

بررسی خواص مغناطیسی تک‌اتم‌های فلزات واسطه d^3 افزوده شده بر روی نیتريد بور شش‌گوشی دوبعدی

مهدی افشار و حسین دوستی

دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

پست الکترونیکی: doosti.h@lu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۰۶/۲۵؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۰۹/۱۳)

چکیده

در چارچوب نظریه تابعی چگالی نسبیتی و با استفاده از روش پتانسیل کامل و پایه‌های جایگزیده در طرح ساختار نواری که در کد محاسباتی FPLO طراحی شده است، خواص مغناطیسی تک‌اتم‌های فلزات واسطه d^3 (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) افزوده شده در سطح نیتريد بور شش‌گوشی دوبعدی بررسی شده‌اند. در این مطالعه انرژی پیوندی بین این اتم‌ها و زیر سطح، مغناطش اسپینی، مغناطش مداری، و انرژی برهم‌کنش ناشی از جفت‌شدگی اسپین-مدار برآورد شده‌اند. همچنین نتایج مغناطش مداری و انرژی جفت‌شدگی اسپین-مدار نشان می‌دهند که برخی از ساختارهای فلزات واسطه افزوده شده در سطح نیتريد بور دارای مغناطش مداری و انرژی برهم‌کنش ناشی از جفت‌شدگی اسپین-مدار بزرگی بوده و احتمالاً می‌توانند دارای مقادیر بزرگ انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی باشند.

واژه‌های کلیدی: نظریه تابعی چگالی، فلزات واسطه، نیتريد بور دوبعدی، مغناطش اسپینی، مغناطش مداری

۱. مقدمه

دلیل تفاوت در خواص فیزیکی و شیمیایی آنها نسبت به گرافن به طرز چشمگیری مورد توجه محققان قرار دارند. ساختار شش‌گوشی نیتريد بور دوبعدی ($2D$ h-BN)^۱ که از ترکیب گروه سه- پنج تشکیل می‌شود، یکی از آنهاست. این ساختار دارای خواص مورد توجهی همچون خواص مکانیکی بسیار خوب [۱۵]، پایداری شیمیایی بالا [۱۶]، رسانندگی حرارتی خوب [۱۷] آب‌گریزی بسیار زیاد [۱۸] و بسیاری دیگر از خواص قابل توجه فیزیکی است.

لایه‌های با ضخامت‌های در حد یک یا چند اتم تحت عنوان ساختارهای دوبعدی یکی از زیرمجموعه‌های بزرگ نانومواد در نظر گرفته می‌شوند. گرافن به عنوان اولین ساختار دوبعدی ساخته شده با خواص منحصر به فرد فیزیکی خود یکی از شناخته‌ترین آنهاست. علاوه بر این خواص مغناطیسی گرافن یا گرافن ترکیب شده با یون‌های مغناطیسی به عنوان یک ساختار دوبعدی مغناطیسی موضوع بسیاری از مطالعات نظری و آزمایشگاهی بوده است [۱-۱۴]. ساختارهای دوبعدی دیگر به

همان گونه که می‌دانیم پیوند شیمیایی بین اتم‌های کربن در ساختار گرافن خصلتی کاملاً کووالانسی دارد و از نظر ساختار الکترونی نیم‌فلز بدون گاف است. در حالی که پیوند بین اتم‌های نیتروژن و بور در ساختار $h\text{-BN}$ ۲D بیشتر دارای خصیصه‌های یونی بوده و رفتار الکترونی آن شبیه یک نارسانا با گاف انرژی در حدود ۵ eV است [۱۹]. در سال‌های اخیر این اختلاف خواص فیزیکی بین گرافن و $h\text{-BN}$ ۲D به همراه شباهت در ساختار شش‌گوشی و طول پیوند نزدیک به هم بین این دو ترکیب، محققان را به تحقیق و بررسی این ساختار با ترکیب آن با یون‌های مغناطیسی یا وجود تهی‌جای در $h\text{-BN}$ ۲D ترغیب کرده است. این مطالعات در مرحله اول روشی را به منظور مهندسی گاف نواری در ساختار $h\text{-BN}$ ۲D ایجاد می‌کند، و دوم آن که می‌تواند باعث پیدایش برخی ساختارهای دوبعدی جدید با قابلیت‌های کاربردی در موضوعات اسپینترونیک یا ساختارهای مغناطیسی دوبعدی شود [۱۹-۲۵]. به عنوان مثال دونگوی^۱ [۲۲] و همکاران پیش‌بینی کردند که تک‌اتم‌های آهن و کبالت افزوده شده بر روی $h\text{-BN}$ ۲D به ترتیب گشتاور مغناطیسی $4 \mu_B$ و $2/88 \mu_B$ از خود نشان می‌دهند. علاوه بر این جی لی^۲ [۲۳] و همکاران با استفاده از یک مطالعه برپایه DFT نشان دادند که تک‌اتم‌های فلزات واسط Co و Fe, Mn, Cr, V افزوده شده بر روی ساختار $h\text{-BN}$ ۲D به ترتیب دارای $3/67, 4/75, 4/65, 3/22$ و $2/24 \mu_B$ گشتاور مغناطیسی هستند. متأسفانه در این مطالعات عدم وجود بررسی‌های مربوط به گشتاور مداری احساس می‌شود. تا جایی که ما اطلاع داریم تاکنون محاسبات مربوط به مغناطش مداری اتم‌های $h\text{-BN}$ ۲D افزوده شده بر روی $h\text{-BN}$ ۲D در مطالعات قبلی انجام نشده است. در حالی که مغناطش مداری به دلیل نقش مؤثر آن در محاسبه انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی (MAE)^۳ و همچنین به دلیل حضور آن در برهم‌کنش اسپین-مدار دارای اهمیت بسیار زیادی می‌باشد. از نقطه نظر فنی MAE یک کمیت فیزیکی بسیار مهم در تعیین محور قطبش

مغناطیسی آسان با پایین‌ترین سطح انرژی است، که این خود بازگوکننده میزان مقاومت دستگاه در مقابل تغییر جهت قطبش مغناطیسی بر اثر نوسانات گرمایی محیط یا بر اثر اعمال میدان مغناطیسی خارجی خواهد بود. خاطرنشان می‌شود، همان گونه که به خوبی شناخته شده است، منشأ اصلی انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی جفت‌شدگی اسپین-مدار است. در این مطالعه ما سعی نموده‌ایم که با مقایسه نتایج انرژی ناشی از محاسبات غیرمغناطیسی با نتایج انرژی ناشی از محاسبات مغناطیسی در رهیافت محاسباتی نسبیتی اسکالر (SR)^۴، اثر ناشی از انرژی جدایش حالت‌های الکترونی اسپین بالا از حالت‌های الکترونی اسپین پایین به واسطه برهم‌کنش تبادل-اسپینی^۵ (SES) در مشخص نمودن مکان تعادلی و انرژی پیوندی اتم‌های افزوده شده $h\text{-BN}$ ۲D بر روی $h\text{-BN}$ ۲D را مشخص کنیم. علاوه بر آن در این بررسی انرژی‌های ناشی از جفت‌شدگی اسپین-مدار و مغناطش‌های مداری و مغناطش‌های اسپینی موضعی اتم‌های $h\text{-BN}$ ۲D در جهت محور قطبش عمودی (۰۰۱) در رهیافت تماماً نسبیتی (FR)^۶ محاسبه شده‌اند. همچنین به منظور نزدیک‌تر کردن مقادیر مغناطش مداری محاسبه شده به مقادیر تجربی، که معمولاً در رهیافت FR به صورت دست پایین تقریب زده می‌شوند، محاسبات با تصحیح قطبش مداری OPC^۷ نیز انجام شده‌اند.

۲. روش محاسبه

در این تحقیق با به کارگیری روش تابعی چگالی نسبیتی که با حل معادلات چهار مؤلفه‌ای دیراک-کان-شم اجرا می‌شود (RDFT)^۸ [۲۶-۲۸] و در نسخه نسبیتی کد محاسباتی FPLO [۲۹] وجود دارد، محاسبات انجام شده‌اند. برای پتانسیل تبادل-همبستگی از نسخه غیر نسبیتی GGA [۳۰] استفاده شده است. به منظور بسط چگالی‌ها و پتانسیل از هماهنگ‌های کروی تا

۴. Scalar Relativistic

۵. Spin Exchange Splitting

۶. Full Relativistic

۷. Orbital Polarization Correction

۸. Relativistic Density Functional Theory

۱. Dongwei

۲. Jie Li

۳. Magnetic Anisotropy Energy

ثابت شبکه^۴ c بسیار بزرگ و برابر با ۴۰ Å انتخاب شده است. تعداد نقاط k به کار رفته در منطقه اول بریلوین برابر با ۳۰×۳۰×۱ در محاسبات مغناطیسی و ۱۲×۱۲×۱ در محاسبات واهلش در نظر گرفته شده است. خاطر نشان می‌شود که به کار گیری شرایط همگرایی خیلی دقیق در محاسبات انرژی و نیرو و همچنین استفاده از ثابت شبکه^۴ c بسیار بزرگ به دلیل بسیار کوچک بودن انرژی‌های ناشی از برهم‌کنش‌های مغناطیسی به خصوص محاسبات مغناطش مداری و انرژی ناشی از جفت‌شدگی اسپین-مدار که در محدوده میلی‌الکترون ولت می‌باشند، امری ضروری به نظر می‌رسد. یاد آور می‌شود که انرژی برهم‌کنش اسپین-مدار به صورت زیر تعریف شده است:

$$E_{SO} = \xi_{SO} l.s, \quad (۱)$$

همان گونه که می‌دانیم این برهم‌کنش توابع اوربیتالی حقیقی را که ترکیبی از $I_z \pm I_z$ هماهنگ‌های کروی است، به بخش‌های I_z و I_z -با اختلاف انرژی برابر با E_{SO} جداسازی می‌کند. در این محاسبات این انرژی از تفاضل مرکز ثقل چگالی حالت‌های I_z + از I_z - به دست آمده است.

۳. نتایج و بحث

در گام نخست از محاسبات، پایدارترین فواصل اتم‌های افزوده شده^۳ d-TM از سطح BN (ارتفاع بهینه یا h_{TM}) در سه ساختار اولیه محاسبه گردید. موقعیت‌های مکانی اولیه اتم‌های d-TM با یک ارتفاع اولیه از سطح BN عبارت بودند از مرکز شش‌ضلعی ۲D h-BN، بالای اتم‌های N و بالای اتم‌های B که در این مطالعه به ترتیب H^+ ، TN^5 و TB^6 نامیده می‌شوند (شکل ۱). این بخش از محاسبات در رهیافت SR غیرمغناطیسی انجام شده است. همان گونه که از جدول ۱ و شکل ۲ دیده می‌شود Sc با ارتفاع‌های بهینه شده^۳ (h_{TM}) ۳٫۷۳ Å، ۲٫۵۳ Å و ۱٫۹۵ Å به ترتیب در ساختارهای H، TN و TB دارای بزرگترین h_{TM} است. درحالی که V با ۱٫۸۰ Å در ساختار TN و ۱٫۶۰ Å در ساختار TB و Mn با ۱٫۵۰ Å در ساختار H دارای

جمله^{۱۲} I_{max} استفاده شده است. در تمامی محاسبات دو رهیافت نسبیتی اسکالر و تماماً نسبیتی به کار گرفته شده‌اند. در روش SR اثرات نسبیتی همچون جمله^۱ داروین^۱ و جمله^۲ جرم-سرعت^۲ بدون در نظر گرفتن جفت‌شدگی اسپین-مدار در نظر گرفته می‌شود، در حالی که در روش FR علاوه بر این جملات تمامی دیگر اثرات نسبیتی از جمله جفت‌شدگی اسپین-مدار نیز در نظر گرفته می‌شوند.

مجموعه حالت‌های پایه^۳ به کار گرفته شده برای حالت‌های ظرفیت برای اتم‌های ۳d-TM، N و B به ترتیب عبارتند از $(rsrprdrsrprdr)$ ، $(rsrprdrsrprdr)$ و $(rsrprdrsrprdr)$ نظر گرفتن حالت‌های $(rsrprdr)$ برای اتم‌های ۳d-TM و برای اتم‌های N و B به منظور یافتن حالت‌های قطبیده صورت پذیرفته است. خاطر نشان می‌شود که تکانه^۳ زاویه‌ای مداری و مغناطش ناشی از آن که در محاسبات FR حاصل می‌شود، از نتایج تجربی دارای مقادیر کوچک‌تری هستند که ناشی از خطای محاسبات به دلیل تقریب‌های اعمال شده در آن است. به منظور رفع این مشکل و دست یافتن به مقادیر بزرگ‌تر و نزدیک‌تر به مقادیر تجربی مغناطش مداری، از محاسبات OPC نیز استفاده شده است. OPC یک تصحیح قطبش مداری اعمال شده در تابعی GGA بوده و توسط بروکس^۳ [۳۱] و بعد توسط اریکسون و همکاران [۳۲] گسترش یافته است. تمامی محاسبات تا دقت 10^{-6} eV برای محاسبه انرژی صورت پذیرفته است. دقت در محاسبه نیرو به منظور یافتن مکان تعادلی در محاسبات واهلش تا 10^{-4} eV/Å در نظر گرفته شده است. همچنین در این محاسبات از یک ابریاخته با ابعاد $4 \times 4 \times 1$ استفاده شده است که قبل از محاسبات واهلش در صفحه XY واقع شده بود. هر ابریاخته شامل ۱۶ اتم N و ۱۶ اتم B و یک اتم ۳d-TM می‌باشد. ثابت‌های شبکه a و b برای ابریاخته^۳ مورد استفاده برابر با 10.06 Å متناظر با طول پیوند 1.45 Å این اتم‌های B و N در نظر گرفته شده‌اند. به منظور جلوگیری از برهم‌کنش بین لایه‌های همسایه مجاور در بالا و پایین صفحه

۴. Hollow site

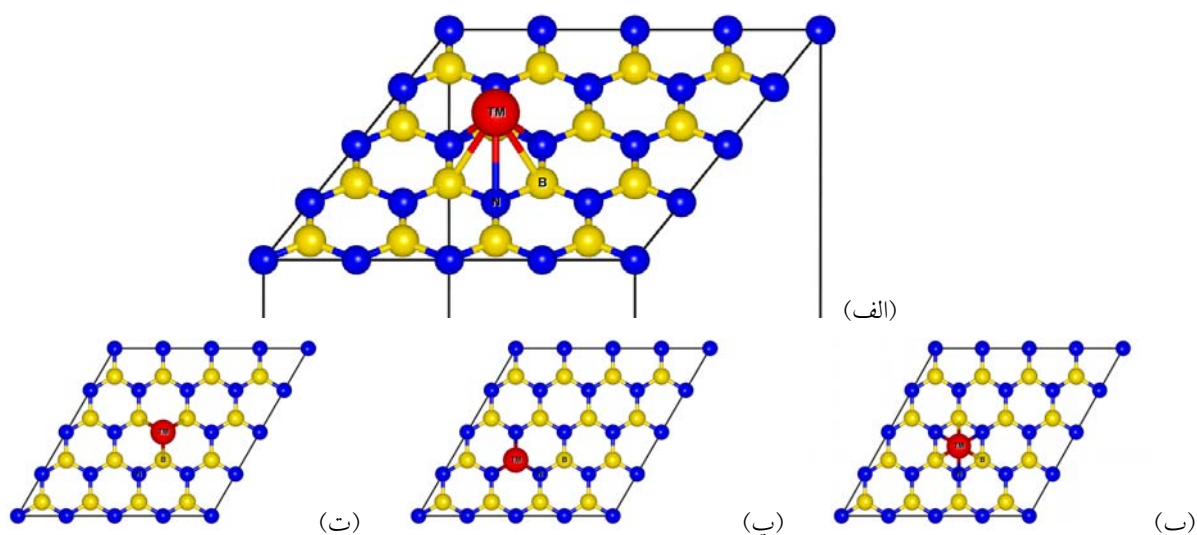
۵. Top of Nitrogen

۶. Top of Boron

۱. Darwin term

۲. Mass-velocity

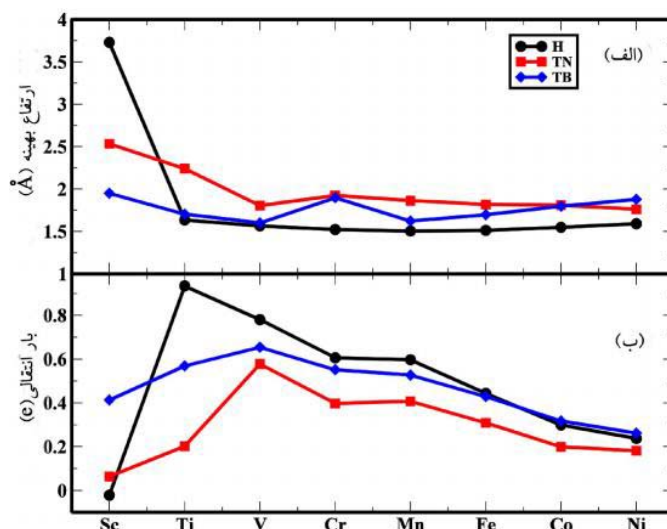
۳. Brooks



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) در این شکل کره‌های به رنگ قرمز، زرد و آبی به ترتیب نشان‌دهنده اتم‌های ۳d-TM، B و N می‌باشند. (الف) نمایش سه بعدی ابریاخته به کار گرفته شده را نشان می‌دهد. (ب)، (پ) و (ت) به ترتیب نمایش دوبعدی ابریاخته‌ها در ساختارهای dH، TB و TN را نشان می‌دهند.

جدول ۱. Q نشان دهنده بار انتقال یافته از اتم ۳d-TM به زیرسطح h-BN ۲D است. d_{TM-N} و d_{TM-B} به ترتیب نشان دهنده فاصله اتم‌های ۳d-TM با نزدیکترین اتم‌های همسایه B و N است. همچنین h_{TM} ارتفاع بهینه اتم ۳d-TM از سطح اولیه BN (صفحه xy) است. تمامی فواصل بر حسب آنگستروم و بار انتقالی بر حسب واحد بار الکترون بیان شده‌اند.

TM	config	Q	d_{TM-N}	d_{TM-B}	h_{TM}
Sc	H	-۰٫۰۲	۴٫۰۰	۴٫۰۰	۳٫۷۳
	TN	۰٫۰۶	۲٫۴۰	۲٫۸۷	۲٫۵۳
	TB	۰٫۴۱	۲٫۵۰	۲٫۲۸	۱٫۹۵
Ti	H	۰٫۹۳	۲٫۲۷	۲٫۲۰	۱٫۶۳
	TN	۰٫۲۰	۲٫۱۲	۲٫۵۹	۲٫۲۴
	TB	۰٫۵۷	۲٫۳۴	۲٫۱۳	۱٫۷۰
V	H	۰٫۷۸	۲٫۲۲	۲٫۱۵	۱٫۵۷
	TN	۰٫۵۸	۲٫۰۷	۲٫۳۰	۱٫۸۰
	TB	۰٫۶۵	۲٫۲۷	۲٫۰۲	۱٫۶۰
Cr	H	۰٫۶۱	۲٫۱۷	۲٫۱۲	۱٫۵۲
	TN	۰٫۴۰	۱٫۹۴	۲٫۳۴	۱٫۹۲
	TB	۰٫۵۵	۲٫۳۹	۱٫۹۰	۱٫۹۰
Mn	H	۰٫۶۰	۲٫۱۵	۲٫۱۰	۱٫۵۰
	TN	۰٫۴۱	۱٫۹۲	۲٫۳۰	۱٫۸۶
	TB	۰٫۵۳	۲٫۲۵	۱٫۹۲	۱٫۶۲
Fe	H	۰٫۴۴	۲٫۱۶	۲٫۱۰	۱٫۵۱
	TN	۰٫۳۱	۱٫۹۰	۲٫۲۸	۱٫۸۲
	TB	۰٫۴۳	۲٫۲۹	۱٫۹۰	۱٫۷۰
Co	H	۰٫۳۰	۲٫۱۷	۲٫۱۲	۱٫۵۵
	TN	۰٫۲۰	۱٫۸۹	۲٫۲۸	۱٫۸۱
	TB	۰٫۳۲	۲٫۳۵	۱٫۹۰	۱٫۸۰
Ni	H	۰٫۲۴	۲٫۲۰	۲٫۱۵	۱٫۵۹
	TN	۰٫۱۸	۱٫۸۶	۲٫۲۵	۱٫۷۶
	TB	۰٫۲۶	۲٫۴۰	۱٫۹۰	۱٫۸۸



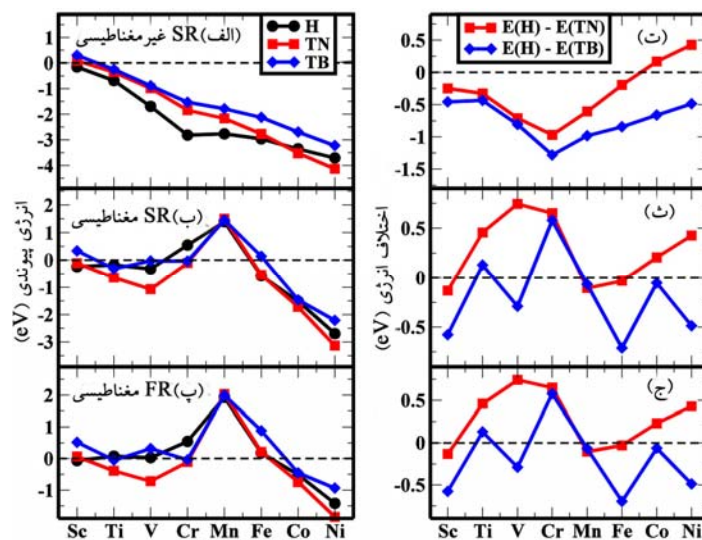
شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) ارتفاع بهینه شده اتم‌های d^3 -TM از سطح BN (صفحه XY) را در سه وضعیت H، TN و TB بر حسب آنگستروم نشان می‌دهد. (ب) مقدار بار انتقالی از اتم‌های d^3 -TM به زیر سطح H-BN $2D$ را بر حسب واحد بار الکترون نمایش می‌دهد. در این شکل نتایج مربوط به ساختارهای H، TN و TB به ترتیب با دایره و رنگ مشکی، مربع و رنگ قرمز و لوزی با رنگ آبی مشخص شده‌اند.

کوچکترین ارتفاع بهینه شده هستند.

رفتن از Cr به Mn دیده نمی‌شود. این رفتار کاهشی بار انتقالی را می‌توان به سادگی بر اساس الکترونگاتیوی پاولینگ و حالت الکترونی ظرفیت اتم‌های d^3 -TM در حالت اتمی آزاد، توضیح داد. همان گونه که در جدول تناوبی عناصر آورده شده است، الکترونگاتیوی پاولینگ در یک ردیف از جدول تناوبی برای عناصری که لایه یکسانی از آنها در حال پر شدن است با افزایش بار مؤثر هسته افزایش می‌یابد و همین عامل می‌تواند توجیه کننده رفتار کاهشی بار انتقالی باشد. علاوه بر این می‌دانیم صرف نظر از Cr حالت الکترونی ظرفیت اتم‌های d^3 -TM در حالت اتمی آزاد به صورت $4s^2 3d^n$ می‌باشد و Cr به خاطر خصیصه‌های نیم فلزی‌اش دارای ساختار الکترونی ظرفیت به صورت $4s^1 3d^6$ بوده و الکترونگاتیوی پاولینگ آن در حدود اتم Mn است، که این امر موجب شده تا در طی رفتن از Cr به Mn این رفتار کاهشی بار انتقالی مشاهده نشود.

همچنین اوربیتال‌های الکترونی Sc در ساختار H با اوربیتال‌های $2D$ h-BN به دلیل بزرگی فاصله تعادلی آن از سطح BN هم‌پوشانی چشمگیری نداشته و بار انتقالی از خود نشان نمی‌دهد.

این موضوع به خوبی شناخته شده است که نوع پیوند شیمیایی بین اتم‌ها را می‌توان با مشخص نمودن مقدار بار انتقال یافته بین اتم‌ها مشخص نمود. به منظور مشخص کردن نوع و ماهیت پیوند بین اتم‌های d^3 -TM و زیر سطح $2D$ h-BN، که در فرایند جذب و پیوند بین اتم‌ها مؤثر است، بارهای انتقال یافته از اتم‌های d^3 -TM به زیر سطح $2D$ h-BN محاسبه شده‌اند. همان گونه که در شکل ۲ و جدول ۱ نشان داده شده است، صرف نظر از مورد Sc-TM در دو ساختار H و TN، تمامی اتم‌های دیگر d^3 -TM در تمامی ساختارهای TM-BN از خود رفتاری کاتیونی نشان می‌دهند در حالی که زیر سطح $2D$ h-BN دارای خصیصه آنیونی است. همچنین در ساختار $2D$ h-BN اتم‌های B و N به ترتیب دارای خصیصه‌های کاتیونی و آنیونی می‌باشند. این نتایج انتقال بار، بیانگر آن است که پیوند بین اتم‌های d^3 -TM و زیر سطح BN بیشتر جنبه یونی دارد. در ساختار H بار انتقالی در طی رفتن از Ti به Ni کاهش یافته است و این فرایند در دو ساختار TN و TB در طی رفتن از V به Ni رخ داده است. این در حالی است که کاهش بار انتقالی در طی



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) در ستون سمت چپ، انرژی پیوندی بین اتم‌های ۳d-TM و زیر سطح BN در سه رهیافت SR غیرمغناطیسی (الف)، SR مغناطیسی (ب) و FR مغناطیسی (ت) بر حسب الکترون ولت نشان داده شده‌اند. در ستون سمت راست با انتخاب انرژی TM-BN در ساختار H به عنوان مبدأ، مقایسه بین انرژی‌های کل به دست آمده در سه ساختار H، TB و TN در سه رهیافت SR غیرمغناطیسی (ت)، SR مغناطیسی (ث) و FR مغناطیسی (ج) نشان داده شده‌اند. در این شکل نتایج مربوط به ساختارهای H، TN و TB به ترتیب با دایره و رنگ مشکی، مربع و رنگ قرمز و لوزی با رنگ آبی مشخص شده‌اند.

ضعیفی در ساختار H، همچنین Ti، V و به طور ضعیف Cr تنها در ساختار TN و Co و Ni در تمامی ساختارها می‌توانند به سطح BN بچسبند. علاوه بر این، Fe و Mn در هر سه ساختار H، TN و TB نمی‌توانند به سطح BN بچسبند. نتایج به دست آمده بر این موضوع تأکید دارند که اثرات برهم‌کنش‌های مغناطیسی همچون SES و SOC در این ترکیبات قوی بوده و می‌توانند نتایج انرژی پیوندی و سایر نتایجی که وابسته به انرژی هستند را به طرز چشمگیری تغییر دهند. پایدارترین ساختارهای TM-BN با کمترین سطح انرژی، از مقایسه انرژی کل این ترکیبات در سه ساختار H، TN و TB مشخص شده‌اند. همان گونه که شکل ۳ نشان داده شده، با انتخاب انرژی کل TM-BN در ساختار H به عنوان مبدأ انرژی در سه رهیافت SR غیرمغناطیسی، SR مغناطیسی و FR مغناطیسی انرژی‌های کل ساختارها مطابق با معادله زیر با یکدیگر مقایسه شده‌اند:

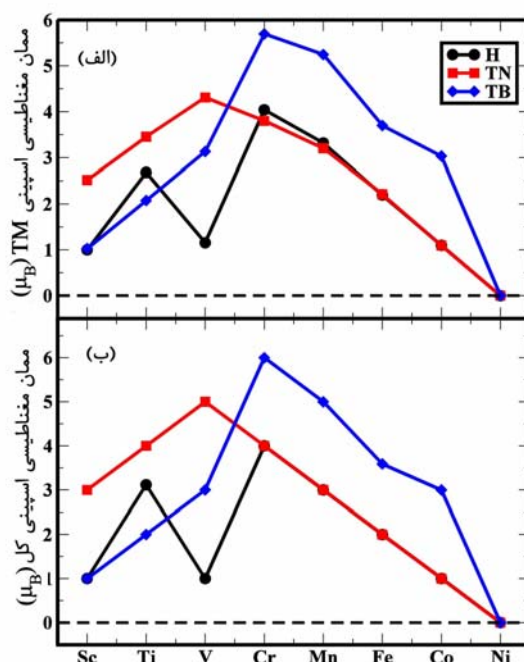
$$E_{\text{dif}} = E_H^{\text{total}} - E_{\text{TB(N)}}^{\text{total}}, \quad (3)$$

که در این معادله E_H^{total} انرژی کل TM-BN در ساختار H و $E_{\text{TB(N)}}^{\text{total}}$ انرژی کل TM-BN در ساختار TB یا TN است.

به منظور مشخص نمودن میزان چسبندگی بین اتم‌های ۳d-TM به زیر سطح BN، انرژی‌های پیوندی (E_b) این ساختارها در سه رهیافت SR غیرمغناطیسی، SR مغناطیسی و FR مغناطیسی محاسبه شده‌اند. محاسبات SR و FR مغناطیسی به ترتیب به منظور در نظر گرفتن اثرات SES و SOC اجرا شده‌اند. انرژی‌های پیوندی در این محاسبات به شکل زیر محاسبه شده‌اند:

$$E_b = E_{\text{TM-BN}} - E_{\text{BN}} - E_{\text{TM}}, \quad (2)$$

که در آن $E_{\text{TM-BN}}$ انرژی کل ساختار TM-BN به ازای هر ابریاخته در ساختار بهینه شده است. همچنین کمیت‌های E_{BN} انرژی کل ابریاخته BN بدون حضور اتم ۳d-TM و E_{TM} انرژی کل اتم ۳d-TM در حالت اتمی آزاد می‌باشند. با صرف نظر از Sc در دو ساختار TB و TN و مطابق با نتایج به دست آمده از محاسبات SR غیرمغناطیسی شکل ۳ (الف) تمامی اتم‌های افزوده شده ۳d-TM در تمامی ساختارهای H، TB و TN به سطح FR و h-BN ۲D می‌چسبند، در حالی که نتایج محاسبات SR و FR مغناطیسی شکل ۳ بیانگر آن هستند که Sc تنها به صورت بسیار



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) مغناطش اسپینی موضعی اتم‌های ۳d-TM در قسمت (الف) و مغناطش اسپینی کل به ازای هر ابریاخته در قسمت (ب) نمایش داده شده‌اند. تمامی مغناطش‌های اسپینی نشان داده شده بر حسب واحد مگنتون بوهر (μ_B) می‌باشند.

سیاه برجسته^۱ نشان داده شده‌اند.

محاسبات مربوط به مغناطش اسپینی در دو رهیافت SR و FR مغناطیسی نشان می‌دهند که صرف نظر از Ni در هر سه ساختار H، TN، TB تمامی ساختارهای دیگر TM-BN قویاً اسپین قطبیده هستند. نتایج مغناطش اسپینی موضعی ناشی از اتم‌های ۳d-TM (M_S^{TM}) و مغناطش کل به ازای هر ابریاخته (M_S^{Total}) در شکل ۴ و جدول ۲ نشان داده شده‌اند. این یافته‌ها دلالت بر آن دارد که مغناطش‌های موضعی اتم‌های ۳d-TM در این ساختار به شکل ضعیفی از قاعده اول هوند تبعیت می‌کنند و همچنین مغناطش موضعی اتم‌های B و N در زیر سطح تقریباً فرونشانده می‌شود به نحوی که نزدیک‌ترین اتم‌های B به اتم ۳d-TM دارای بیشترین مقدار مغناطش موضعی در بین سایر اتم‌های B و N زیر سطح هستند که مقادیر آنها در جدول ۲ آورده شده‌اند. به علاوه، رفتار افزایشی یا کاهش مغناطش‌های موضعی اتم‌های 3d-TM در سه ساختار H، TN و TB و همچنین مغناطش اسپینی کل ابریاخته در این

همچنین E_{diff} اختلاف انرژی کل بین ساختارها را نشان می‌دهد. از شکل ۳ می‌توان دید که در غیاب اثرات مغناطیسی SES و SOC پایدارترین جایگاه‌ها برای اتم‌های افزوده شده Sc، Ti، V، Cr، Mn و Fe جایگاه H است. در حالی که پایدارترین مکان برای اتم‌های افزوده شده Co و Ni ساختار TN است. از سوی دیگر نتایج محاسبات SR مغناطیسی که اثر مغناطیسی SES را شامل می‌شود و نتایج محاسبات مغناطیسی FR که علاوه بر اثر SES اثر جفت‌شدگی اسپین-مدار (SOC) را نیز شامل می‌شود شکل ۳ نشان می‌دهد که پایدارترین جایگاه قرارگیری برای اتم‌های افزوده شده Sc، Mn و Fe جایگاه H است در حالی که برای اتم‌های افزوده شده Ti، V، Cr، Co و Ni موقعیت پایدار TN است. نتایج پایدارترین جایگاه قرارگیری اتم‌های ۳d-TM در ساختار TM-BN با استفاده از محاسبات مغناطیسی SR و FR یکسان به دست آمده‌اند که به خاطر کوچک بودن مقادیر برهم‌کنش ناشی از SOC می‌باشد. پایدارترین ساختارها در رهیافت FR در جدول ۲ به صورت

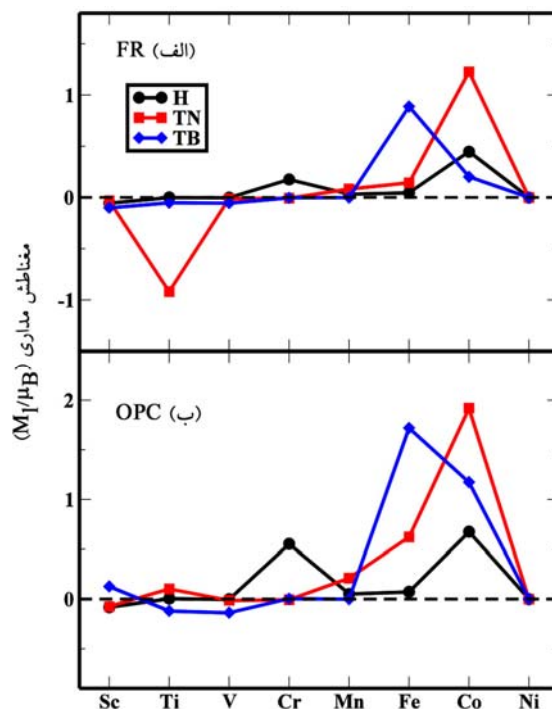
۱. Bold

جدول ۲. در این جدول ستون TM بیانگر نوع اتم ۳d-TM و site نشان دهنده مکان قرارگیری اتم‌های ۳d-TM افزوده شده در سطح BN است. همچنین کمیت‌های $M_I(\mu_B)$ و $M_S^B(\mu_B)$ ، $M_S^{TM}(\mu_B)$ ، $M_S^{Total}(\mu_B)$ به ترتیب معرف مغناطش اسپینی کل ابرباخته، مغناطش اسپینی اتم‌های ۳d-TM افزوده شده، مغناطش اسپینی نزدیکترین اتم‌های B همسایه با اتم‌های ۳d-TM و مغناطش مداری اتم‌های ۳d-TM می‌باشند. تمامی این کمیات بر حسب واحد مگنتون بوهر (μ_B) نوشته شده‌اند. ساختارهای با پایدارترین سطح انرژی با فونت سیاه برجسته نوشته شده‌اند.

TM	جایگاه	$M_S^{Total}(\mu_B)$	$M_S^{TM}(\mu_B)$	$M_S^B(\mu_B)$	$M_I(\mu_B)$
Sc	H	۱,۰۰	۱,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰
	TN	۳,۰۰	۲,۵۲	۰,۱۴	-۰,۰۳
	TB	۱,۰۰	۱,۰۳	-۰,۱۱	-۰,۱۰
Ti	H	۳,۱۲	۲,۶۸	۰,۱۲	۰,۰۰
	TN	۴,۰۰	۳,۴۵	۰,۱۵	-۰,۹۲(۰,۰۳)
	TB	۲,۰۰	۲,۰۷	-۰,۱۳	-۰,۰۵
V	H	۱,۰۰	۱,۱۵	-۰,۰۲	۰,۰۰ (۰,۰۰)
	TN	۵,۰۰	۴,۳۱	۰,۱۶	-۰,۰۱ (-۰,۰۱)
	TB	۳,۰۰	۳,۱۳	-۰,۱۹	-۰,۰۵ (-۰,۱۴)
Cr	H	۴,۰۰	۴,۰۴	-۰,۰۴	۰,۱۸ (۰,۵۵)
	TN	۴,۰۰	۳,۸۰	۰,۰۴	-۰,۰۱ (-۰,۰۱)
	TB	۶,۰۰	۵,۷۰	۰,۱۴	-۰,۰۱ (۰,۰۰)
Mn	H	۳,۰۰	۳,۳۲	-۰,۱۰	۰,۰۳ (۰,۰۵)
	TN	۳,۰۰	۳,۲۰	-۰,۰۶	۰,۰۸ (۰,۲۱)
	TB	۵,۰۰	۵,۲۵	-۰,۲۵	۰,۰۰ (۰,۰۰)
Fe	H	۲,۰۰	۲,۱	۰,۰۸	۰,۰۵ (۰,۰۷)
	TN	۲,۰۰	۲,۲۱	-۰,۰۵	۰,۱۴ (۰,۶۲)
	TB	۳,۵۹	۳,۷۷	-۰,۱۵	۰,۸۹ (۱,۷۲)
Co	H	۱,۰۰	۱,۱	-۰,۰۴	۰,۴۵ (۰,۶۷)
	TN	۱,۰۰	۱,۰۹	۰,۰۲	۱,۲۳ (۱,۹۲)
	TB	۳,۰۰	۳,۰۳	-۰,۰۹	۰,۲۰ (۱,۱۷)
Ni	H	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰ (۰,۰۰)
	TN	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰ (۰,۰۰)
	TB	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۰ (۰,۰۰)

حالی که در ساختار TN هر اتم دارای یک اتم همسایه مرتبه اول آنیونی N و سه همسایه مرتبه دوم کاتیونی B با تقارن مثلثی (۱۲۰ درجه) است. همچنین مطابق جدول ۱ در این ساختار فاصله اتم‌های ۳d-TM از اتم همسایه مرتبه اول N کوچک‌تر از فاصله آن از اتم‌های مرتبه دوم B است. در ساختار TB دقیقاً به عکس ساختار TN هر اتم ۳d-TM دارای یک اتم همسایه مرتبه اول کاتیونی B و سه همسایه مرتبه دوم آنیونی N با تقارن مثلثی (۱۲۰ درجه) است. همچنین مطابق جدول ۱ در این ساختار فاصله اتم‌های ۳d-TM از اتم همسایه مرتبه اول B کوچک‌تر از فاصله آن از اتم‌های همسایه مرتبه دوم N است. مغناطش مداری اتم‌های ۳d-TM در این سه ساختار یکی دیگر از کمیت‌های مهم فیزیکی است که در این مطالعه در دو رهیافت FR مغناطیسی و OPC به آن پرداخته شده است. چنان که در

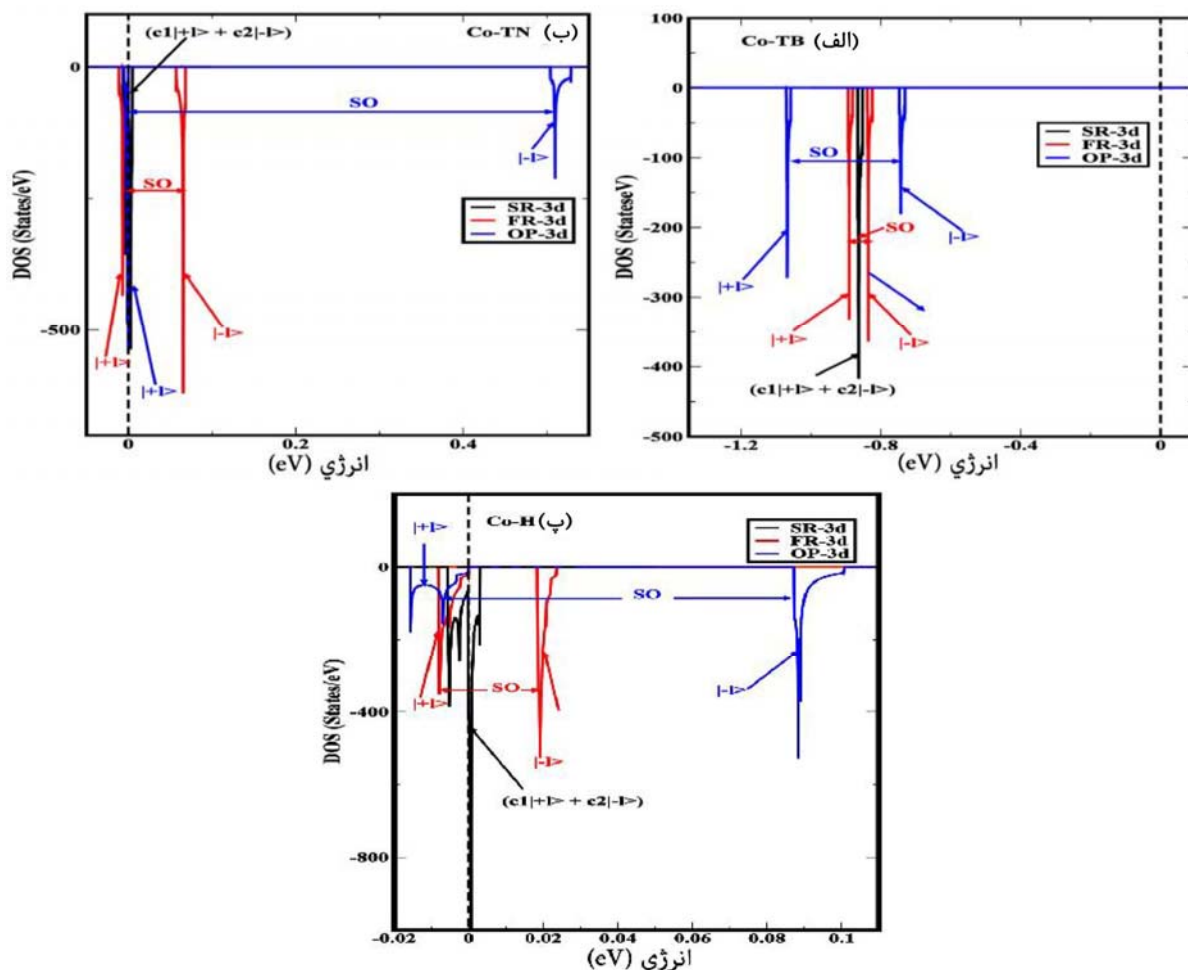
سه ساختار کاملاً یکسان نیست. این رفتارهای متفاوت مغناطش اسپینی در سه ساختار H، TN و TB و عدم تبعیت آنها از قاعده اول هوند، بیانگر میدان بلوری متفاوت اعمال شده به اتم‌های ۳d-TM در این ساختارها است، که در ادامه به توصیف منشأ این اختلاف پرداخته شده است. همان گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، در ساختار H هر اتم ۳d-TM دارای شش اتم همسایه Co-TB مرتبه اول است که سه تای آنها اتم‌های کاتیونی B و سه تای دیگر اتم‌های آنیونی N هستند. علاوه بر این مطابق آنچه که در جدول ۱ آورده شده این اتم‌ها دارای فواصل یکسانی از اتم ۳d-TM می‌باشند. این موضوع مؤید آن است که در ساختار H هر اتم ۳d-TM در میدان کولنی سه یون مثبت از اتم‌های B و سه یون منفی ناشی از اتم‌های N با فواصل تقریباً یکسان و با تقارن شش گوشه قرار دارند. در



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) مغناطش مداری مربوط به اتم‌های ۳d-TM افزوده شده به سطح ۲D h-BN در دو رهیافت (الف) FR و (ب) OPC نشان داده شده‌اند.

جدول ۲ و شکل ۵ مشاهده می‌شود، مغناطش مداری در ساختارهای Ti-TN، Cr-H، Fe-TB، Fe-TN، Co-H، Co-TN و Co-TB در دو رهیافت FR(OPC) به ترتیب عبارتند از - $0.92(0.03)$ ، $0.18(0.55)$ ، $0.89(1.72)$ ، $0.14(0.64)$ ، $0.45(0.67)$ و $1.23(1.92)$ ، $0.20(1.17)$ و مغناطش‌های مداری در سایر ساختارهای TM-BN تقریباً فرونشانده شده‌اند. چنان که می‌دانیم توابع اوربیتالی حقیقی از ترکیب $\pm l_z$ هماهنگ‌های کروی حاصل می‌شوند که باعث می‌شود در یک اوربیتال حقیقی مقدار انتظاری تکانه زاویه‌ای مداری برابر با صفر شود. اما در صورت ایجاد برهم‌کنش اسپین-مدار در سطح فرمی این برهم‌کنش می‌تواند باعث جدا شدن اوربیتال‌های $+l_z$ از اوربیتال‌های $-l_z$ در توابع حقیقی شده و در کل باعث به وجود آمدن تکانه زاویه‌ای مداری و ایجاد مغناطش مداری شود. به منظور بررسی این موضوع چگالی حالت‌های اوربیتال‌های ۳d اتم‌های ۳d-TM که در این تحقیق مغناطش مداری آنها فرونشانده نشده‌اند، در سه رهیافت SR مغناطیسی، مغناطیسی و

OPC در نزدیکی سطح فرمی محاسبه شده و نتایج آن در شکل ۶ و ۷ نشان داده شده‌اند. همان گونه که در این شکل مشاهده می‌شود که اوربیتال‌های ۳d در نزدیک سطح فرمی در رهیافت SR که هنوز برهم‌کنش SOC فعال نشده است دارای گسستگی نبوده و به صورت ترکیبی از اوربیتال‌های $\pm l_z$ می‌باشند. در حالی که با فعال کردن برهم‌کنش SOC در رهیافت‌های FR و OPC اوربیتال‌های ۳d به دو قسمت جداگانه که شامل حالت‌های $+l_z$ و $-l_z$ هستند، جداسازی شده‌اند. مقدار جداشدگی اوربیتال‌های $+l_z$ و $-l_z$ برابر با مقدار انرژی ناشی از برهم‌کنش اسپین-مدار است. همچنین از شکل ۶ و ۷ و جدول ۲ مشاهده می‌شود که صرف نظر از ساختار Ti-TN در FR بقیه موارد با فعال‌سازی تصحیح قطبش مداری در محاسبات OPC مقدار جدایش اوربیتال‌ها و انرژی برهم‌کنش اسپین-مدار به دلیل برآورد بالاتر مقدار تکانه زاویه‌ای مداری افزایش یافته است. در مورد ساختار Ti-TN نیز همان گونه که از جدول ۲، شکل ۵ و شکل ۶ و ۷ مشاهده



شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) در این شکل چگالی حالت‌های الکترونی اوربیتال‌های ۳d اتم‌های TM در ساختارهای Ti-TN، Fe-TB، Co-TB، Co-TN و Co-H در نزدیکی سطح فرمی به ترتیب در شکل‌های (الف)، (ب)، و (ت) نشان داده شده‌اند. همچنین در تمامی این شکل‌ها نتایج محاسبات SR مغناطیسی، FR مغناطیسی و OPC به ترتیب با رنگ‌های مشکی، قرمز و آبی نمایش داده شده‌اند.

۴. خلاصه و نتیجه

به طور خلاصه در این بررسی در ابتدا مکان‌های تعادلی اتم‌های ۳d-TM افزوده شده در سطح ۲D h-BN در سه رهیافت SR غیرمغناطیسی، SR مغناطیسی و FR مغناطیسی بررسی شدند. نتایج این قسمت از محاسبات نشان داد که در نظر گرفتن اثرات مغناطیسی باعث تغییر چشمگیر نتایج انرژی چسبندگی و مشخص‌سازی پایدارترین مکان تعادلی می‌شود. همچنین نتایج مغناطش اسپینی نشان داد که رفتار پر شدن اوربیتال‌های ۳d در

OPC و FR به ترتیب در دو رهیافت $\frac{M_I}{\mu_B} = 0.89$ و $\frac{M_I}{\mu_B} = 1.72$ به ترتیب بیشترین تکانه زاویه‌ای مداری و همچنین بزرگترین مقادیر SOC در راستای عمود بر سطح ۲D h-BN است. این مقادیر بزرگ تکانه زاویه‌ای مداری و SOC در ساختار Fe-TB و Co-TN می‌توانند نوید بخش وجود MAE بزرگ و در نتیجه وجود فاز فرومغناطیسی در این ساختارها باشند. هر چند که نتایج انرژی چسبندگی نشان می‌دهند که Fe در ساختار Fe-TB نمی‌تواند به سطح ۲D h-BN بچسبند.

عامل ایجاد مغناطش مداری در این ساختارها جفت‌شدگی اسپین-مدار می‌باشد. وجود مغناطش مداری بزرگ در ساختارهای Co-TN و Fe-TB بیانگر وجود احتمالی انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی (MAE) بزرگ و احتمالاً وجود فاز فرومغناطیسی در این دو ساختار می‌باشد. انجام محاسبات مغناطیسی غیر هم خط^۱ یا تکرار محاسبات مغناطیسی در راستاهای افقی به منظور مشخص کردن مقادیر احتمالی MAE قابل پیشنهاد است.

قدردانی

با تشکر از آزمایشگاه شبیه‌سازی مواد دانشکده فیزیک واقع در دانشگاه علم و صنعت ایران به خاطر در اختیار قرار دادن امکانات سخت‌افزاری و نرم‌افزاری این محاسبات.

اتم‌های ۳d-TM در سه مکان تعادلی H، TN و TB یکسان نمی‌باشند، به گونه‌ای که Cr با مغناطش اسپینی $4.04 \mu_B$ ، V با $4.31 \mu_B$ و Cr با $5.70 \mu_B$ به ترتیب در سه ساختار H، TN و TB دارای بزرگترین مغناطش اسپینی می‌باشند، که ما این موضوع را به دلیل وجود میدان بلوری متفاوت اعمال شده به اوربیتال‌های ۳d در سه مکان تعادلی مختلف H، TN و TB توجیه نموده‌ایم. مغناطش مداری از دیگر کمیت‌های محاسبه شده در این تحقیق است که نتایج آن نشان داد که صرف نظر از ساختارهای Ti-TN، Cr-H، Fe-TB، Fe-TN، Co-H، Co-TN و Co-TB با مغناطش مداری به ترتیب برابر با $0.92(0.03)$ ، $1.18(0.55)$ ، $1.72(0.89)$ ، $1.14(0.64)$ ، $0.67(0.45)$ ، $1.23(0.92)$ در دو رهیافت FR(OPC) این کمیت در سایر ساختارهای TM-BN فرونشانده می‌شود. همچنین با محاسبه انرژی ناشی از برهم‌کنش اسپین-مدار نشان داده‌ایم که

مراجع

۱. H Cao, R Li, Q J Gui, X H Wang, and X B Bin, *Nanoscience* **12** (2007) 35.
۲. K Pi, K M McCreary, W Bao, W Han, Y F Chiang, Y Li, S W Tsai, C N Lau, and R K Kawakami, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 075406.
۳. J Shen, Y Hu, M Shi, N Li, H Ma, and M Ye, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 1498.
۴. M Bystrzejewski, S Cudzilo, A Huczko, H Lange, G Soucy, G Cota- Sanchez, and W Kaszuwara, *Biomol. Eng.* **24** (2007) 555.
۵. H Ago, Y Ito, N Mizuta, K Yoshida, B Hu, C M Orofeo, M Tsuji, K I Ikeda, and S Mizuno, *American Chemical Society Nano.* **4** (2010) 7407.
۶. K T Chan, J B Neaton, and M L Cohen, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 235430.
۷. Y Mao, J Yuan and J Zhong, *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) 115209.
۸. H Johll, H C Kang, and E S Tok, *Phys. Rev. B* vol. **79** (2009) 245416.
۹. C Cao, M Wu, J Jiang, and H P Cheng, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 205424.
۱۰. A N Rudenko, F J Keil, M I Katsnelson, and A I Lichtenstein, *Phys. Rev. B* **86** (2012) 075422.
۱۱. H C Kandpal, K Koepernik, and M Richter, *Phys. Rev. B* **86** (2012) 235430.
۱۲. M Sargolzaei and F Gudarzi, *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 064303.
۱۳. M Afshar and H Doosti, *Modern Physics Letters B* **29** (2015) 1450262.
۱۴. ب فاضلی و ف فضیله، *مجله پژوهش فیزیک ایران* **۱۱**، ۴ (۱۳۹۰) ۳۴۷.
۱۵. B Fazeli and F Fazileh, *Iranian Journal of Physics Research.* **11**, 4 (2012) 58.
۱۶. C Li, Y Bando, C Zhi, Y Huang, and D Golberg, *Nanotechnology* **20** (2009) 385707.
۱۷. D Golberg, Y Bando, Y Huang, T Terao, M Mitome, C Tang, and C Zhi, *American Chemical Society Nano.* **4** (2010) 2979.
۱۸. L Lindsay and A D Broido, *Phys Rev B* **84** (2011) 155421.
۱۹. A Pakdel, C Zhi, Y Bando, T Nakayama and D Golberg, *American Chemical Society Nano.* **5** (2011) 6507.
۲۰. A Du, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 17354.
۲۱. C Jin, F Lin, K Suenaga, and S Iijima, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 195505.
۲۲. L C Yin, H M Cheng, and R Saito, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 153407.
۲۳. D Ma, Zh Lu, W Ju, and Y Tang, *J. Phys. Condens. Matter* **24** (2012) 145501.
۲۴. J Li, M L Hu, Zh Yu, J X Zhong, and L Z Sun, *Chem. Phys. Letter* **532** (2012) 40.
۲۵. D Sen, R Thapa, K Bhattacharjee, and K K Chattopadhyay, *Computational Materials Science* **51** (2012) 165.

۱. Noncollinear

29. K Koepernik and H Eschrig, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 1743.
30. J P Perdew, K Burke, and M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
31. M S S Brooks, *Physica B* **130** (1985) 6.
- Eriksson, B Johansson, and M S S Brooks, *J. Phys. Cond. Mat.* **1** (1989) 4005.
25. Y G. Zhou, J Xiao-Dong, Z G Wang, H Y Xiao, F Gao, and X T Zu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 7588.
26. P Hohenberg, and W Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864.
27. A K Rajagopal and J Callaway, *Phys. Rev. B* **7** (1973) 1912.
28. A K Rajagopal, *J. Phys. C* **11** (1978) 943.