4th Conference on Recent Research in Science and Technology
چهارمین همایش پژوهش های نوین در علوم و فناوری
۲۵ اسفندماه ۱۳۹۴
March 15, 2016

بررسی خواص نیمه فلزی ترکیب چهارتایی هویسلر CoMnZrSb

سمانه بهرامیان[۱]، فرزاد احمدیان[۲]

The investigation of Half-metallic properties of quaternary compound Heusler CoMnZrSb

Samaneh Bahramian, Farzad Ahmadian

Email: samaneh.bahramian@yahoo.com

چکیده

در این مطالعه محاسبات اصول اولیه برای پیش بینی خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی ترکیب چهارتایی CoMnZrSb انجام شده است. محاسبات بر پایه روش امواج تخت بهبود یافته با پتانسیل کامل (FP-LAPW)صورت گرفته است. نمودار ساختار نوار انرژی این ترکیب، نیم فلزی آن را تایید میکند. نتایج نشان میدهد که، ترکیب CoMnZrSb در گستره ۵/۵۴-۶/۴۴Å در ساختار پایدار Y_1 نیم فلز است. در بررسی خواص مغناطیسی، گشتاور مغناطیسی کل ترکیب نیمه فلز، در ساختار پایدار مقدار صحیح $1\mu_B$ بدست آمده است که از رابطه اسلیتر پائولینگ تبعیت می کنند.

کلمات کلیدی

ترکیبات چهارتایی هویسلر، خواص الکترونی ، خواص مغناطیسی

مقدمه

معمولاً درک پدیده‌های حالت جامد بسیار دشوار است و نیاز به ساده‌سازی مسائل تا حد ممکن دارد. این نیاز موجب شد تا دانش پژوهان به مطالعه فلزات خالص، آلیاژهای ساده و یا ترکیب‌های مشخص بپردازند. ایده‌ی اسپینترونیک به حدود چندین دهه می‌رسد و این فناوریِ نوپا ظهور قطعاتی را وعده می‌دهد که کوچک‌تر و بسیار کارآمدتر از قطعات الکترونیکی سنتی هستند. در اسپینترونیک عناصر مغناطیسی را با الکترونیک بر پایه بار پیوند زده و موجب تولید وسایل با ویژگیهای جدید می شوند. قابلیت ایجاد سرعت های بالا در پردازش اطلاعات، کاهش توان مصرفی ساخت حافظه های غیر فرار با سرعت و ظرفیت بالا در ذخیره سازی اطلاعات، از مزیتهای فناوری اسپینترونیک در مقایسه با روش های معمول و در دسترس امروزی است [۱و۲].

آلیاژهای هویسلر از جمله موادی هستند که جزء مواد فرومغناطیس هستند. خانوادهٔ ترکیبات هویسلر با بیش از یک هزار عضو توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. بروز ویژگی های فیزیکی متعدد از قبیل ویژگی نیم فلزی، ویژگی های مغناطیسی متنوع، اثر حافظه شکلی[۳و ۴]، اثر مغناطوگرمایی و مغناطو مقاومت بزرگ [۷-۵]

[۱] دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا، گروه فیزیک، واحد شهرضا
[۲] دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا، گروه فیزیک، واحد شهرضا

Archive of SID
www.SID.ir

از یکسو و سادگی فیزیک حاکم بر آنها از سوی دیگر دلیل توجه فراوانی به این ترکیبات است. به طور کل آلیاژهای هویسلر به دو دسته تقسیم می شوند:

۱- آلیاژهای تمام هویسلر X_2YZ و۲- آلیاژهای نیمه هویسلر XYZ. در این آلیاژها X و Y به عنوان دو فلز متغیر و Z به عنوان عنصر گروه اصلی است. آلیاژهای چهارتایی هویسلر XXYZ یکی از ساختارهای جدید خانواده آلیاژهای هویسلر است که به تازگی در مرکز توجه قرار گرفته اند. این آلیاژهای جدید می توانند با جایگزین کردن اتم های X در ساختار X_2YZ با یکی از عناصر واسطه دیگر بدست آیند. همچنین این آلیاژهای چهارتایی هویسلر XXYZ با سه ساختار Y_I، Y_{II} و Y_{III} تعریف می شوند.

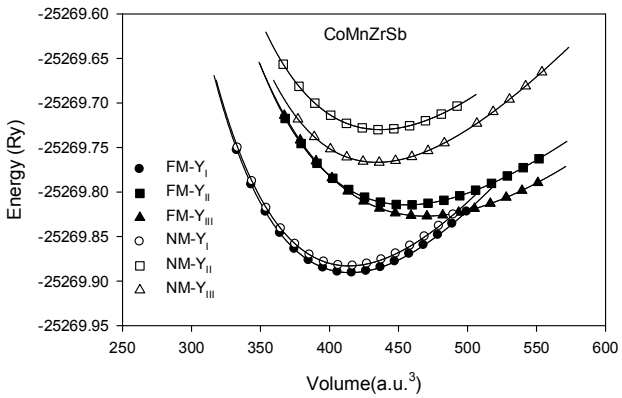
در این مقاله قصد داریم ترکیبات چهارتایی CoMnZrSb را در سه ساختار Y_I، Y_{II} و Y_{III} مورد مطالعه قرار دهیم.

روش محاسبات

محاسبات بر پایه نظریه تابعی چگالی و با استفاده از روش روش امواج تخت بهبود یافته با پتانسیل کامل (FP-LAPW) در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی و با استفاده از نرم افزار wien۲k انجام شده است. پارامتر بردار موج قطع K_{max} به صورت R_{MT} ۸ است که R_{MT} کوچک ترین شعاع کره موفین تین است.شعاع کره موفین تین برای ترکیب CoMnZrSb برابر ۲a.u است.

خواص ساختاری

خواص فیزیکی یک سیستم به انرژی کل آن و تغییراتش با حجم (یا فشار) وابسته است. از این رو برای محاسبه کمیت-های مختلف بلور، انرژی کل بلور را بر حسب حجم یاخته‌ی بسیط محاسبه کرده و نمودار انرژی- حجم را رسم می کنیم. انرژی کل ترکیب CoMnZrSb در هر سه ساختار Y_I، Y_{II} و Y_{III} در حجم های متفاوت و در دو حالت فرومغناطیسی (FM)و غیر مغناطیسی(NM) محاسبه شده است و نمودار انرژی برحسب حجم آن در هر سه ساختار Y_I، Y_{II} و Y_{III} در شکل (۱) نشان داده شده است. به وضوح دیده می شود که در حالت فرو مغناطیسی نمودارها در کمینه انرژی قرار می گیرند که دلیل بر پایدار بودن حالت فرومغناطیسی نسبت به حالت غیر مغناطیسی است. همچنین، ساختار Y_I کمترین انرژی را بین سه ساختار دارد که به عنوان ساختار پایدار برای این ترکیب معرفی می گردد.



شکل(۱): نمودارهای انرژی برحسب حجم یاخته بسیط ترکیب CoMnZrSb در هر دو حالت فرومغناطیس و فرومغناطیس

Archive of SID
www.SID.ir

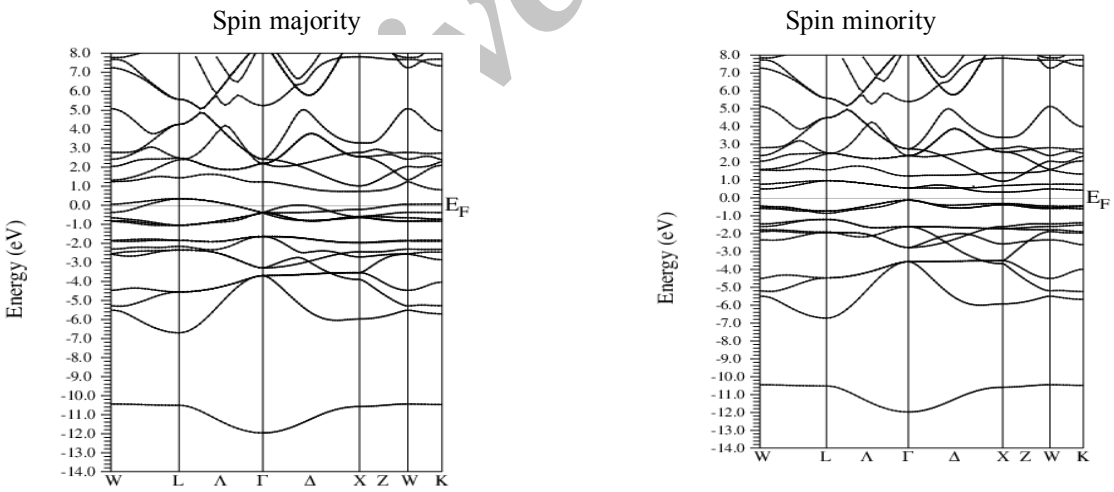
کمینه نمودارهای فوق، حجم تعادلی را برای یاخته بسیط ارائه می‌دهد. سپس با استفاده از رابطه بین یاخته بسیط و ثابت شبکه، ثابت شبکه تعادلی به دست می‌آید. نتایج مربوط به پارامترهای ساختاری تعادلی هر سه ساختار شامل پارامتر شبکه، مدول حجمی و مشتق مدول حجمی و انرژی تشکیل(E_C) و انرژی بستگی (E_f) در جدول (۱) گزارش شده است.

جدول ۱ : پارامترهای ساختاری تعادلی شامل ثابت شبکه، مدول حجمی ، مشتق مدول حجمی، انرژی تشکیل و بستگی برای ترکیب

ترکیب	ساختار	a(A˚)	B(Gpa)	B'	E_c(Ry)	E_f(Ry)
CoMnZrSb	Y_I	٦.٢٧	١٦٣/١١	٤/٥٥	−١/٣٨	−٠/٠٧
	Y_{II}	٦/٤٧	١٠٨/٦١	٤/٨٦	−١/٣١	−٠/٠٠٣
	Y_{III}	٦/٥٣	١٠٠/٤٨	٣/٧٩	−١/٣٢	−٠/٠٠٨

خواص الکترونی

برای بررسی خواص الکترونی نمودار ساختار نواری ترکیب CoMnZrSb رسم گردید. شکل (۲) نمودار ساختار نواری را نمایش می دهد. با توجه به شکل نتیجه می گیریم که ترکیب CoMnZrSb نیم فلز است و در حالت اسپین اقلیتی خود دارای گاف نواری می باشند.



شکل (۲): ساختار نوار انرژی CoMnZrSb در ساختار Y_I

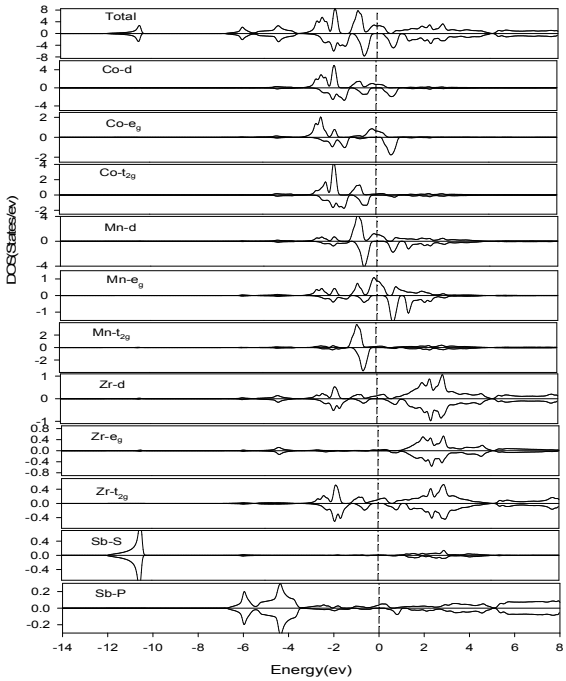
از جمله پارامترهای مهم در ترکیبات نیم فلزی، گاف نواری اقلیتی (و یا اکثریتی) و گاف نیم فلزی (گاف چرخش اسپینی)[۳] می باشد.گاف نواری اقلیتی (و یا اکثریتی) ، فاصله مینیمم نوار رسانش تا ماکزیمم نوار والانس در حالت اقلیتی (و یا اکثریتی) می باشد و گاف نیم فلزی نیز برابر با مینیمم مقدار گاف بین ماکزیمم نوار والانس تا سطح فرمی و مینیمم نوار رسانش تا سطح فرمی در حالت اقلیتی (و یا اکثریتی) است.

[۳] Spin- flip gap

www.SID.ir

در محاسبات حاضر، گاف نواری در حالت اسپینی اقلیتی رخ داده است، لذا این گاف به گاف نواری اقلیتی مشهور است. اندازه گاف اقلیتی و گاف نیم فلزی ترکیب CoMnZrSb در ساختار پایدار و در ثابت شبکه تعادل به ترتیب۰/۴۱ و ۰/۱۲ آنگستروم است. وجود یک گاف نیمه فلزی غیر صفر نشان می دهد که این ترکیب جزء فرومغناطیس های نیمه فلز محسوب می شود.

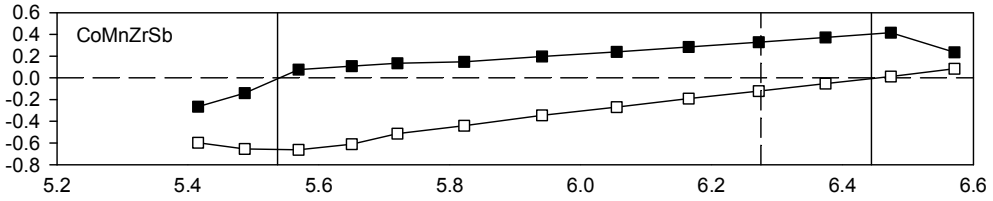
در بررسی خواص الکترونی مهمترین نکته، منشا خاصیت نیم فلزی در ترکیبات نیمه فلز می باشد. منحنی چگالی حالت های الکترونی(DOS) می تواند ما را در بررسی منشا نیمه فلزی ترکیبات یاری رساند. شکل (۳) نمودار چگالی حالتها را برای ترکیب مورد نظر در حالت فرومغناطیسی و در ساختار پایدار نشان میدهد. همانگونه که از نمودار پیداست، در انرژی های گوناگون، به ویژه در نزدیکی تراز فرمی، چگالی حالت های الکترونی برای الکترون های با اسپین بالا و با اسپین پایین برای این ترکیب متفاوت است که نشان دهنده فرومغناطیس بودن این ترکیب است. با توجه به نمودار ملاحظه می شود که ترکیب CoMnZrSb دارای خاصیت نیمه فلزی است ، چرا که در اسپین اکثریتی حالات الکترونی، سطح فرمی را قطع کرده و فلز است اما در اسپین اقلیتی در سطح فرمی، گافی به اندازه ۰/۴۵ الکترون ولت وجود دارد، که یک نیم رسانا می باشد. در حالت اقلیتی و در زیر سطح فرمی در گستره انرژی ۱۲/۰۸- تا ۱۰/۳۲- الکترون ولت، عمدتا مربوط به اوربیتالهای s اتم Sb همراه با سهم اندکی از اوربیتال اتم Zr است که در قسمت مغزه قرار دارد و سهمی در رسانندگی ندارد. حالتهای نزدیک سطح فرمی به طور عمده مربوط به اوربیتال های t_{2g} اتم های Co و Mn و سهم اندکی ار اوربیتال e_gاین دو اتم می باشد. الکترون های این ناحیه بخش اصلی را در رسانش الکتریکی بر عهده دارند. با توجه به نمودار یک هیبریدشدگی بین اوربیتال های d اتم های واسطه وجود دارد (هیبریدشدگی d-d). حالتهای زیر سطح فرمی عمدتا مربوط به Co و Mn است و در بالای سطح فرمی مربوط به Zr است که به هیبریدشدگی کوالانسی مربوط است. می توان گفت هیبریدشدگی d-d و هیبرید شدگی کوالانسی، هر دو عامل ایجاد گاف نواری نیمه فلزی در این ترکیب هستند.



شکل (۳): نمودار چگالی حالت ها ی الکترونی کلی و جزئی ترکیب **CoMnZrSb**

Archive of SID
www.SID.ir

یکی دیگر از مشخصات مهم در نیم فلزات، محدوده ٔ پارامتر شبکه ی نیم فلزی است. برای آنکه محدوده پارامتر شبکه، که در آن خاصیت نیم فلزی برقرار است، را مشخص کنیم باید گاف انرژی ترکیب مورد نظر را بر حسب پارامتر شبکه محاسبه کنیم. در شکل (۴) مقادیر گاف اقلیتی بر حسب پارامتر شبکه، برای ساختار پایدار Y_I محاسبه و رسم شده است. خط افقی خط چین، نمایانگر سطح فرمی است و خط چین عمودی نمایانگر پارامتر شبکه تعادلی ترکیبات است. همچنین دو خط عمودی توپر، محدوده نیم فلزی را معین می کنند. همانگونه که از شکل مشاهده می شود ، مطابق شکل ترکیب CoMnZrSb در گستره ۵/۸۸-۶/۴۴Å نیم فلز است،که نشان از پایداری آن در برابر فشارهای مثبت و منفی است .



شکل (۴): نمودار گاف انرژی بر حسب پارامتر شبکه ترکیبCoMnZrSb

خواص مغناطیسی

گشتاور مغناطیسی ترکیبات نیم فلز، معمولا اعداد صحیح هستند[۸]. در آلیاژهای هویسلر دیده شده است که رابطه مستقیمی بین گشتاور مغناطیسی کل یاخته قراردادی و تعداد کل الکترونهای ظرفیت موجود در آن یاخته وجود دارد. این رابطه در تمام هویسلرها به شکل زیر در می آید :

$$M_{tot} = Z_{tot} - ۲۴ \quad (۱)$$

که در آن M_{tot} مغناطش کل یاخته بسیط و Z_{tot} تعداد کل الکترونهای والانس موجود در یاخته قراردادی می باشد به این ویژگی رفتار اسلیتر پائولینگ گفته می شود . برای پیدا کردن قانون مناسبی

برای ترکیب CoMnZrSb ما باید به ساختار نواری اقلیتی مراجعه کنیم. با توجه به ساختارهای نواری درشکل (۲)متوجه می شویم که نوارها توسط دوازده الکترون در هر یاخته واحد اشغال شده است، که عبارتند از: یک نوارS، سه نوارP، پنج تا نوار مربوط به هیبریدهای پیوند d (هیبریدهای e_g و $t_{۲g}$)، سه نوار مربوط به حالت های غیر پیوندی d(حالت های $t_{۱u}$)، بنابراین تعداد حالت های اسپین بالای اشغال شده (N↑)طبق رابطه زیر محاسبه می شود.

$$N\uparrow = Z_{tot} - N\downarrow = Z_{tot} - ۱۲ \quad (۲)$$

که در ان $N\downarrow$ تعداد حالات اشغالی پایین است ودر نتیجه M_{tot} برابر است با:

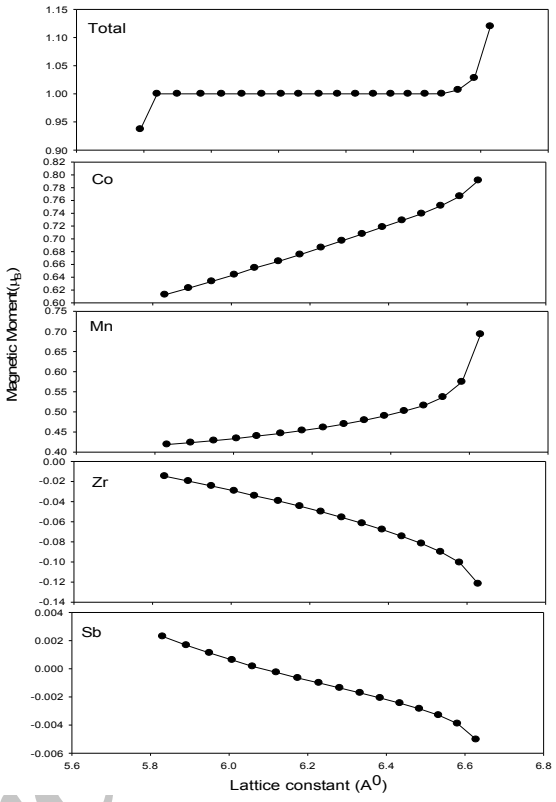
$$M_{tot} = (N\uparrow - N\downarrow)\mu_B = (Z_{tot} - ۲N\downarrow)\,\mu_B = (Z_{tot} - ۲۴)\,\mu_B \quad (۳)$$

که در ان ترکیب CoMnZrSb همگی ۲۵ الکترون ظرفیت دارندو از این رو M_{tot}، $۱\mu_B$است و این مقدار با قانون اسلیتر-پائولینگ تطابق دارد.

گشتاورهای مغناطیسی کلی و جزئی ترکیبات CoMnZrSb را در شکل ۵ مشاهده می کنیم. برای این ترکیب M_{tot} در گستره نسبتا وسیعی از پارامترهای شبکه برابر $۱\mu_B$ است، اما در فشارهای به حد کافی بالا و پایین بر

Archive of
www.SID.ir

روی شبکه، M_{tot} به کمتر از $1\mu_B$ کاهش یا افزایش می یابد. به دلیل کاهش هیبریدشدگی، مقادیر مطلق از گشتاورهای اتم های Zr،Mn،Co (با علامت مثبت) با افزایش ثابت شبکه افزایش می یابد. گشتاور مغناطیسی اتم Sb با افزایش ثابت شبکه تغییر می کند تا M_{tot} در یاخته واحد به مقدار ثابت میل کند. سهم عمده گشتاور مغناطیسی مربوط به اتم Co و بعد از آن مربوط به اتم Mn است.



شکل(۵) نمودار گشتاورهای مغناطیسی کلی و جزئی ترکیبCoMnZrSb

مراجع

[۱] R. A.de Groot, F.M. Muller, P.G. van Engen, K.H. Buschow; Phys.
[۲] R.A. de Groot , F.M.Muller; Phys.Rev.Lett ۵۰ (۱۹۸۳) ۲۰۲٤.
[۳] R Kainuma et. al., Nature ٤۳۹ (۲۰۰٦) ۹۵۷.
[٤] T Krenke et. al., Phys. Rev. B ۷۵ (۲۰۰۷) ۱۰٤٤۱٤.
[۵] T Krenke, E Duman, M Acet, E F Wassermann, X Moya, L Mañosa, and A Planes, Nature Materials (۲۰۰۵) ٤۵۰.
[٦] Z D Han, D H Wang, C L Zhang, S L Tang, B X Gu, and Y W Du. Appl. Phys. Lett. (۲۰۰٦) ۸۹ ۱۸۲۵۰۷. J.Phys. D ٤۰ (۲۰۰۷) ۱۸٦۹.
[۷] V K Sharma, M K Chattopadhyay, and S B Roy,
[۸] I. Galanakis, P. Mavropoulos, ۲۰۰۳, Zinc-blende compounds of transition elements with N, P, As, Sb, S , Se, and Te as half-metallic systems, Physical Review B. ٦۷, p. ۱۰٤٤۱۷.

www.SID.ir