

## مطالعه ابتدا به ساکن ویژگی نیم‌فلزی ترکیب KP در انبوهه و سطح (۰۰۱) ساختار نمک سنگی

پیمان امیری، حمداله صالحی و مرجان کاظمی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز

پست الکترونیکی: p.amiri@scu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۸/۲۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۹/۲۱)

### چکیده

با توجه به کاربردهای فراوان نیم‌فلزات در ابزارهای اسپیترونیک از جمله دریچه‌های اسپینی، خاصیت فرومغناطیس نیم‌فلزی در ترکیب KP در ساختارهای نمک سنگی (RS) و سزیم کلرید (CsCl) با استفاده از بسته محاسباتی کوانتوم-اسپرسو مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد ترکیب KP در ساختار RS نیم‌فلز و در ساختار CsCl، به دلیل کوچک بودن ثابت شبکه و برآورده نشدن معیار استونر فاقد خاصیت مغناطیسی است. گاف نیم‌فلزی به دست آمده برای ساختار RS مقدار قابل توجهی است. هر چند ترکیب KP در ساختار CsCl از نظر انرژی پایدارتر از ساختار RS است اما از نظر دینامیکی ساختار RS پایدار و ساختار CsCl ناپایدار است. همین امر سبب شد تا به بررسی خاصیت نیم‌فلزی در سطح (۰۰۱) ساختار RS پردازیم. محاسبات مربوط به سطح (۰۰۱) ساختار RS، بیانگر حفظ ویژگی نیم‌فلزی انبوهه در این راستا است. بنابراین نانولایه‌های ترکیب KP در جهت [۰۰۱] ساختار RS می‌تواند کاندیدای مناسبی برای استفاده در قطعات اسپیترونیک نسل آینده باشند

واژه‌های کلیدی: اسپیترونیک، فرومغناطیس، نیم‌فلز، معیار استونر، انرژی تشکیل، انرژی همدوسی

### ۱. مقدمه

هستند نیز پیش‌بینی شده است [۲]. گروهی از این جامدات را مغناطش p می‌نامند؛ زیرا خاصیت مغناطیسی، ناشی از قطبش اسپینی اربیتال p در آنها است. ویژگی برجسته‌ای که در این مواد مشاهده شده ویژگی نیم‌فلزی است. برای نخستین بار در سال ۲۰۰۴ گشی<sup>۱</sup> و همکاران با کشف این گروه جدید از نیم‌فلزات، مسیر جدیدی را در مواد مغناطیسی باز کردند. آنان با بررسی ساختار بلندروی

وجود خاصیت مغناطیسی در مواد، ناشی از وجود الکترون‌های جفت نشده در لایه ظرفیت آنها است. در گروه‌های مختلف سیستم‌های مغناطیسی، مغناطش ناشی از وجود کاتیون‌هایی با پوسته‌های جزئی پر d یا f است. باور عموم بر این است که اربیتال‌های p ناقطبیده هستند و مغناطش در آنها قابل انتظار نیست [۱]. اخیراً قطبش اسپینی در جامداتی که فاقد اتم‌های فلزات واسطه یا خاکی نادر

۱. Geshi

شبه‌پتانسیل‌های انتخابی ما از نوع بارپایسته<sup>۱</sup> بودند که در آنها آرایش الکترونی لایه ظرفیت برای اتم پتاسیم<sup>۴s<sup>۱</sup></sup> و برای اتم فسفر<sup>۳s<sup>۲</sup>/۳p<sup>۳</sup></sup> در نظر گرفته شد. به منظور بررسی سطح (۰۰۱) ترکیب KP در ساختار نمک سنگی، با انتخاب ۱۵ لایه از این ترکیب در جهت [۰۰۱] ابرسلولی را شبیه سازی و برای ممانعت از برهم کنش ابرسلول‌های همسایه، خلأ<sup>۱۵ Å</sup> را بالاتر از سطوح اعمال کردیم. فاصله بین لایه‌ها در این تیغه<sup>۲</sup>،  $\frac{a}{p}$  است که  $a$  همان ثابت شبکه بهینه شده ساختار نمک سنگی در فاز انبوهه است. ساختار تعادلی این ابرسلول را از طریق کمینه کردن انرژی کل و نیروهای اتمی به دست آوردیم.

### ۳. نتایج و بحث

از آنجا که تاکنون هیچ گونه مشاهده آزمایشگاهی برای ترکیب KP مشاهده نشده است، در ابتدا چهار ساختار فرضی را برای این ترکیب در نظر گرفتیم. این ساختارها عبارتند از نمک سنگی (RS)، بلندروی (ZB)، سزیم کلرید (CsCl) و ورتسایت (WZ). مقدار انرژی کل این چهار ساختار به ترتیب ۱۳/۹۰، ۱۳/۹۳، ۱۳/۸۸ و ۱۳/۸۹ Ry است. با مقایسه انرژی کل ترکیب KP در این چهار ساختار مشاهده کردیم که ساختارهای RS و CsCl در انرژی کمتری نسبت به دو ساختار دیگر قرار دارند. با توجه به این امر، در این مقاله تنها به بررسی ترکیب KP در این دو ساختار پرداختیم. مقدار بهینه شده ثابت شبکه ترکیب KP برای ساختار RS و CsCl به ترتیب ۱۲/۷۶ و ۷/۲۴ بوهر به دست آمد. به منظور تعیین وجود نظم مغناطیسی در این دو ساختار نمودارهای انرژی بر حسب حجم را در شکل ۱ ترسیم کردیم. با توجه به این نمودارها، در ساختار RS حالت فرومغناطیس در انرژی پایین تری نسبت به حالت غیرمغناطیسی قرار دارد؛ بنابراین دارای نظم فرومغناطیسی است. در حالی که در ساختار CsCl حالت غیرمغناطیسی و حالت فرومغناطیسی تقریباً بر هم منطبق هستند، بنابراین ترکیب KP در ساختار CsCl فاقد خاصیت مغناطیسی است. به دلیل وجود نظم مغناطیسی در

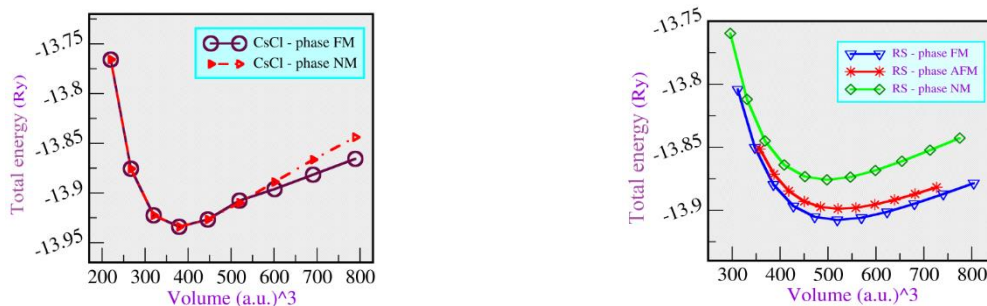
ترکیبات CaP، CaAs و CaSb که فاقد عناصر فلزات واسطه بودند، ویژگی نیم فلزی را مشاهده و منشأ اصلی خاصیت نیم فلزی را قطبش اسپینی حالت‌های p آنیون‌ها و حالت‌های d اتم Ca بیان کردند [۳]. در همان سال کوزاکابه و همکاران با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن به بررسی ساختار نواری CaAs در ساختار بلندروی پرداختند و نوارهای عجیب تختی را یافتند. آنها نشان دادند هیبریداسیون حالت‌های p اتم As با حالت‌های d اتم Ca برای شکل گیری نوار تخت متشکل از اربیتال‌های جایگزیده ضروری است [۴]. در سال‌های اخیر طی تحقیقات صورت گرفته ویژگی نیم فلزی در برخی از ترکیبات دوتایی<sup>۱۰-۵</sup> I<sup>A</sup>-III<sup>A</sup>، I<sup>A</sup>-IV<sup>A</sup>، I<sup>A</sup>-V<sup>A</sup>، I<sup>A</sup>-VI<sup>A</sup>، II<sup>A</sup>-IV<sup>A</sup>، II<sup>A</sup>-V<sup>A</sup>، II<sup>A</sup>-V<sup>A</sup> [۱۰-۵] مشاهده شد. آنچه برای مهندسی ابزار اسپینترونیک مورد نیاز است، تزریق موثر حامل‌های بار اسپین قطبیده از یک ماده فرومغناطیس به یک لایه نیم‌رسانا است. فرومغناطیس‌های نیم فلز به دلیل دارا بودن قطبش اسپینی ۱۰۰٪ در سطح فرمی، برای تزریق اسپین در نیم‌رساناها مورد توجه قرار می‌گیرند [۱۱]. از آنجاکه مواد مغناطیسی جدید دارای دمای کوری بالاتر از دمای اتاق هستند برای ساخت قطعات اسپینترونیک نسبت به مواد مغناطیسی مرسوم ارجحیت دارند.

### ۲. روش انجام محاسبات

محاسبات این مقاله در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با اعمال تقریب شیب تعمیم یافته (GGA-PBE) انجام شد. تمامی محاسبات انجام شده با استفاده از کد PWscf از بسته محاسباتی کوانتوم-اسپرسو انجام شد. انتگرال‌های منطقه اول بریلوئن با استفاده از مش یکنواخت ۱۰×۱۰×۱۰ نقطه شبکه وارون  $k$  در نظر گرفته شد. تمامی پارامترها اعم از انرژی قطع تابع موج، نقاط  $k$  و ثابت‌های شبکه ابتدا بهینه‌سازی شده و سپس در محاسبات به کار رفته‌اند. انرژی قطع تابع موج پس از بهینه‌سازی ۸۰ Ry در محاسبات منظور شد. در اجرای واهلش، همگرایی انرژی با دقت  $1 \times 10^{-6}$  Ry اعمال شد و نیروی وارد بر اتم‌ها در تمام ساختارها کمتر از ۱ mRy/bohr بوده است.

۱. Norm Conserving

۲. slab



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار انرژی بر حسب حجم در حالت‌های فرومغناطیس (FM)، غیرمغناطیس (NM) و پادفرومغناطیس (AFM) برای (الف) ساختار RS و (ب) ساختار سزیم کلرید.

جدول ۱. گشتاور مغناطیسی کل، مطلق و جزئی ترکیب KP در ساختارهای مورد بررسی.

$\mu_{in}$ ( $\mu_B$ )	$\mu_p$ ( $\mu_B$ )	$\mu_K$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{tot}$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{absolute}$ ( $\mu_B$ )	
۰٫۴۱۶	۱٫۵۵۳	۰٫۰۳۱	۲٫۰۰	۲٫۰۰	RS
۰٫۰۰۳	۰٫۰۱۷	۰	۰٫۰۲	۰٫۰۲	CsCl

مغناطیسی کوچک اتم K ناشی از هیبریدشدگی بین حالت‌های s اتم K و حالت‌های p اتم P است. ترکیب KP در ساختار CsCl گشتاور مغناطیسی کل و گشتاور مغناطیسی مطلق آن مقدار ناچیزی دارد که بر غیرمغناطیسی بودن آن دلالت دارد و با نتایج به دست آمده از نمودارهای انرژی کل بر حسب حجم که در شکل ۱ ارائه شد مطابقت دارد.

به منظور بررسی پایداری گرمایی یک ترکیب، به محاسبه انرژی تشکیل ( $E_{for}$ ) و انرژی همدوسی ( $E_{coh}$ ) ترکیب مورد نظر می‌پردازیم. این دو انرژی را می‌توان از طریق فرمول‌های زیر محاسبه کرد [۱۶-۱۷]:

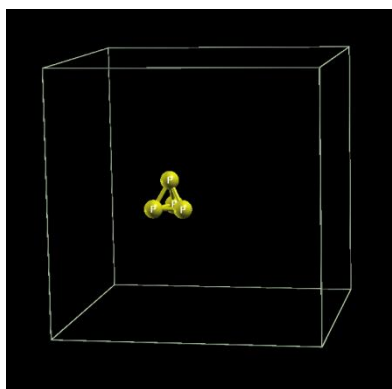
$$E_{for} = E_{KP}^{tot} - \left[ E_K^{bcc} + \frac{1}{4} E_{P_4} \right], \quad (1)$$

$$E_{coh} = E_{KP}^{tot} - \left[ E_K^{iso} + E_{P_4}^{iso} \right], \quad (2)$$

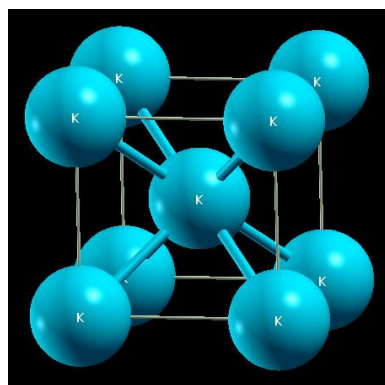
در رابطه (۱) منظور از  $E_{KP}^{tot}$  انرژی کل ترکیب KP به ازای واحد فرمولی در ساختار مورد بررسی است،  $E_K^{bcc}$  انرژی کل فاز انبوهه اتم K بر اتم است و از آنجا که پتاسیم به صورت ساختار bcc متبلور می‌شود ما نیز در محاسبات شبکه آن را bcc در نظر گرفتیم. در اینجا  $E_{P_4}$  انرژی کل مولکول فسفر سفید

ساختار RS برای اطمینان حالت پادفرومغناطیس میان لایه‌های مختلف آنیون‌ها در راستای z را نیز در نظر گرفتیم، با این حال باز هم نظم فرومغناطیس برای این ساختار پایدارتر بود.

مقدار صحیح گشتاور مغناطیسی بر حسب مگنتون بور ویژگی منحصر به فرد فرومغناطیس‌های نیم‌فلز به شمار می‌آید. اندازه گشتاور مغناطیسی را می‌توان توسط ضابطه  $|n-8|$  تعیین کرد که n تعداد کل الکترون‌های ظرفیت به‌ازای واحد فرمولی است [۱۲]. از آنجا که ۶ الکترون را به عنوان الکترون‌های ظرفیت برای ترکیب KP در نظر گرفتیم، اندازه گشتاور مغناطیسی این ترکیب  $2.00 \mu_B$  به ازای واحد فرمولی خواهد شد. مقدار گشتاور مغناطیسی برای ساختار RS،  $2.00 \mu_B$  محاسبه شد. گشتاور مغناطیسی کل از سه بخش تشکیل شده است: گشتاور مغناطیسی اتم K ( $\mu_K$ )، گشتاور مغناطیسی اتم P ( $\mu_p$ )، گشتاور مغناطیسی میانه ( $\mu_{in}$ ) [۱۳]. مقادیر گشتاور مغناطیسی کل و جزئی و گشتاور مغناطیسی مطلق را در جدول ۱ ارائه کردیم. همان‌طور که مشاهده می‌کنید مقدار گشتاور مغناطیسی کل برای ساختار RS مقداری صحیح است و عمدتاً از اتم P ناشی می‌شود که این امر با تمامی ترکیبات مشابه همخوانی دارد [۱۴-۱۵]. گشتاور



(ب)



(الف)

شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (الف) ساختار bcc عنصر پتاسیم، (ب) مولکول  $P_4$  درون یک سلول مکعبی با ثابت شبکه  $15 \text{ \AA}$ .

جدول ۲. انرژی تشکیل ( $E_{for}$ ) و انرژی همدوسی ( $E_{coh}$ ) ترکیب KP در ساختارهای مورد بررسی بر حسب (eV).

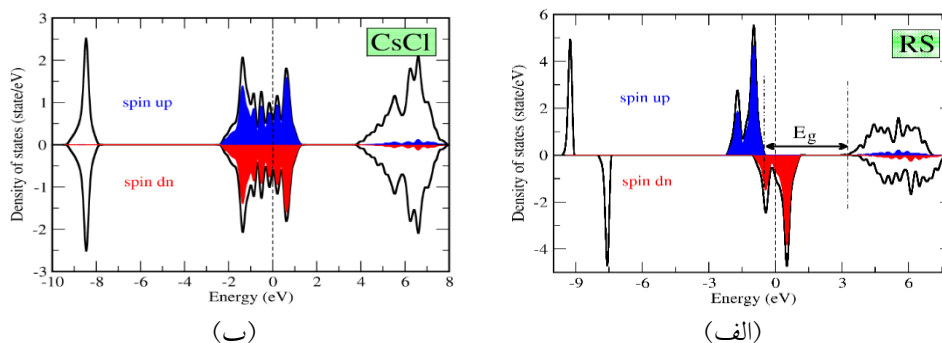
	$E_{for}$		$E_{coh}$	
	بررسی دیگران	بررسی حاضر	بررسی دیگران	بررسی حاضر
RS	-۴,۲۷[۱۶]	-۴,۴۲	-۳,۲۰[۱۹]	-۳,۰۷
CsCl	-	-۴,۷۸	-	-۳,۴۳

#### ۴. چگالی حالت‌های فاز انبوه

برای تشخیص نیم‌فلز بودن ترکیب KP در ساختارهای مورد بررسی، شرط صحیح بودن مقدار گشتاور مغناطیسی لازم است اما کافی نیست. مهم‌ترین راه برای بررسی خاصیت نیم‌فلزی در مواد، محاسبه خواص الکترونی ترکیب مورد نظر است. برای این منظور در ادامه به بررسی چگالی حالت‌های ترکیب KP در ساختارهای RS و CsCl می‌پردازیم.

فرومغناطیس‌های نیم‌فلز در یک کانال اسپینی همانند نیم‌رسانا یا عایق و در کانال اسپینی دیگر مانند فلزات رفتار می‌کند [۱۲]. با توجه به این تعریف و نمودارهای چگالی حالت‌های کل که در شکل ۳ ارائه شده، می‌توان گفت ترکیب KP در ساختار RS دارای ویژگی نیم‌فلزی است؛ زیرا در کانال اسپین بالا خط فرمی، نمودار چگالی حالت‌ها را قطع نمی‌کند و در اطراف سطح فرمی یک گاف انرژی وجود دارد. وجود همین گاف انرژی در چگالی حالت‌ها در اسپین بالا، موجب قطبش اسپینی کامل در تراز فرمی و به وجود آمدن خاصیت فرومغناطیس نیم‌فلزی می‌شود. در نمودار چگالی حالت‌های

است که عموماً به شکل مولکول  $P_4$  متبلور می‌شود [۱۶]. شکل هندسی آن یک چهاروجهی منتظم هرمی است که زوایای بین پیوندهای P-P،  $60^\circ$  درجه و طول پیوندهای P-P،  $2,1993 \text{ \AA}$  می‌باشد [۱۸]. برای محاسبه انرژی کل مولکول  $P_4$  پس از شبیه‌سازی این مولکول، به منظور ممانعت از اندرکنش بین مولکول‌های مجاور یک خلا  $15 \text{ \AA}$  اعمال کردیم؛ یعنی مولکول  $P_4$  را درون یک سلول مکعبی با ثابت شبکه  $15 \text{ \AA}$  قرار دادیم. در نهایت با واهلش سیستم، انرژی کل آن را محاسبه کردیم. نمایی از مولکول  $P_4$  و ساختار مرکزجمی اتم K در شکل ۲ آورده شده که توسط نرم‌افزار xcrystden رسم شده است. انرژی همدوسی بیانگر انرژی مورد نیاز برای تجزیه یک جسم جامد به اتم‌های سازنده‌اش است. در رابطه (۲)،  $E_K^{iso}$  و  $E_P^{iso}$  به ترتیب بیانگر انرژی کل تک اتم منفرد K و P هستند. مقادیر محاسبه شده انرژی تشکیل و همدوسی برای هر دو ساختار RS و CsCl در جدول ۲ آورده شده است. مقدار منفی این دو انرژی نشان‌دهنده پایداری ساختاری ترکیب KP در این ساختارهاست.



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودارهای چگالی حالت‌های کلی ترکیب KP در ساختار (الف) نمک سنگی و (ب) سزیم کلرید. خطوط مشکی و توپر بیانگر چگالی حالت‌های کلی است و نواحی رنگی سهم اربیتال p اتم P را نشان می‌دهند. خط فرمی نیز با خط چین نمایش داده شده است.

اسپین پایین مشخص کردیم. همان طور که از نمودارها کاملاً واضح است، سهم عمده چگالی حالت‌ها در اطراف سطح فرمی متعلق به اربیتال p آنیون است. بنابراین می‌توان گفت که منشأ مغناطش ترکیب KP در ساختار RS، قطبش اسپینی اربیتال p اتم P در اطراف سطح فرمی می‌باشد.

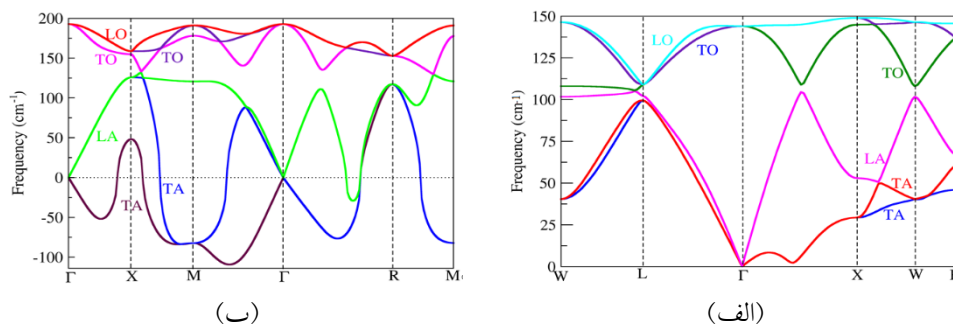
در بررسی مواد نیم‌فلز، گاف نیم‌فلزی کمیته است که مقدار آن بسیار مورد توجه قرار می‌گیرد. در واقع یک ماده نیم‌فلز هر چه گاف نیم‌فلزی بزرگ‌تری داشته باشد در صنعت کاربردی‌تر است؛ زیرا با افزایش گاف نیم‌فلزی احتمال این که ماده مورد نظر ویژگی نیم‌فلزی خود را در دمای اتاق حفظ کند، افزایش می‌یابد. یکی از برتری‌های نیم‌فلزات نوع p نسبت به ترکیباتی که حاوی فلزات واسطه هستند، گاف نیم‌فلزی بزرگ آنهاست [۱۹]. گاف نیم‌فلزی به صورت کمیته بین پایین‌ترین انرژی نوار رسانش در اسپین بالا (پایین) نسبت به سطح فرمی و مقدار قدرمطلق بالاترین انرژی نوار ظرفیت در اسپین بالا (پایین) تعیین می‌شود [۲۰]. با توجه به نمودار چگالی حالت‌های ترکیب KP در ساختار RS، گاف موجود در کانال اسپینی بالا ۳/۴۸ eV و گاف نیم‌فلزی آن ۰/۴۷ eV به دست آمده است.

##### ۵. بررسی پایداری دینامیکی ترکیب KP در فاز انبوهه

در بخش‌های قبل پایداری ترکیب KP در ساختارهای RS و CsCl از نظر انرژی بررسی شد و پایداری هر ساختار از دو جنبه انرژی تشکیل و انرژی همدوسی مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به این که مقادیر به دست آمده برای انرژی تشکیل و

ساختار CsCl مشاهده می‌کنیم که چگالی حالت‌های اسپین بالا و پایین کاملاً بر هم منطبق هستند و هیچ قطبش اسپینی در آنها مشاهده نمی‌شود. بنابراین ترکیب KP در ساختار CsCl فاقد خاصیت مغناطیسی است. در این ساختار حالت فلزی مشاهده می‌شود، زیرا خط فرمی چگالی حالت‌ها را در هر دو کانال قطع می‌کند. با توجه به شکل ۳. ب گسترده‌گی فضایی حالت‌های p در اطراف سطح فرمی زیاد است و این مقدار به بیش از ۳/۶۰ eV می‌رسد که ناشی از ثابت شبکه کوچک ساختار CsCl است. در واقع همین گسترده‌گی زیاد حالت‌های p در اطراف سطح فرمی مانع برآورده نشدن معیار استونر و در نتیجه موجب نیم‌فلز نشدن ترکیب KP در ساختار CsCl می‌شود. این گسترده‌گی زیاد ناشی از ثابت شبکه کوچک این ساختار و هم‌پوشانی یک اتم با همسایه‌های نزدیک آن اتم است. در حالی که ساختار RS ثابت شبکه بزرگ‌تری نسبت به ساختار CsCl دارد و همین امر باعث جایگزیده بودن حالت‌های p در اطراف انرژی فرمی می‌شود. در واقع معیار استونر بیان می‌کند که هر چه مقدار چگالی حالت‌ها در خط فرمی بیشتر باشد قطبش اسپینی بیشتر خواهد بود. نتایج به دست آمده از چگالی حالت‌ها با نتایج مربوط به مقدار گشتاور مغناطیسی مطابقت دارد.

همان طور که قبلاً هم گفته شد، از آنجا که این گروه از مواد مغناطیسی، خاصیت مغناطیسی خود را از قطبش اسپینی اربیتال p آنیون می‌گیرند آنها را مغناطش p نامیدند. با توجه به این موضوع، در شکل ۳ همراه با چگالی حالت‌های کل، سهم اربیتال p اتم P را نیز با نواحی آبی برای اسپین بالا و قرمز برای



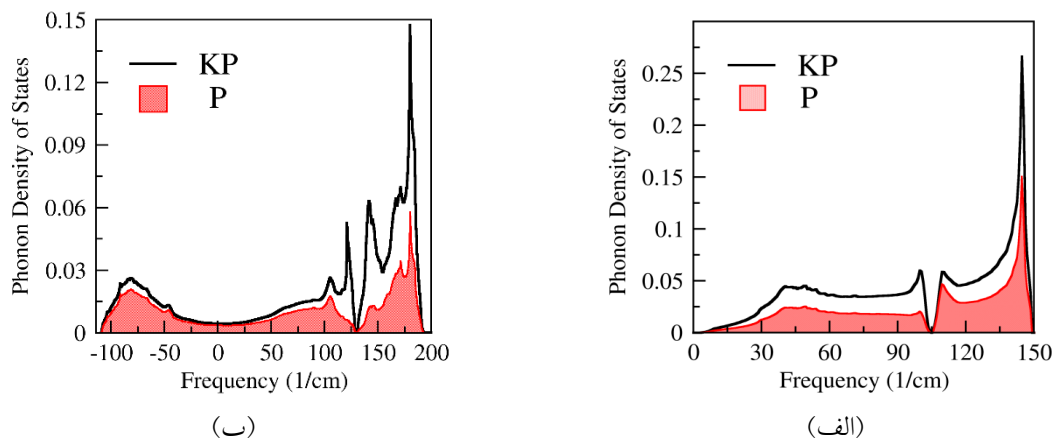
شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار پراکندگی فونونی ترکیب KP در ساختارهای (الف) نمک سنگی و (ب) سزیم کلرید.

شاخه پایینی که در نقطه  $\Gamma$  صفر می‌شوند شاخه‌های صوتی هستند. از این سه شاخه دو شاخه پایینی مدهای عرضی هستند و شاخه‌ای که در بسامد بالاتری قرار می‌گیرد طولی است. شاخه‌های دیگری که در بسامدهای بالاتری قرار می‌گیرند شاخه‌های نوری هستند. همان طور که از شکل ۴. ب نمایان است، در این ساختار بسامدهای منفی وجود دارد. در حقیقت این مقادیر، همان بسامدهای موهومی فونون‌های سیستم هستند که برای سهولت نمایش آنها در یک منحنی همراه با بسامدهای فونونی حقیقی، به صورت مقادیر منفی در منحنی پراکندگی فونونی نمایش داده می‌شوند. بسامدهای منفی غالباً مربوط به شاخه‌های صوتی عرضی هستند. وجود بسامد فونونی موهومی بدین معناست که اختلال ایجاد شده در یک سیستم متناوب به صورت نمایی میرا می‌شود و نمی‌تواند ارتعاشی متناوب در سیستم ایجاد کند. نتیجه این امر، از بین رفتن نظم تناوبی در سیستم و فروپاشی شبکه است. بنابراین علی‌رغم پایداری ساختاری در ساختار CsCl، به دلیل ناپایداری دینامیکی امکان سنتز ترکیب KP در ساختار CsCl وجود ندارد.

شکل ۵ نمودار چگالی حالت‌های فونونی ترکیب KP را در ساختارهای RS و CsCl نمایش می‌دهد. در این نمودارها، چگالی حالت‌های فونونی کل با خطوط مشکی و سهم اتم P در چگالی حالت‌های فونونی کل با نواحی رنگی مشخص شده است. با توجه به این نمودارها، ساختار RS فاقد چگالی حالت‌های فونونی در بسامدهای منفی است، اما ساختار CsCl دارای چگالی حالت‌های فونونی در بسامدهای منفی هستند و این نشان از ناپایداری دینامیکی آن دارد. از طرفی در نمودار

انرژی همدوسی برای هر دو ساختار مقادیر منفی است، این امید وجود دارد که بتوان این ترکیب را در ساختارهای مورد بررسی، تحت شرایط مناسب سنتز کرد. به منظور بررسی بیشتر امکان سنتز ترکیب KP در ساختارهای مورد نظر، باید پایداری دینامیکی این ترکیب نیز مورد ارزیابی قرار گیرد. از آنجا که وجود ناپایداری دینامیکی در هر ساختار به منزله عدم امکان سنتز آن ساختار است، این بررسی برای ترکیبات فرضی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. برای این منظور منحنی پراکندگی فونونی را برای ترکیب KP در هر دو ساختار رسم کردیم، که در ادامه به آنها خواهیم پرداخت.

منحنی پراکندگی فونونی در راستای بیشترین تقارن در شکل ۴ برای ساختار RS و CsCl ترکیب KP رسم شده است. برای ساختار مکعبی RS و CsCl که دو اتم در یاخته بسیط خود دارند در منحنی پراکندگی فونونی ۶ شاخه مشاهده می‌شود. برای ساختار RS دو شاخه پایینی مدهای صوتی عرضی (TA) هستند و شاخه بعدی مد صوتی طولی (LA) است که در نقطه  $\Gamma$  دارای تبهگنی هستند. سه شاخه بالایی که در بسامدهای بالاتری قرار می‌گیرند مدهای نوری عرضی (TO) و مد نوری طولی (LO) هستند. با توجه به نمودار پاشندگی فونونی مدهای صوتی عرضی در مسیر  $\Gamma-X-L$  دارای تبهگنی هستند که در ادامه، این تبهگنی برداشته می‌شود. با توجه به شکل ۴ منحنی پراکندگی مربوط به ساختار RS فاقد بسامدهای منفی (موهومی) است؛ بنابراین از نظر دینامیکی ترکیب KP در ساختار RS پایدار است و امکان سنتز ترکیب KP در ساختار RS وجود دارد. در منحنی‌های پراکندگی ساختار CsCl سه



شکل ۵. (رنگی در نسخته الکترونیکی) نمودار چگالی حالت‌های فونونی ترکیب KP در ساختارهای مختلف (الف) نمک سنگی (ب) سزیم کلرید.

پایدار و ساختار CsCl ناپایدار است. بنابراین اکنون برای بررسی ویژگی نیم‌فلزی در نانولایه‌ها، ساختار RS ترکیب KP را برگزیدیم. در ابتدا ترکیب KP را در ساختار RS در جهت [۰۰۱] بلورشناسی شبیه‌سازی کردیم. پس از واهلش کامل ساختاری متوجه شدیم که تنها در دو لایه سطحی واهلش قابل توجهی صورت گرفته است. نمایی از این ابرسلول را پس از واهلش در شکل ۶ مشاهده می‌کنید.

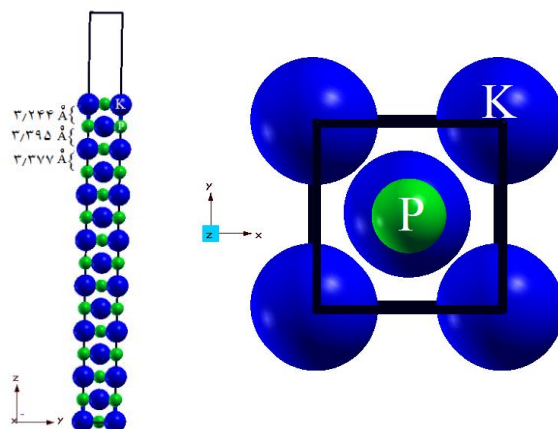
از آنجا که در هر لایه هر دو اتم K و P موجود است در این تیغه تنها یک نوع پایانه خواهیم داشت. فاصله بین لایه‌های اتمی قبل از واهلش برابر با فاصله میان لایه‌های انبوهه و برابر با  $3.377 \text{ \AA}$  است. مقادیر فاصله میان لایه‌های اتمی پس از واهلش در شکل مشخص شده است. با توجه به مقادیر ارائه شده در شکل ۶، لایه سطحی به سمت مرکز تیغه و لایه زیر سطحی به سمت خلأ جابه‌جا شده است. با این حال فاصله میان لایه‌های دیگر بدون تغییر باقی ماند. نتایج مشابهی برای ترکیبات دیگر در مرجع‌های [۲۳-۲۴] به دست آمده است. نمودار چگالی حالت‌ها برای اتم K و اتم P در شکل ۷ رسم شده است. به منظور مقایسه با فاز انبوهه، منحنی چگالی حالت‌های ساختار RS را در فاز انبوهه با خطوط مشکی و نمودار چگالی حالت‌های اتمی برای لایه سطحی و لایه زیرسطحی و لایه مرکزی با نواحی قرمز رنگ ترسیم شده است. این نمودارها به وضوح ویژگی نیم‌فلزی را نشان می‌دهند. چگالی حالت‌های لایه مرکزی ابرسلول مورد نظر، کاملاً بر چگالی حالت‌های فاز

مربوط به چگالی حالت‌های فونونی در ساختار CsCl واضح است که اتم P سهم عمده‌ای را در بسامدهای موهومی (بسامدهای منفی) دارد. به عبارتی عامل اصلی ناپایداری دینامیکی در ساختار CsCl، ارتعاشات اتم P در این ساختار است. یکی دیگر از تفاوت‌های مد نوری و صوتی این است که پراکندگی در مد نوری به دلیل انرژی زیاد آنها، ضعیف‌تر است. با توجه به منحنی چگالی حالت‌های فونونی و مقایسه آن با شکل ۴، مشاهده می‌شود که بیشترین چگالی حالت‌های فونونی در بسامدهای مربوط به مدهای نوری قرار دارند که این امر نشان از پراکندگی کم آنهاست.

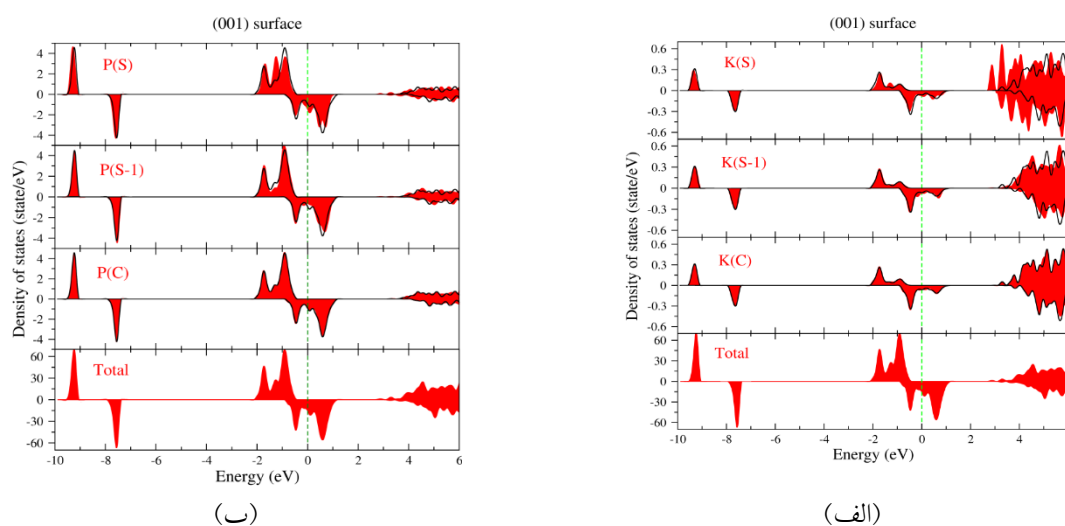
## ۶. بررسی پایداری ویژگی نیم‌فلزی در سطح (۰۰۱)

### ساختار RS

فرومغناطیس‌های نیم‌فلز در قطعات اسپینترونیک به شکل لایه نازک یا تیغه مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۱]. ویژگی نیم‌فلزی ممکن است در نانولایه‌ها تغییر کند و یا حتی از بین برود. به عنوان مثال ترکیب MgN در ساختار RS، سطح (۰۰۱) و پایانه N سطح (۱۱۱) نیم‌فلز هستند، در حالی که پایانه Mg سطح (۱۱۱) خاصیت نیم‌فلزی خود را از دست می‌دهد [۲۲]. بنابراین بررسی ویژگی نیم‌فلزی در نانولایه‌ها از منظر کاربرد در قطعات اسپینترونیک از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در بخش‌های قبل دریافتیم که ترکیب KP در ساختار RS از نظر دینامیکی



شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمایی از ابرسلول ساخته شده در جهت  $[001]$  بلورشناسی برای ساختار RS پس از واهلش.



شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار چگالی حالت‌های اتمی ترکیب KP در تیغه  $(001)$ . (الف) چگالی حالت‌های اتمی برای اتم K و (ب) چگالی حالت‌های اتمی برای اتم P. نمادهای P(S) و K(S) چگالی حالت‌های اتم‌های P و K در سطح، P(S-1) و K(S-1) چگالی حالت‌های اتم P و K در زیرسطح و P(C) و K(C) چگالی حالت‌های اتم P و K در لایه مرکزی تیغه را نشان می‌دهد. خطوط مشکی چگالی حالت‌های کل ترکیب KP در فاز انبوهه را نشان می‌دهد. انرژی فرمی بر صفر منطبق شده است.

اختلاف دارد. این اختلاف روی گاف موجود در کانال اسپین بالا تأثیر دارد و باعث کاهش گاف کانال اسپین بالا می‌شود، اما گاف نیم‌فلزی همان گاف نیم‌فلزی در فاز انبوهه است. از عواملی که منجر به آثار سطحی و تأثیر آنها بر رفتار الکترونی ماده می‌شود، می‌توان به کاهش تعداد نزدیک‌ترین همسایه‌های اول برای اتم‌های سطح و طول پیوند K-P اشاره کرد. در ترکیب KP با ساختار RS، هر اتم K یا P در فاز انبوهه

انبوهه منطبق است. همین امر رفتار توده‌های لایه‌های مرکزی را تأیید می‌کند و حاکی از این است که تعداد ۱۵ لایه برای این تیغه مناسب است. در لایه زیر سطح، چگالی حالت‌های اتمی هم برای اتم K و هم برای اتم P نسبت به چگالی حالت‌های فاز انبوهه اندکی اختلاف دارند اما این اختلاف هیچ تأثیری روی گاف موجود در کانال اسپین بالا و گاف نیم‌فلزی در مقایسه با حالت انبوهه ندارد. چگالی حالت‌های لایه سطحی نیز نسبت به فاز انبوهه



پراکندگی فونونی نشان می‌دهد که ترکیب KP در ساختار CsCl از نظر دینامیکی ناپایدار است و امکان شکل‌گیری چنین شبکه‌ای وجود ندارد، در حالی که ساختار RS از نظر دینامیکی پایدار است. با بررسی ساختار الکترونی، ترکیب KP در ساختار RS خاصیت نیم‌فلزی مشاهده شد و گاف نیم‌فلزی آن برابر با  $0.47 \text{ eV}$  محاسبه شد. پس این احتمال وجود دارد که بتوان از ترکیب KP با ساختار RS در ساخت قطعات اسپینترونیک استفاده کرد. البته این امر مستلزم آن است که ترکیب KP ویژگی نیم‌فلزی خود را در ساختار نانولایه‌ها نیز حفظ کند. به منظور استفاده از ویژگی نیم‌فلزی ترکیب KP در قطعات اسپینترونیک به بررسی سطح (۰۰۱) آن در ساختار RS پرداختیم. نمودارهای چگالی حالت‌ها، بیانگر حفظ خاصیت نیم‌فلزی در این نانولایه می‌باشد. گاف نیم‌فلزی نانولایه در مقایسه با فاز انبوهه تغییری نداشته که خود ناشی از کاهش آثار سطحی پس از فرایند واهلش ساختاری نانولایه است.

با شش اتم از نوع مخالف پیوند دارد. هنگامی که تیغه‌ای از فاز انبوهه RS در جهت [۰۰۱] تشکیل می‌دهیم با اعمال خلأ در بالای این لایه‌ها، به ازای هر اتم یک پیوند از شش پیوند شکسته می‌شود. وجود همین پیوندهای آویزان منجر به آثار سطحی می‌شود. از طرفی طی فرایند واهلش با نزدیک شدن لایه‌های سطح و زیرسطح این آثار تا حدودی کاهش می‌یابد. همین امر سبب حفظ خاصیت نیم‌فلزی سطح (۰۰۱) ترکیب KP در مقایسه با انبوهه می‌شود.

## ۷. نتیجه‌گیری

در این مقاله به بررسی ویژگی نیم‌فلزی ترکیب KP در دو ساختار RS و CsCl پرداختیم. با توجه به محاسبات صورت گرفته ساختار CsCl غیرمغناطیسی و ساختار RS نظم فرومغناطیسی دارد. اگر چه ساختار CsCl از لحاظ انرژی در حالت پایدارتری نسبت به RS قرار دارد اما نمودارهای

## مراجع

1. O Volnianska and P Boguslawski, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 224418.
2. W Zhang, Z Song, B Peng, and W Zhang, *J. Appl. Phys.* **112** (2012) 043905.
3. M Geshi, K Kusakabe, H Tsukamoto, and N Suzuki, *cond-mat.* 1 (2004) 0402641.
4. K Kusakabe, M Geshi, H Tsukamoto, and N Suzuki, *J. Phys.: Condens. Matter.* **16** (2004) S5639.
5. H Zhao, S Dong, Y Song, and J Supercond. *Nov. Magn.* **28** (2015) 1535.
6. C W Zhang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** (2008) 085006.
7. A Lakdja, H Rozale, and A Chahed, *Computational Materials Science* **67** (2013) 287.
8. M Moradi, M Rostami, and M Afshari, *Can. J. Phys.* **90** (2012) 531.
9. G Jaiganesh and G Kalpana, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **326** (2013) 66.
10. A Laref, E Şaşıoğlu and I Galanakis, *J. of Phys.: Condens. Matter* **23** (2011) 296001.
11. B Zhou, S Dong, S Chen, Z Zhang, H Zhao, and P Wu, *Solid State Communications* **192** (2014) 64.
12. X P Wei, Y D Chu, X W Sun, T Sun, and P Guo, *Physica B* **463** (2015) 103.
13. C W Zhang and S S Yan, *Solid State Communications* **149** (2009) 387.
14. Z Nourbakhsh, S J Hashemifar, and H Akbarzadeh, *Journal of Alloys and Compounds* **579** (2013) 360.
15. Y Zhang, Y Qi, and Y Hu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324** (2012) 2523.
16. G Gao, K Yao, Z Liu, Y Min, J Zhang, S Fan, and D Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**(2009) 275502.
17. Ç Şenol, S Kervan, N Kervan, *Intermetallics* **52** (2014) 1.
18. B M Cossairt, C C Cummins, A R Head, D L Lichtenberger, R J Berger, S A Hayes, N W Mitzel, G Wu, *Journal of the American Chemical Society* **132** (2010) 8459.
19. Q Gao, L Li, H H Xie, G Lei, J B Deng, and X R Hu, *Materials Chemistry and Physics* **163** (2015) 460.
20. G Gao, K Yao, Z Liu, J Zhang, Y Min, and S Fan, *Physics Letters A* **372** (2008) 1512.
21. G Gao, K Yao, and N Li, *J. Phys.: Condens. Matter* **23** (2011) 075501.
22. G Gao, B Xu, Z Y Chen, and K Yao, *Journal of Alloys and Compounds* **546** (2013) 119.
23. M Rostami, M Afshari, and M Moradi, *Journal of Alloys and Compounds* **575** (2013) 301.
24. L Li, G Lei, Q Gao, J B Deng, and X R Hu, *Materials Research Bulletin* **68** (2015) 308.