و بعد (خط چین) از گذار نیم فلزی، در صفحه  $(100)$  گذرنده از اتم های As. ردیف بالا مربوط به کانال اسپینی اکثریت و ردیف پایین مربوط به کانال اسپینی اقلیت است. خطوط ضخیم، ناحیه فضایی متناظر با اتم As را نشان می دهند.

نقاط کمینه در تمام اشکال با حرف C نشان داده شده اند. لازم به ذکر است، خطوطی که از کمینه های واقع در وسط اضلاع، به صورت قطری به سمت نقاط  $1/4$  قطر همگرا می شوند، در واقع تصویر خطوط گرادیانی واصل بین اتم های As در صفحات مجاور و کمینه مذکور است. ملاحظه می شود که با افزایش پارامتر شبکه خطوط گرادیانی اتم Mn تمایل بیشتری به سمت کمینه های موجود در صفحات As مجاور دارند.

شکل ۱۰ مسیرهای گرادیانی در اطراف صفحه  $(100)$  گذرنده از اتم های As را نشان می دهد. مقایسه مسیرهای گرادیانی در دو کانال اسپینی نشان می دهد که در اسپین اقلیت مسیر گرادیانی که به کمینه های صفحه As ختم می شوند از اتم های As مجاور ناشی می شوند، در حالی که در اسپین اکثریت خطوط گرادیانی واصل به کمینه های صفحه As از اتم های Mn موجود در صفحات مجاور ناشی می شوند. این به تراکم بار بیشتر در حوالی اتم As در اسپین اقلیت و تراکم بیشتر اسپین اکثریت در حوالی اتم های Mn برمی گردد.

می‌شود، به نظر می‌رسد سیستم به حالتی از پایداری دست می‌یابد. این مطلب با قرار گرفتن تراز فرمی در گاف انرژی اسپین اقلیت که به نوعی حصول یک حالت پایدار در ساختار الکترونی را نشان می‌دهد، سازگار است.

با استفاده از تحلیل توپولوژیکی ارائه شده می‌توان اطلاعات مفیدی راجع به پیوندهای اتمی و در نتیجه پایداری فازهای ساختاری و مغناطیسی مختلف به دست آورد. با استفاده از این تحلیل در بلور MnAs نتیجه می‌شود که ناپایداری این فاز در پارامترهای شبکه بزرگ از اسپین اکثریت شروع می‌شود. همچنین مشاهده شد که پیوندها در این بلور بین همسایگان اول یعنی بین اتمهای Mn و As مجاور تشکیل می‌شود و بین اتمهای Mn مجاور و اتمهای As مجاور نقاط کمینه بار شکل می‌گیرد. این توپولوژی در کل بازه مورد مطالعه، از جمله حین گذار فلز-نیم فلز حفظ می‌شود.



شکل ۱۲. رفتار درصد اشغال فضایی اتم‌های Mn و As، برحسب پارامتر شبکه.

گرادیانی عبوری از آن صفر است. این مرزها در شکل‌های ۹ تا ۱۱، برای اتم Mn توسط خطوط نقطه چین و برای اتم As توسط خطوط پیوسته مشخص شده است. این تقسیم بندی فضا بهترین راه برای تعیین کمیت‌های اتمی نظیر ممان مغناطیسی اتمی می‌باشد. به همین روش نسبت حجم اشغال شده توسط دو اتم Mn و As در پارامترهای شبکه مختلف محاسبه و در نمودار شکل ۱۲ نشان داده شده است. در اینجا نیز در محل گذار نیم‌فلزی تغییر شیب نمودارها قابل مشاهده است. با توجه به اینکه پس از گذار به فاز نیم‌فلزی شیب تغییرات کندتر

*Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 017208.

8. R A de Groot et al., *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 2024.
9. S Sanvito and N A Hill, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 15553.
10. K Ono, J Okabayashi, M Mizuguchi, M Oshima, A Fujimori and H Akinaga, *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) 8088.
11. T W Kim, H Chang Jeon, T W Kang, H S Lee, J Y Lee, and S Jin, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 021915.

1. R F W Bader, "Atoms in Molecules, A quantum Theory", Oxford University Press (1990).
2. P Hohenberg and W Kohn, *Phys. Rev.*, **136** (1964).
3. L J Farrugia and C Evans, *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 8834.
4. M E Eberhart *Can. J. Chem.*, **74** (1996) 1229.
5. M E Eberhart, *Acta Mater.*, **44** (1996) 2495.
6. M E Eberhart and A F Giamei, *Mater. Sci. Eng., A* **248** (1998) 287.
7. T E Jones, M E Eberhart and D P Clougherty,