یادداشت پژوهشی

مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱۱، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۹۰

مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران

توصیف توپولوژیکی گذار نیم‌فلزی بلورMnAs

شکوفه خسروی زاده، سیدجواد هاشمی فر و هادی اکبرزاده

دانشکدهٔ فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان

پست الکترونیکی: khosravi@ph.iut.ac.ir

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

چکیده

تحلیل توپولوژی چگالی بار الکترونی به عنوان ابزار جدیدی برای مطالعهٔ خواص الکترونی مواد معرفی می‌گردد. در این روش ویژه مقادیر ماتریس هسین چگالی بار الکترونی به عنوان یک میدان اسکالر سه بعدی برای ارزیابی قدرت پیوند اتم‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این مقاله از این روش برای مطالعهٔ گذار فلز – نیم‌فلز در بلور MnAs در فاز بلند روی استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که توپولوژی چگالی بار در این گذار فاز حفظ می‌شود، به گونه‌ای که تغییر در مغناطش کل که پارامتر نظم سیستم می‌باشد، پیوسته بوده و گذار فاز یک گذار فاز مرتبهٔ دوم محسوب می‌شود. تغییرات هندسی در چگالی بار الکترونی حین این گذار فاز، با استفاده از مطالعات ساختار الکترونی توجیه شده است.

واژه‌های کلیدی: نظریهٔ تابعی چگالی، ساختار الکترونی، اسپینترونیک

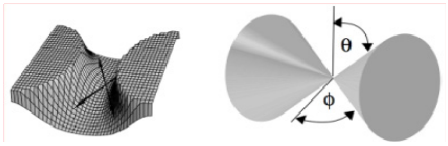
۱. مقدمه

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 کلیهٔ 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 محاسبهٔ کوانتومی چگالی ابر الکترونی آن را استخراج و خواص آن را به‌دست آورد. نظریهٔ بَدِر[۱] تحت عنوان اتم در مولکول[۲] اولین گام در این راستاست[۱]. قضایای هوهنبرگ کوهن[۲] که پایهٔ نظریهٔ تابعی چگالی را تشکیل می‌دهد، مبین آن است که 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 نکتهٔ 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 پایهٔ نظریهٔ 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

۱. Bader

۲. Atoms in Molecules, AIM



شکل ۱. شمایی از رویهٔ ماتریس هسین چگالی بار و کمیت جهت‌مندی در نقطهٔ پیوند.

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 مطالعهٔ گذار فاز فلز–نیم فلز بلور MnAs در ساختار شبه پایدار روی بلند به کار برده و نحوهٔ 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 برپایهٔ GaAs را به‌سادگی مقدور می‌سازد [۹–۱۱]، علت علاقمندی ما به این ساختار می‌باشد.

۲. روش انجام محاسبات

چگالی بار الکترونی را می‌توان به عنوان یک میدان اسکالر سه بعدی در فضای حقیقی در نظر گرفت. توپولوژی یک میدان اسکالر نظیر $\rho(\mathrm{r})$ بر حسب نقاط بحرانی[۱] آن تعیین می‌شود. منظور از نقاط بحرانی نقاطی است که در آن $\nabla\rho(\mathrm{r})=0$ باشد. نقاط بحرانی مختلف را با توجه به علامت انحناهای میدان در محل نقطه بحرانی دسته بندی می‌کنند. می‌دانیم که انحنای یک میدان اسکالر (در اینجا چگالی بار الکترونی) در هر نقطه، تانسور مرتبهٔ دومی است که با ماتریس هسین مشخص می‌شود. در فضای سه بعدی ماتریس هسین به صورت زیر تعریف می‌شود:

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

بنابراین برای دسته بندی نقاط بحرانی چگالی بار الکترونی، ماتریس هسین آن در محل نقطهٔ 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 عبارتند از: کمینهٔ موضعی، بیشینهٔ موضعی و دو نقطهٔ 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 بعدی۳) و y مبین تفاضل تعداد انحناهای مثبت و منفی در آن نقطه است. بنابراین نقاط کمینه یا قفس با نمایهٔ (۳,۳)، نقاط بیشینه یا *هسته* با نمایهٔ (۳,–۳) و نقاط زینی *پیوند* و *حلقه* به ترتیب با نمایه‌های (۳,–۱) و (۳,۱) مشخص می‌شوند.

همان طور که ذکر شد، نقطهٔ با نمایهٔ (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 بیشینهٔ 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، $\lambda_\perp,\lambda_\perp'<0$. از طرف دیگر، در راستای موازی با پیوند چگالی بار عمدتاً در حوالی هستهٔ اتم‌ها متمرکز بوده، محل نقطهٔ 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 رابطهٔ عکس دارد. برای آن‌که این پایداری را به صورت کمی مورد ارزیابی قرار دهیم، از رهیافت پیشنهادی مارک ابرهارت تبعیت می‌کنیم.

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

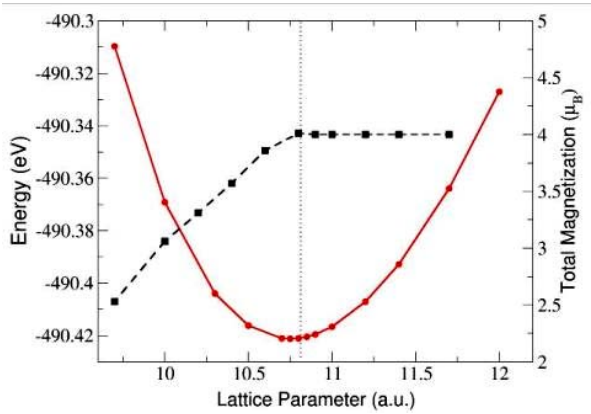
$$H_{ij}\left[\rho(\mathrm{r})\right]=\lambda_1x_1^2+\lambda_2x_2^2+\lambda_3x_3^2.$$

این رویهٔ 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 انحنا را در دو راستای عمود بر مسیر پیوند مشخص نمایند (ویژه مقادیر منفی) در آن صورت زوایای θ و ϕ که این رویهٔ مخروطی با صفحهٔ عمود بر راستای پیوند می‌سازد، طبق روابط زیر تعریف می‌شوند :

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

---

۱. Critical Points=cp



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 θ و ϕ به منزلهٔ زوایای بین رویهٔ مخروط با صفحهٔ 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 هسین 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 پایهٔ نظریه تابعی چگالی استوارست و معادلات کوهن شم را با روش موج تخت ـ شبه پتانسیل حل می‌کند. محاسبات با استفاده از شبه پتانسیل فوق نرم و با به کارگیری تقریب شیب تعمیم یافته (GGA) برای انرژی تبادلی همبستگی انجام شدند. تعداد نقاط K در ناحیهٔ اول بریلوئن۱۲×۱۲×۱۲ در نظر گرفته شد. توابع موج الکترون‌های والانس بر حسب امواج تخت با انرژی جنبشی کمتر از Ry ۴۰ 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 مساویRy ۳۰۰۰ انتخاب شد. پس از محاسبهٔ چگالی حالت پایه به روش فوق، نتایج را در نرم افزار دیگری به‌نام TECD[1] به کار گرفتیم و مکان نقاط بحرانی از جمله، پیوندهای شیمیایی و نحوهٔ جابجایی آنها بر حسب پارامتر شبکه را برای هر یک از چگالی‌های اسپین بالا، اسپین پایین و چگالی کل محاسبه کردیم. سپس با محاسبهٔ مقادیر جهت‌مندی، میزان پایداری پیوندها را در اثر افزایش پارامتر شبکه مورد بررسی قرار دادیم.

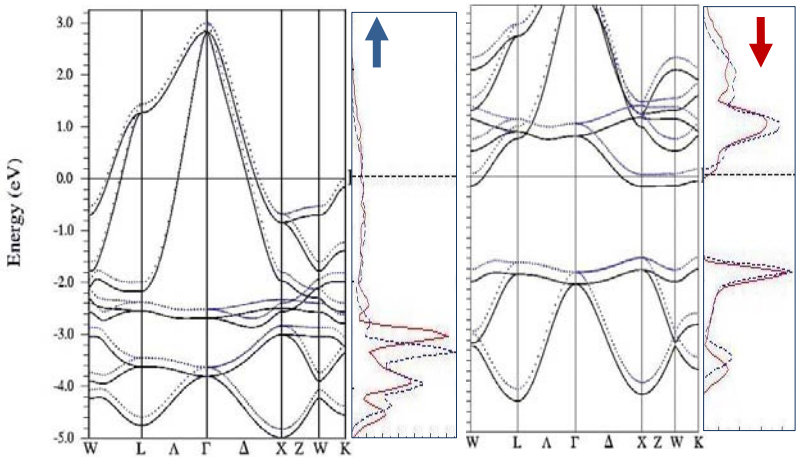
۳. نتایج

به منظور مطالعهٔ 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 شکل۲ 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 نیم فلزی باشد. بررسی هم‌زمان تغییرات انرژی و مغناطش بر حسب پارامتر شبکه نشان می‌دهد که با شروع از ناحیهٔ فلزی (محدودهٔ تحت فشار) مغناطش کل با افزایش پارامتر شبکه افزایش یافته به مقدار صحیح $4\mu_B$ میل می‌کند. گذار به حالت نیم‌فلزی در حدود $a.u.$ ۰٫۱ بالاتر از پارامتر شبکهٔ تعادلی ($a.u.$ ۱۰٫۸) رخ می‌دهد. پس از گذار به نیم‌فلزی، مغناطش سیستم در مقدار صحیح $4\mu_B$ ثابت می‌ماند.

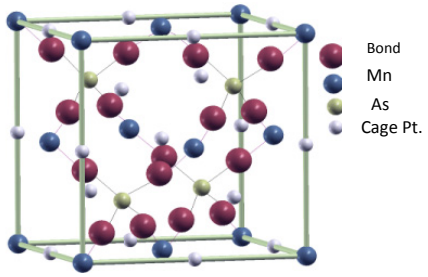
مقایسهٔ نمودار ساختار نواری و چگالی حالت‌های الکترونی بلور MnAs قبل و بعد از گذار (شکل ۳) نشان می‌دهد که افزایش مغناطش در اثر انتقال اندک باری که در فاز فلزی، پایین‌ترین نوار رسانش در کانال اقلیت را اشغال نموده بود، به نوار ظرفیت اسپین اکثریت روی می‌دهد. این انتقال بار منجر به انتقال تراز فرمی به درون 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 Γ و L، در کل بازهٔ مورد مطالعه، گاف اسپینی نسبتاً بزرگی (۲٫۵ eV ~) قابل مشاهده است. وجود

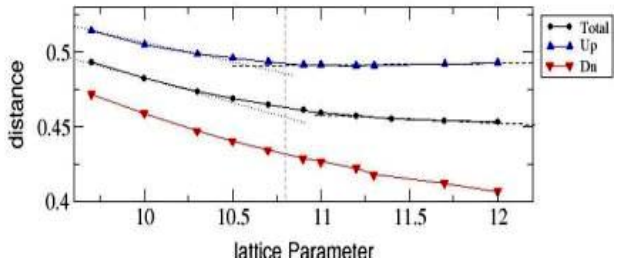
۱. Topology of the Electronic Charges Density



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



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



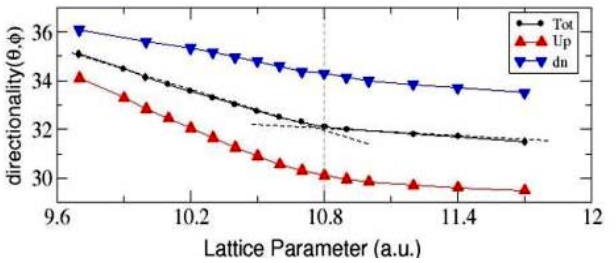
شکل۵ . مکان نقاط پیوند نسبت به اتم Mn و در واحد پارامتر شبکه.

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 محاسبهٔ چگالی بار الکترونی در یاختهٔ 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 اتمAs 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 محدودهٔ 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 نقطهٔ وسط خط واصل دو اتم قرار نگیرد. در شکل ۵ فاصلهٔ نقاط پیوند نسبت به اتم Mn، بر حسب طول پیوند رسم شده‌است. واضح است که در مورد دو اتم یکسان، مرکزیت پیوند در وسط فاصلهٔ دو اتم (متناظر با مقدار ۰/۵ 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 کوچک‌ترAs ممکن است انتظار رود محل پیوند (کمینه در راستای بین اتمی) به این اتم نزدیک‌تر باشد. این رفتار متعارض را می‌توان ناشی از ماهیت جایگزیدهٔ الکترون‌های d اتم Mn که نوار ظرفیت این اتم را تشکیل می‌دهند، در مقایسه با الکترون‌های ظرفیتAs که عمدتاً از اوربیتال p ناشی می‌شوند، دانست.

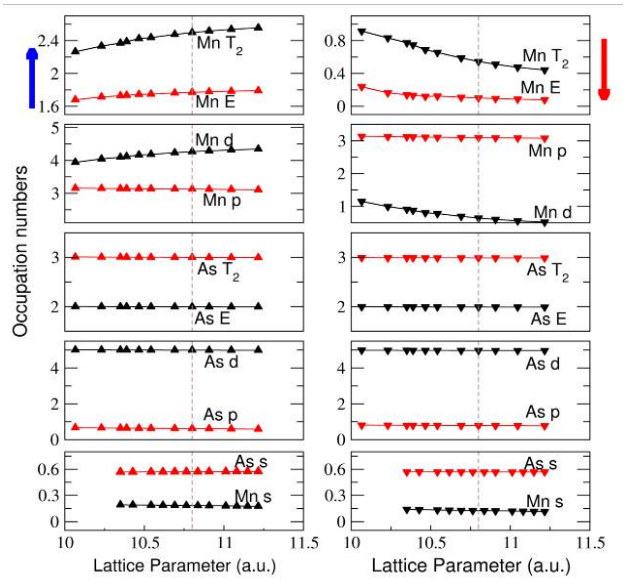
با توجه به اینکه نوار ظرفیت اتم Mn در کانال اسپینی اقلیت تقریباً خالی است، این رفتار در این کانال واضح‌تر است و با افزایش پارامتر شبکه همچنان تقویت می‌شود، چرا که با افزایش فاصلهٔ اتمی، الکترون‌های As مجال گستردگی بیشتری یافته،



شکل۶. منحنی تغییرات زوایای θ و ϕ بر حسب پارامتر شبکه

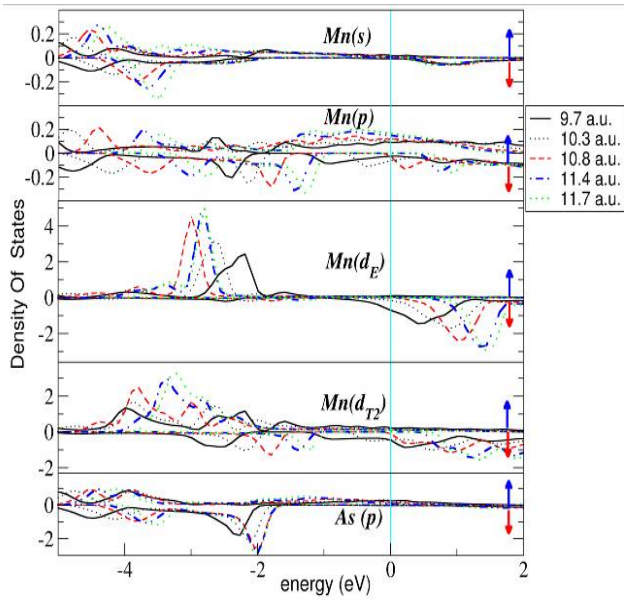
سهم بیشتری از فضا را به خود اختصاص می‌دهند. در کانال اکثریت، چون نوار ظرفیت هر دو اتم اشغال شده است، ناحیهٔ تحت اختیار الکترون‌های As-p محدودتر است و مکان کمینه (نقطه پیوند) به نزدیکی نقطهٔ وسط خط واصل دو اتم میل می‌کند. به ویژه در فشارهای بالا که فواصل اتمی به شدت کم شده، اثر پتانسیل هسته و شعاع اتمی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

برای بررسی میزان پایداری پیوندها، به بررسی مقادیر جهت‌مندی آنها می‌پردازیم. در حالت کلی زوایای θ و ϕ غیر یکسانند، لیکن در حال حاضر به دلیل تقارن ساختار زینک بلند، این دو زاویه یکسان می‌باشند. ما این زاویا را به ازای مقادیر مختلف پارامتر شبکه برای چگالی الکترونی کل، اسپین بالا و اسپین پایین محاسبه و نتایج را در شکل۶ نمایش داده‌ایم. واضح است که با افزایش پارامتر شبکه و فاصلهٔ 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 برحسب پارامتر در محل گذار دیده می‌شود. در واقع منشأ کاهش مقادیر θ و ϕ 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 محدودهٔ مورد مطالعه تأثیر یکسان دارد. لیکن سهم دیگری ناشی از انتقال بار از اسپین اقلیت به اسپین اکثریت وجود دارد که تنها در ناحیهٔ فلزی قابل مشاهده است و کاهش جهت‌مندی را تقویت کرده و باعث افزایش شیب در این ناحیه می‌شود. جزئیات این انتقال بار به



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 وAs در این ماده در راستای قطر مکعب قرار دارند، لذا اوربیتال‌های اتمی مختلف، بسته به ناحیهٔ گسترش فضاییشان، 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 جهت‌های غیرپیوندی گسترش دارند، موجب کاهش میزان جهت‌مندی پیوند می‌شوند، حال آن‌که الکترون‌های d_{T2} 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.

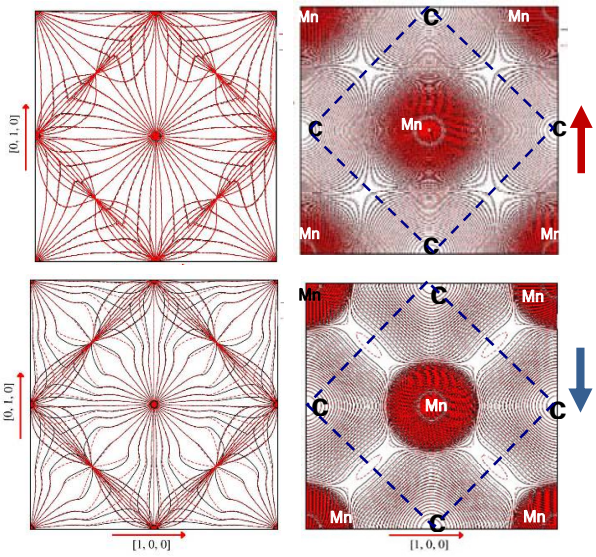


شکل۸ . منحنی‌های چگالی حالت‌های جزئی اتم‌های Mn و As.

از مقایسهٔ نحوه تغییرات زوایای θ و ϕ 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 وAs 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 گستردگی بیشتری دارند و بنابراین با افزایش پارامتر شبکه کاهش قدرت پیوند کندتر اتفاق می‌افتد. با توجه به اینکه آهنگ کاهش زاویه θ و ϕ با افزایش پارامتر شبکه برای اسپین بالا بیشتر است، لذا پیش بینی می‌شود در اثر کاهش فشار ناپایداری از اسپین بالا آغاز شود.

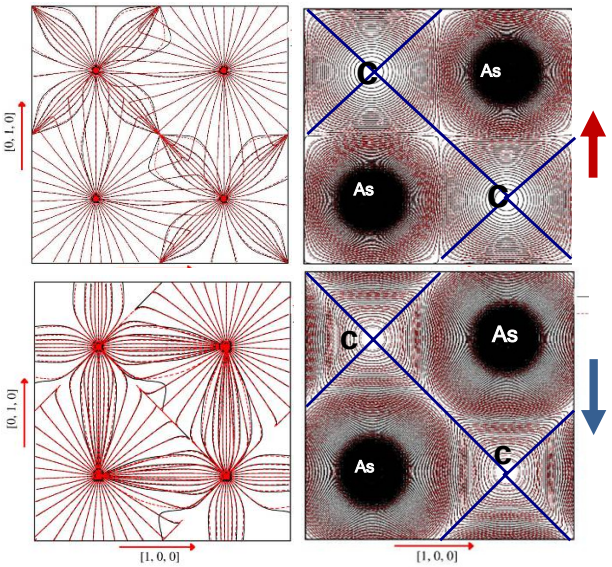
ویژگی دیگری که بر اساس رهیافت بدر می‌توان از چگالی بار الکترونی استخراج کرد، شکل مسیرهای گرادیان چگالی بار



شکل ۹. مسیرهای گرادیانی(سمت چپ) به همراه نمایش چگالی بار الکترونی (سمت راست) بلور MnAs قبل (خط توپر) و بعد (خط‌چین) از گذارنیم‌فلزی، 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، ناحیهٔ فضایی متناظر با اتم Mn را نشان می‌دهند.

است. خطوط گرادیان 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 (مانستهٔ پتانسیل الکتریکی) در نظر می‌گیریم؛ خطوط گرادیان این میدان اسکالر تشکیل یک میدان برداری (مانستهٔ 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 گرادیانی را در سه صفحه اصلی در برگیرندهٔ 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.

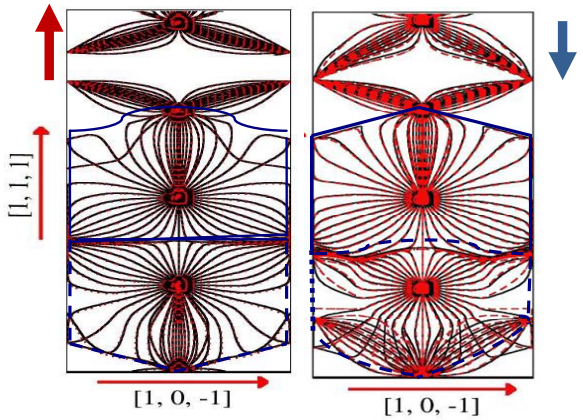
شکل ۹ مسیرهای گرادیانی در صفحه (۱۰۰) گذرنده از اتم‌های Mn را نشان می‌دهد.خطوط گرادیانی همواره از یک اتم شروع و به یک کمینه ختم می‌شوند. با دنبال کردن خطوط گرادیانی از محل اتم Mn، به یک کمینه در همسایگی آن که یا در همان صفحه و یا در صفحات As مجاور قرار دارند، می‌رسیم.



شکل ۱۰. مسیرهای گرادیانی(سمت چپ) به همراه نمایش چگالی بار الکترونی (سمت راست) بلور MnAs قبل (خط توپر) و بعد (خط‌چین) از گذارنیم‌فلزی، در صفحهٔ (۱۰۰) گذرنده از اتم‌های 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 می‌دهند.

نقاط کمینه در تمام اشکال با حرف C نشان داده شده‌اند. لازم به ذکر است، خطوطی که ازکمینه‌های واقع در وسط اضلاع، به صورت قطری به سمت نقاط ۱/۴ قطر همگرا می‌شوند، در واقع تصویر خطوط گرادیانی واصل بین اتم‌های As در صفحات مجاور و کمینهٔ مذکور است. ملاحظه می‌شود که با افزایش پارامتر شبکهٔ خطوط گرادیانی اتم Mn تمایل بیشتری به سمت کمینه‌های موجود در صفحات As مجاور دارند.

شکل ۱۰ مسیرهای گرادیانی در اطراف صفحهٔ (۱۰۰) گذرنده از اتم‌های As را نشان می‌دهد. مقایسهٔ مسیرهای گرادیانی در دو کانال اسپینی نشان می‌دهد که در اسپین اقلیت مسیر گرادیانی که به کمینه‌های صفحهٔ As ختم می‌شوند از اتم‌های As مجاور ناشی می‌شوند، در حالی که در اسپین اکثریت خطوط گرادیانی واصل به کمینه‌های صفحهٔ As از اتم‌های Mn موجود در صفحات مجاور ناشی می‌شوند. این به تراکم بار بیشتر در حوالی اتم As در اسپین اقلیت و تراکم بیشتر اسپین اکثریت در حوالی اتم‌های Mn برمی گردد.



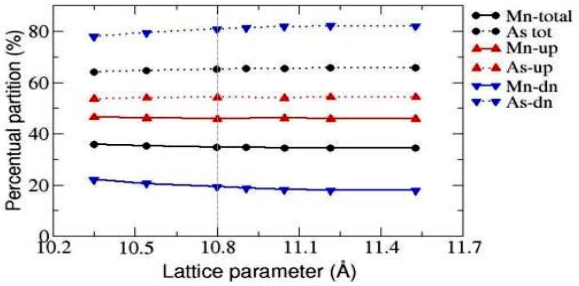
شکل ۱۱. مسیرهای گرادیانی بلور MnAs قبل (خط توپر) و بعد (خط‌چین) از گذارنیم‌فلزی، در صفحهٔ گذرنده از راستای پیوند اتم‌های Mn و As . خطوط توپر و خط‌چین‌های ضخیم، به ترتیب ناحیه فضایی متناظر با اتم Mn و As را نشان می‌دهند.

همین تفاوت در صفحهٔ حاوی دو اتم Mn وAs مجاور نیز منعکس شده است. شکل ۱۱ مسیر گرادیانی در چنین صفحه‌ای که از دو راستای [۱۱۱] و [۱,۰,۱-] تشکیل شده است را نشان می‌دهد. تفاوت مسیر گرادیانی مربوط به کمینه‌های موجود در صفحات اتمی As منشأ تفاوت در نواحی مرزی شکل می‌باشد.

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

مقایسهٔ نمودارهای مربوط به دو کانال اسپینی به ویژه در شکل ۹ نشان می‌دهد که چگالی بار در کانال اکثریت توزیع تقریباً یکنواختی دارد که به رفتار فلزی در این کانال مربوط می‌شود. به این ترتیب، توزیع نسبتاً جایگزیده در کانال اقلیت را می‌توان به خاصیت نیم رسانایی این کانال اسپینی مربوط کرد. اگرچه قبل از گذار نیم‌فلزی این کانال نیز فلز شناخته می‌شود، لیکن از نمودار چگالی حالت‌های الکترونی می‌توان دریافت که چگالی الکترون‌های رسانش ناچیز و از جنس اوربیتال‌های جایگزیدهٔ d می‌باشد.

از مهم‌ترین کاربردهای ترسیم مسیرهای گرادیانی، تعیین ناحیهٔ فضایی متناظر با هر اتم می‌باشد. مرز هر اتم همواره مماس بر خطوط گرادیانی بوده به گونه‌ای که شار خطوط



شکل ۱۲. رفتار درصد اشغال فضایی اتم‌های Mn وAs، 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 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.

٤. نتیجه‌گیری

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 شبکهٔ بزرگ از اسپین اکثریت شروع می‌شود. همچنین مشاهده شد که پیوندها در این بلور بین همسایگان اول یعنی بین اتمهای Mn وAs مجاور تشکیل می‌شود و بین اتم‌های Mn مجاور و اتم‌های As مجاور نقاط کمینه بار شکل می‌گیرد. این توپولوژی در کل بازهٔ مورد مطالعه، از جمله حین گذار فلز– نیم‌فلز حفظ می‌شود.

مراجع

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, *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.