

محاسبات اصول اولیه جهت بررسی ساختار الکترونیکی و خواص مغناطیسی، مکانیکی و

ترمودینامیکی آلیاژهای نیمه هوسلر $(X = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}) \text{d0 LiXN}$

چکیده

نظریه تابعی چگالی (DFT) ^۱ که تقریب GGA-PBE را اضافه می کند جهت مطالعه خواص ساختاری، الکترونیکی، مغناطیسی، مکانیکی و ترمودینامیکی آلیاژهای نیمه هوسلر $(X = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}) \text{d0 LiXN}$ ^۲ انجام شده است. بر طبق محاسبات قطبش اسپینی ^۳، همه آلیاژهای LiXN، در پیکربندی حالت پایه فرومغناطیسی مرحله α متبلور می شوند. هر سه آلیاژ LiXN، مقدار $1.00 \mu\text{B}$ از گشتاور مغناطیسی کل را نشان می دهند. مقادیر درست گشتاورهای مغناطیسی کل، همراه با ساختارهای باند ^۴ الکترونیک قطبش اسپین و نمودارهای چگالی حالت ها به این اشاره می کند که آلیاژهای LiXN، نیمه فلزات حقیقی در طبیعت هستند. ماهیت نیمه فلزی آلیاژهای LiXN بیشتر تأیید می شود چون که گشتاورهای مغناطیسی کل در تطابق کامل با قاعده Slater-Pauling 8 هستند. منشاء رفتار فرومغناطیسی نیمه فلزی بررسی شده است و دیده شده که حالت های ۲PN در هر سه آلیاژ بیشتر شرکت می کنند. آلیاژها، نیمه فلزی بودن خاص را در طیف گسترده ای از پارامترهای شبکه حفظ می کنند پس استحکام و قابلیت استفاده آنها در کاربردهای اسپینترونیک ^۵ گوناگون تأیید می شود. خواص مکانیکی آلیاژهای LiXN بررسی شده و دیده شده است که LiKN و LiRbN از نظر مکانیکی ناپایدار هستند در صورتی که LiNaN از نظر شیمیایی، انرژی و مکانیکی پایدار است. خواص ترمودینامیکی مختلف با استفاده از تقریب شبه هارمونیک (QHA) ^۶، بیشتر محاسبه و آنالیز شده اند. ظرفیت گرمایی ویژه در دمای اتاق (۳۰۰ K)، دمای Debye و انرژی نقطه صفر برای آلیاژ LiNaN و همچنین شتاب متوسط صدا در داخل آلیاژ LiNaN ارزیابی شده اند.

۳. نتایج و بحث

۳.۱. بهینه سازی و پایداری ساختاری

¹ Density Functional Theory

² Half-Heusler

³ Spin-polarized

⁴ Band=نوار

⁵ Spintronic

⁶ Quasi-Harmonic Approximation

ساختارهای LiXN در ساختار C1b متبلور می شوند که ساختار C1b، گروه فضایی F43m که از سه شبکه بهم پیوسته fcc تشکیل شده را دارد. سه مرحله مختلف به نام فاز α ، فاز β و فاز γ برای این ساختار کریستال در تطابق با محدودیت های تقارن امکان پذیر هستند. موقعیت های اتمی مربوط به هر سه فاز در جدول ۱ و شکل ۱ ارائه شده است. انرژی کل به ازای هر واحد فرمول بیان شده، به عنوان تابع حجم سلول واحد برای پیکربندی های (شکل های) حالت پایه فرومغناطیسی (FM)^۷ و غیر مغناطیسی (NM)^۸ محاسبه می شود و نتایج برای هر کدام از ترتیب و آرایش ها در شکل ۲ ارائه شده است. مشاهده شده که حالت FM از نظر انرژی برای تمام شکل های در نظر گرفته شده پایدارتر است. شکل ۳ منحنی های $E(V)$ مقایسه ای^۹ را برای فازهای α ، β و γ در شکل های FM مربوطه آن ها ارائه می کند. می توان نتیجه گرفت که فاز α با پیکربندی حالت پایه تطابق دارد زیرا کمترین مقادیر انرژی را برای همه سه سیستم آلیاژی مد نظر دارد. بنابراین موقعیت های Wyckoff ($1/12, 1/12, 1/12$)، ($1/14, 1/14, 1/14$) و ($0, 0, 0$) به ترتیب توسط Li، N و X ($X = Na, K, Rb$) برای پایدارترین پیکربندی ممکن اشغال می شوند. تناسب توس-مورنگان^{۱۰}، ثابت های شبکه تعادلی (a_0)، مدول حجمی (ضریب کشسانی حجمی)^{۱۱} (B_0) و مشتقات فشار (B_0') برای هر سه آلیاژ تعیین شده اند و نتایج در جدول ۲ ارائه می شود. مشاهده شده است که ثابت های شبکه با افزایش اعداد اتمی اتم های X متناظر^{۱۲} افزایش می یابند. این روند افزایش در پارامتر شبکه، نتیجه ی افزایش شعاع اتمی اتم های X است. افزایش در مقادیر ثابت شبکه، منجر به افزایش در تراکم پذیری متناظر سیستم ها می شود که در نتیجه مقادیر مدول حجمی کاهش می یابد. در جدول ۲، انرژی های همبستگی (منسجم) (E_c)^{۱۳} پیش بینی شده برای سیستم های آلیاژی در فاز α و حالت FM گزارش شده است. انرژی همبستگی، شاخص خوب برای استحکام پیوند^{۱۴} و جنبش اتم ها در سیستم های آلیاژی است.

انرژی همبستگی به ازای هر واحد فرمول LiXN، با استفاده از رابطه زیر محاسبه شده است:

$$E_c = E_{tot}(\text{LiXN}) - E(\text{Li}) - E(\text{N}) - E(\text{X})$$

⁷ Ferromagnetic

⁸ Non-Magnetic

⁹ Comparative

¹⁰ Birch-Murnaghan

¹¹ Bulk moduli

¹² Corresponding

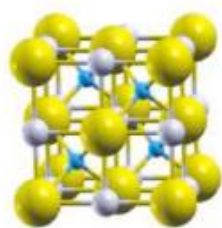
¹³ Cohesive energies

¹⁴ Bond strength

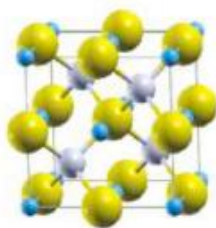
که $E_{\text{tot}}(\text{LiXN})$ انرژی کل در تعادل به ازای هر واحد فرمول محاسبه شده، برای آلیاژهای LiXN است و $E(\text{Li})$, $E(\text{N})$, $E(\text{X})$ انرژی های اتمی حالت پایدار برای هر عنصر منحصر به فرد هستند.

جدول ۱ آرایش های اتمی احتمالی برای LiXN ($\text{X} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$).

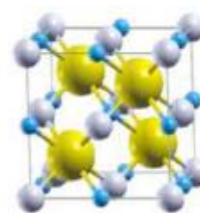
	Li	N	X
α -phase	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)	(0,0,0)
β -phase	(1/4,1/4,1/4)	(0,0,0)	(1/2,1/2,1/2)
γ -phase	(1/2,1/2,1/2)	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)



(a)

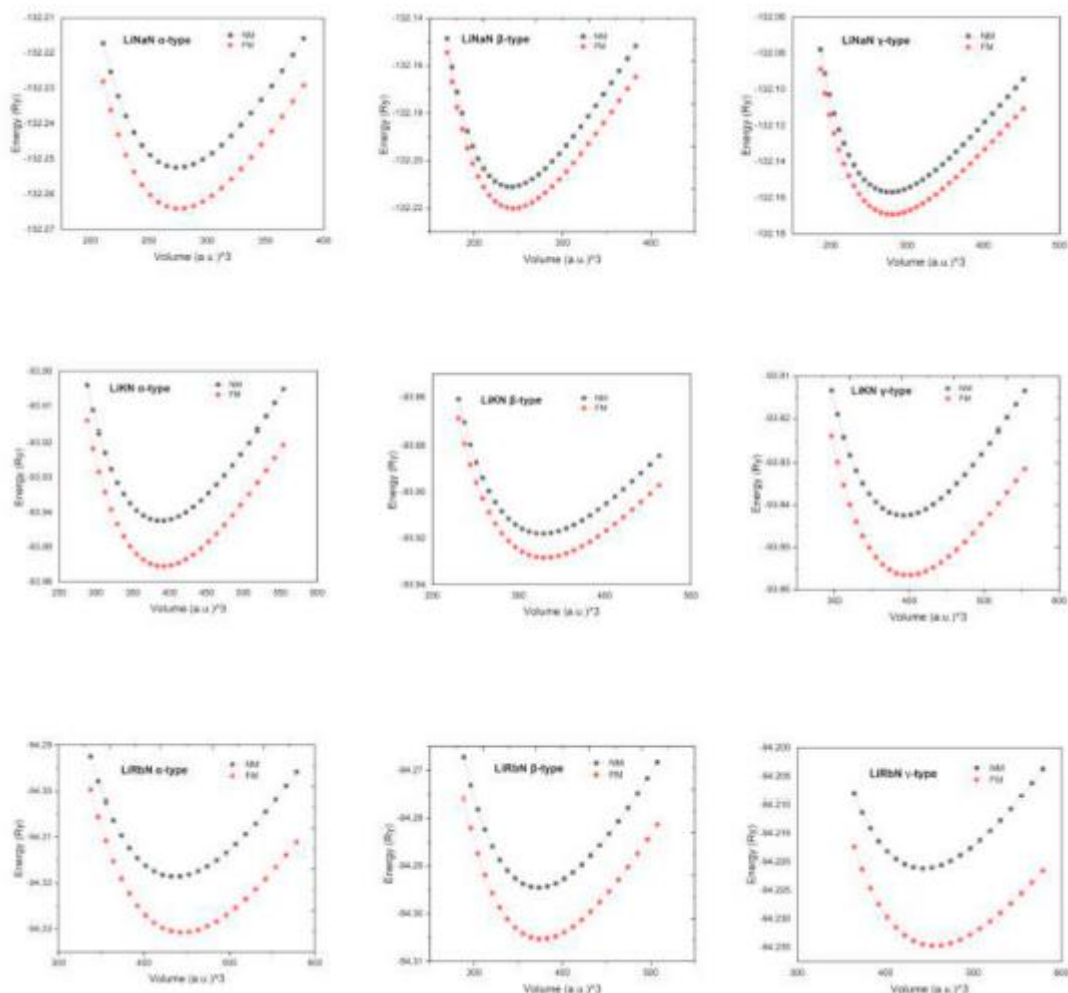


(b)



(c)

شکل ۱. سه آرایش اتمی ممکن برای آلیاژهای نیمه هوسلر LiXN با ساختار C1b در فاز α ، (a) فاز β ، (b) فاز γ و (c) فاز γ با اتم های Li به رنگ خاکستری، اتم های N به رنگ آبی و اتم های X ($\text{X} = \text{Na}, \text{Li}, \text{Rb}$) به رنگ زرد نشان داده شده. (برای تفسیر منابع رنگ این شکل، خواننده به نسخه Web این مقاله مراجعه کند).



شکل ۲. منحنی های $E(V)$ محاسبه شده برای پیکربندی های غیر مغناطیسی (NM) و فرومغناطیسی (FM) برای مراحل α , β و γ LiXN ($\text{Rb}, \text{K}, \text{X} = \text{Na}$)

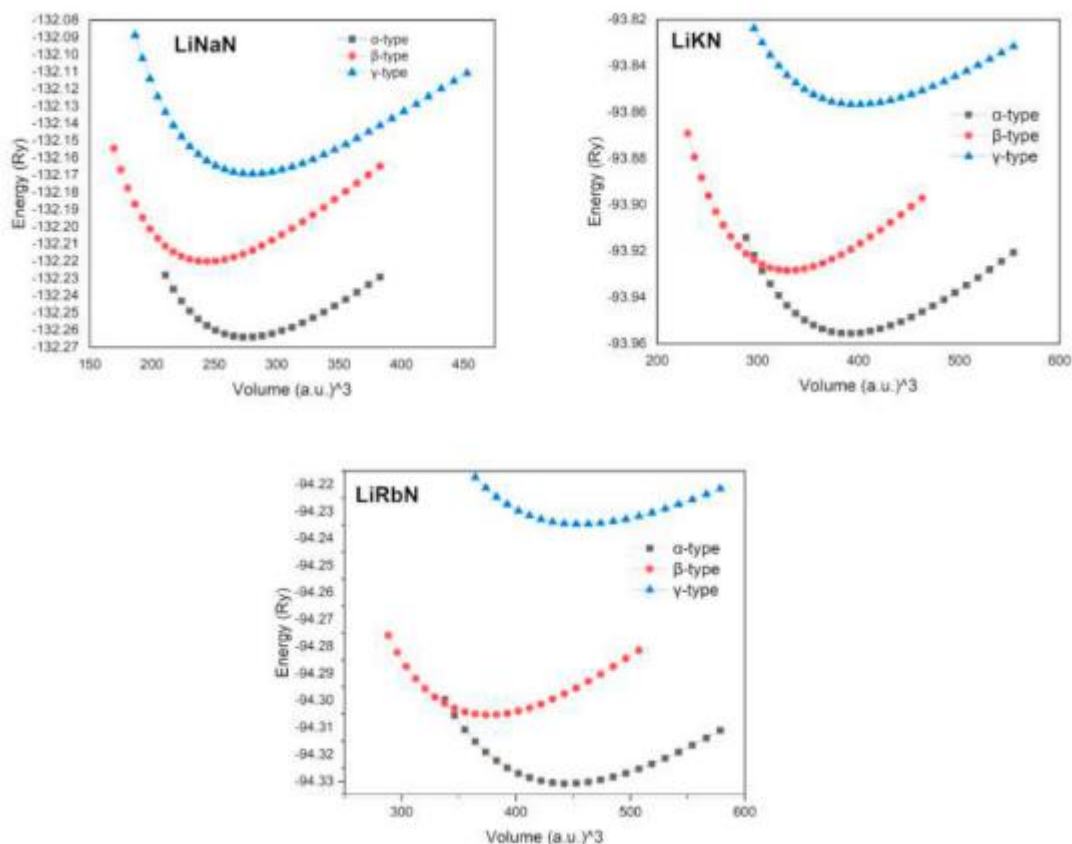
مقادیر منفی انرژی همبستگی برای هر سه آلیاژ اشاره می کند به اینکه آنها از نظر ساختاری در حالت پایه FM در فاز α مربوطه، پایدار خواهند بود. همچنین انرژی های تشکیل $^{15}(\text{Ef})$ برای سیستم های آلیاژی در فاز α و حالت FM در جدول ۲ گزارش شده است. انرژی های تشکیل با استفاده از رابطه زیر محاسبه شده است:

$$E_f = E_{\text{tot}}(\text{LiXN}) - E^{\text{bulk}}(\text{Li}) - E^{\text{bulk}}(\text{N}) - E^{\text{bulk}}(\text{X})$$

که $E_{\text{tot}}(\text{LiXN})$ انرژی کل در تعادل به ازای هر واحد فرمول محاسبه شده، برای آلیاژهای LiXN است و $E_{\text{bulk}}(\text{Li})$, $E_{\text{bulk}}(\text{N})$, $E_{\text{bulk}}(\text{X})$ به ترتیب انرژی های حجیم Li , N و X هستند. توجه کنید که ما

¹⁵ Formation energies

ساختارهای BCC هندسی^{۱۶} بهینه شده را برای Li و X و همچنین ساختار N2 جامد مکعبی را برای محاسبه انرژی‌های حجم متناظر در نظر گرفته‌ایم. مقادیر منفی انرژی‌های تشکیل اشاره می‌کند به اینکه آلیاژها از نظر شیمیایی پایدار هستند که به این معنی است که احتمال سنتز این آلیاژها به صورت آزمایشی وجود دارد.



شکل ۳. منحنی‌های $E(V)$ برای مراحل α ، β و γ در LiXN ($X = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) در پیکر بندی FM متناظر.

جدول ۲ مقادیر محاسبه شده ثابت شبکه تعادلی (a_0)، مدول حجمی (B_0)، مشتق فشار (B'_0)، انرژی تشکیل (E_f) و انرژی همبستگی (E_c) آلیاژهای LiXN ($X = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$).

آلیاژ	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'_0	E_f (eV)	E_c (eV)
LiNaN	5.469	43.7	4.15	-2.72	-4.41
LiKN	6.143	27.4	3.99	-1.78	-3.81
LiRbN	6.370	22.9	3.89	-1.38	-3.57

۳.۲. خواص الکترونیکی

¹⁶ Geometric

خواص الکترونیکی آلیاژهای نیمه هوسلر LiXN برای پیکربندی حالت پایه مورد بررسی قرار گرفته است. ساختارهای باند قطبش اسپینی در کانال های اسپین بالا^{۱۷} و اسپین پایین^{۱۸} همچنین چگالی حالت ها (DOS) همانطور که در شکل ۴ ارائه شد، رسم شده اند. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می شود هر سه آلیاژ نیمه هوسلر (LiRbN و LiKN، LiNaN) ویژگی های نیمه رسانایی را در کانال اسپین بالا بخاطر شکاف باند در EF نشان می دهند اما رفتار فلزی را در کانال اسپین پایین نشان می دهند. قابل تایید است که تمام آلیاژهای LiXN (Rb، K، X = Na)، رفتار فرومغناطیسی نیمه فلزی را در پیکربندی حالت پایه متناظر نشان می دهند. همانطور که در شکل ۴ ارائه می شود کانال اسپین بالا یک شکاف باند مستقیم پیرامون EF در طول نقطه تقارن بالا Γ برای LiNaN دارد در حالی که شکاف های باند غیرمستقیم در طول تقارن Γ -X و تقارن Γ -W به ترتیب برای LiKN و LiRbN وجود دارند. بیشتر مقادیر شکاف باندی در جدول ۳ گزارش شده است. این شکاف های باندی با توجه به EF باعث می شوند که قطبش اسپینی در تراز فرمی^{۱۹} ۱۰۰٪ شود. یافته های مشابه نیز می تواند با استفاده از نمودار های چگالی حالت (DOS) کل تایید شود. وجود تراز فرمی انرژی در شکاف برای کانال اسپین بالا و در باند رسانا برای کانال اسپین پایین تأیید می کند که هر سه آلیاژ، HMF حقیقی در حالت های پایه خود هستند. در شکل ۴ مشاهده می شود که تراز فرمی در نزدیک لبه شکاف باند انرژی در همه موارد موجود است. جفت اسپین (چرخشی) - مدار (SOC)^{۲۰} جهت تایید نتایج از قبل به دست آمده در محاسبات انجام شده است. شکل ۵ ساختارهای باند الکترونیکی را برای آلیاژهای LiXN با برهمکنش و بدون برهمکنش با اسپین - مدار نشان می دهد. همانطور که در شکل ۵ مشاهده می شود رفتار نیمه فلزی حتی پس از در نظر گرفتن جفت اسپین - مدار هنوز دست نخورده باقی می ماند. شکاف های نیمه فلزی (همراه با SOC و بدون SOC) محاسبه شده اند و مقادیر در جدول ۳ نشان داده شده اند. وجود شکاف های نیمه فلزی وسیع تر دلالت می کند به اینکه آلیاژهای LiXN می توانند مقادیر بالای دماهای کوری^{۲۱} متناظر را نیز داشته باشند [۸۳-۸۵].

۳.۳. خواص مغناطیسی

¹⁷ Spin up

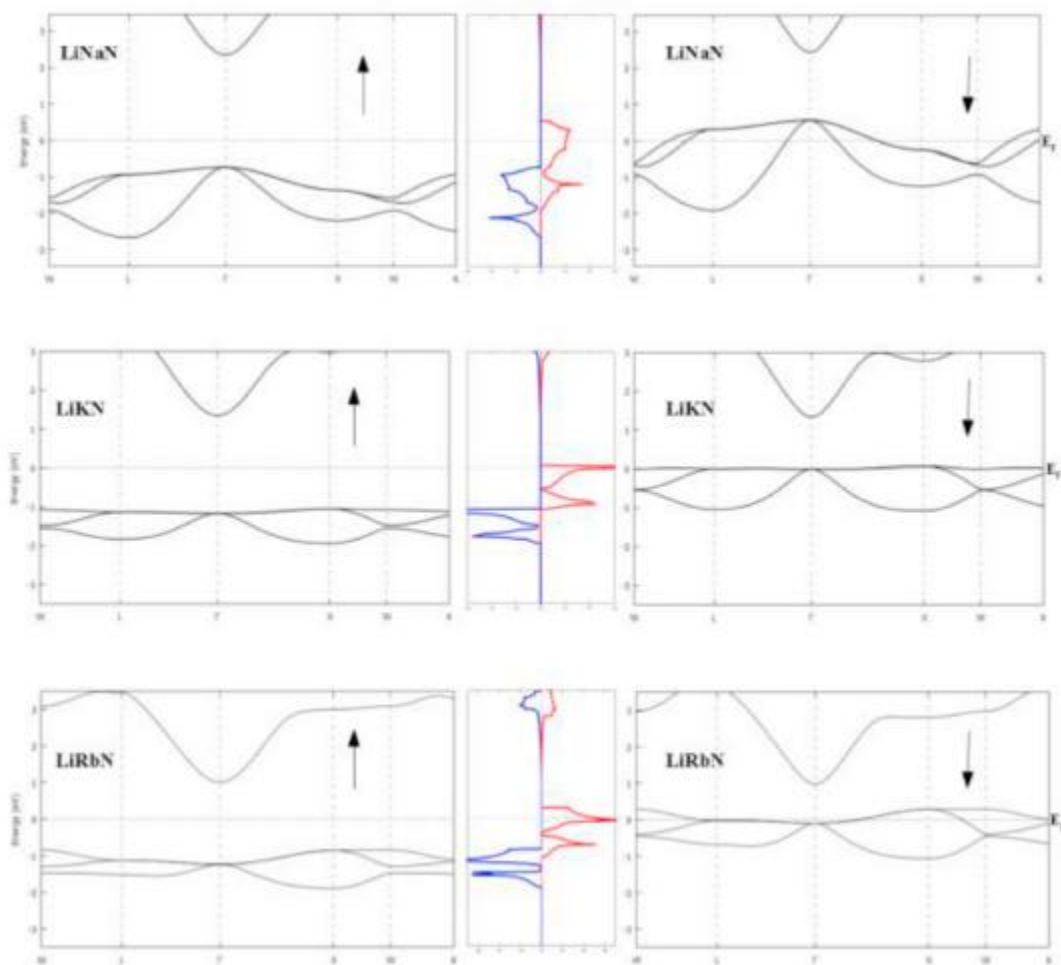
¹⁸ Down spin

¹⁹ Fermi level

²⁰ Spin-orbit coupling

²¹ Curie Temperature

برای فهمیدن منشاء خواص مغناطیسی و نیمه فلزی در آلایزهای LiXN، چگالی جزئی حالت ها (PDOS)^{۲۲} محاسبه شد و در شکل ۶ ارائه شده است.



شکل ۴. ساختارهای باند الکترونیکی و چگالی حالت ها برای LiXN ($X = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) در کانال های اسپین بالا و اسپین پایین متناظر در پیکربندی FM فاز α تعادلی

جدول ۳ شکاف های نواری اکثریت (GMaj) و شکاف های نیمه فلزی (GHM) برای LiXN ($X = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) در پیکربندی FM فاز α در ثابت شبکه تعادلی متناظر.

آلیاژ	GM _{aj} (eV) بدون SOC	GM _{aj} (eV) با SOC	GHM (eV) بدون SOC	GHM (eV) با SOC
LiNaN	3.085	3.082	0.737	0.724
LiKN	2.399	2.397	1.048	0.987
LiRbN	1.850	1.861	0.842	0.863

²² Partial density of states

مشارکت حالت ها می تواند توسط قله های متناظر و مربوط مخصوصاً آ نهایی که به تراز فرمی نزدیک هستند تعیین شود. حالت های s در هر سه آ لیاژ در نزدیکی EF، سهم عمده ای در مغناطیس نشان نمی دهند. حتی اگرچه برخی از قله های متناظر در حالت های s خیلی پایین تر از سطوح فرمی است اما مشارکت آ نها در مغناطیس قابل توجه نیست به دلیل اینکه شکافتگی اسپین^{۲۳} ضعیف تر و دورتر از تراز فرمی است. DOS کل اکثراً توسط حالت های ۲p در N نزدیک تراز فرمی همراه با بعضی از سهم های حالات Li 3p و سهم های خیلی کوچک حالات p از X (X = Na, K, Rb) تشکیل می شود. مشارکت کمی از حالت های Na 3p در مورد LiNaN وجود دارد، در حالی که مشارکت حالت های ۳p و همچنین حالت های ۴p در مورد LiKN و LiRbN وجود دارد. شکافتگی اسپین بزرگتر، درمورد حالت های p از N، Li و X وجود دارد چون که مشارکت آنها در تراز فرمی و نزدیک آن بیشتر است. پس سهم این حالت ها در مغناطیس کل قابل توجه است.

همانطور که در PDOS مشاهده شد می توان درک کرد که قطبش اسپینی حالت های ۲p از N، در آ لیاژهای LiXN، در بیشتر گشتاور مغناطیسی^{۲۴} مشارکت دارد. مقادیر گشتاور مغناطیسی کل (M_{tot}) و گشتاورهای مغناطیسی اتم های منحصر به فرد همراه با جفت اسپین - مدار (SOC) و بدون جفت اسپین - مدار (SOC) در جدول ۴ فهرست شده اند. مقادیر ارائه شده در جدول ۴ پیشنهاد می کنند که برهمکنش های اسپین - مدار هیچ تاثیر قابل توجهی بر روی خواص مغناطیسی کلی آ لیاژها ندارند. گشتاور مغناطیسی کل به مقدار صحیح ۱.۰ μB ، به منظور پیکربندی FM فاز α تعادل در LiXN (X = Na, K, Rb)، محاسبه شده که نیمه فلزی بودن آ لیاژها را تأیید می کند. بر طبق قانون Slater-Pauling rule^۸، ارتباط بین گشتاور مغناطیسی کل به ازای هر واحد فرمول با تعداد الکترون های ظرفیت^{۲۵} موجود به ازای هر واحد فرمول توسط رابطه زیر مرتبط می شود:

$$M_{tot} = |8 - Z_{tot}|$$

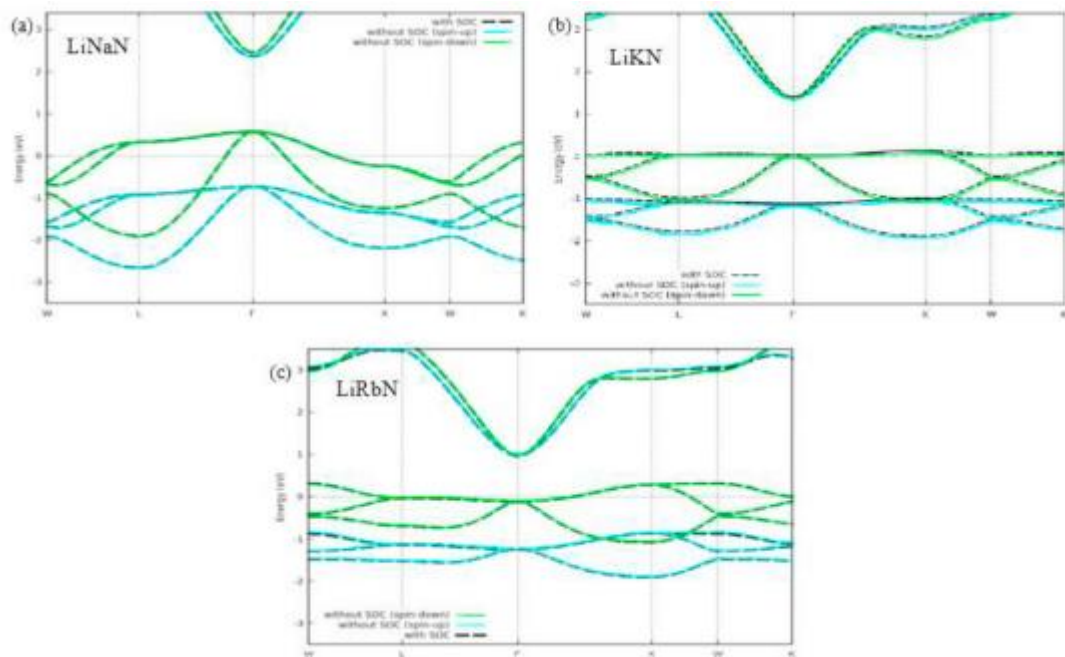
که Z_{tot} تعداد الکترون های ظرفیت به ازای هر واحد فرمول را نشان می دهد.

چون که مقدار Z_{tot} برای هر کدام از آ لیاژهای LiXN، ۷ است و مقادیر M_{tot} متناظر، ۱ μB محاسبه می شود شرط مورد نیاز برای قانون Slater-Pauling رضایت بخش است.

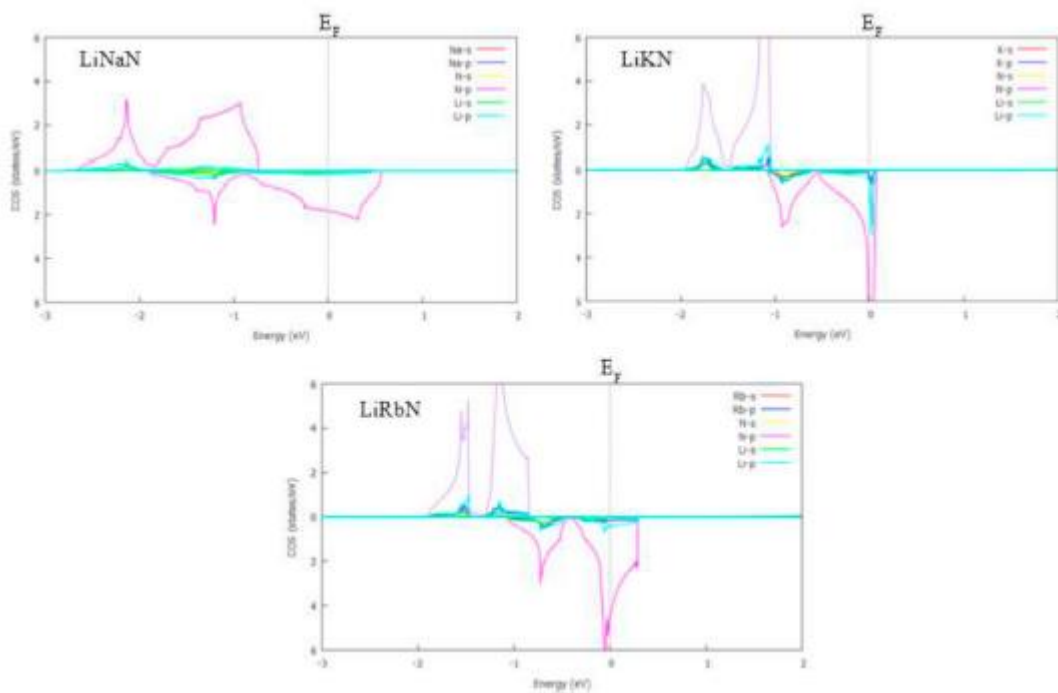
²³ Spin-splitting

²⁴ Magnetic moment

²⁵ Valence electrons



شکل ۵. نمودارهای ساختار باند الکترونیکی برای LiXN ($X = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) با اثر جفت اسپین - مدار (SOC) و بدون اثر جفت اسپین - مدار (SOC).



شکل ۶. چگالی جزئی حالت ها (PDOS) برای LiXN ($X = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) در پیکربندی FM فاز α تعادل.

۳.۴. اثر تغییر در پارامتر شبکه بر روی نیمه فلزی بودن

یکی از مهمترین مشخصاتی که باید مطالعه شود حفظ خاصیت نیمه فلزی با تغییرات در پارامتر شبکه است. در طی تولید دستگاه های اسپینترونیک^{۲۶} و در سایر سطوح نیمه رسانا در طول فرآیند رشد اپیتاکسیال، تنش به دلیل عدم مطابقت شبکه ایجاد می شود. گشتاورهای مغناطیسی کل آلیاژها با توجه به پارامترهای شبکه متناظر رسم شده است و اثر آن بر روی نیمه فلزی بودن مطالعه می شود. برطبق قانون Slater-Pauling ما می توانیم به وضوح مشاهده کنیم که مقدار گشتاور مغناطیسی کل در محدوده ی $1.00 \mu B$ در پارامترهای شبکه ثابت باقی می ماند (شکل ۷). اما همچنانکه ما به افزایش یا کاهش مقادیر پارامتر شبکه با در نظر گرفتن همان ساختار کریستالی ادامه می دهیم، مقادیر گشتاورهای مغناطیسی منحرف می شود.

بر طبق شکل ۷، آلیاژهای LiNaN با قانون Slater-Pauling در محدوده نزدیک به 36.7% و 27.8% در مقایسه با ثابت تعادلی برای ساختار یکسان موافق هستند. به همین ترتیب محدوده^{۲۷} برای LiKN نزدیک به 15.5% و 19.3% و برای LiRbN در حدود 10.7% تا 15.7% در مقایسه با ثابت شبکه تعادلی است. فراتر از محدوده های ذکر شده در بالا، ناپدید شدن نیمه فلزی برای ثابت شبکه ناگهانی نیست. محدوده هایی که در آن ن آلیاژهای LiXN با قانون Slater-Pauling موافق هستند مخصوصاً برای آلیاژ LiNaN به طور قابل توجهی گسترده هستند. ناپدید شدن رفتار HM در LiNaN برای ساختار کریستالی حالت پایه با تغییر در پارامتر شبکه در شکل ۸ نشان داده می شود. ثابت های شبکه تعادل، تقریباً در وسط محدوده های متناظر دور از حد های بالا و پایین قرار می گیرند پس استحکام آلیاژ را تأیید می کنند. آن همچنین نشان می دهد که آلیاژها تحت شرایطی مانند تغییرات فشار و دما پایدار هستند که می توانند رفتار HM را از بین ببرند.

۳.۵. خواص مکانیکی و ترمودینامیکی

ثابت های الاستیک^{۲۸} C_{ij} برای آلیاژهای LiXN جهت تعیین انواع خواص مکانیکی محاسبه شده است. سه ثابت الاستیک مستقل مربوط به ساختار مکعبی (C_{11} ، C_{12} و C_{44}) محاسبه و در جدول ۵ ارائه می شود.

پایداری مکانیکی سه آلیاژ برای سیستم های مکعبی با استفاده از معیارهای پایداری Born مورد بررسی قرار گرفته است:

²⁶ Epitaxial

²⁷ Range

²⁸ Elastic

$$C_{11}-C_{12} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0; C_{44} > 0$$

بر طبق جدول ۵، LiKN و LiRbN معیارهای پایداری را عملی نمی کنند در حالی که LiNaN معیارهای پایداری را عملی می کند بنابراین از نظر مکانیکی پایدار است.

سایر خصوصیات مرتبط برای LiNaN مانند مدول یانگ ^{۲۹} (E)، مدول حجمی (B)، مدول برشی ^{۳۰} (G)، شاخص پوگ ^{۳۱} (B/G)، نسبت پواسون ^{۳۲} (ν) و فشار کوشی ^{۳۳} (C'') محاسبه شده و در جدول ۶ ارائه شده است. فشار کوشی (C'') با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$C'' = (C_{12} - C_{44})$$

می تواند مشاهده شود که مقدار مدول حجمی به دست آمده با استفاده از معادله Birch-Murnaghan و مقدار به دست آمده با استفاده از ثابت های الاستیک، توافق نزدیکی با یکدیگر دارند. تقریب Voigt-Reuss-Hill جهت محاسبه مدول یانگ (E) و مدول برشی (G) آ لیاژها انجام شده است. اطلاعات در مورد شکل پذیری آ لیاژ LiNaN می تواند با استفاده از شاخص Pugh (B/G)، فشار کوشی (C'') و نسبت پواسون (ν) دریافت شود. مقدار محاسبه شده شاخص Pugh بیشتر از مقدار بحرانی ^{۳۴} ۱.۷۵ است که ماهیت شکل پذیری آ لیاژ را تأیید می کند. فشار کوشی محاسبه شده مثبت است که همچنین به این اشاره می کند که LiNaN ماهیت شکل پذیری دارد. در نهایت مطابق قانون Frantsevich، ماهیت شکل پذیری توسط مقادیر نسبت پواسون بیشتر تأیید می شود. تقریب شبه هارمونیک (QHA) ^{۳۵} جهت محاسبه خواص ترمودینامیکی آ لیاژ LiNaN انجام شده است. انرژی داخلی، انرژی آزاد، آنتروپی ^{۳۶} و ظرفیت گرمایی ویژه (CV) ^{۳۷} به عنوان تابعی از دما در فشارهای مختلف رسم شده اند و در شکل ۹ نشان داده شده اند. مقادیر CV محاسبه شده برای LiNaN از قانون T3 برای دماهای خیلی پایین و قانون Dulong-Petit برای دماهای بالاتر پیروی می کنند. با افزایش مقادیر فشار، CV تمایل به کاهش در دمای پایین تر دارد. برخی اطلاعات مهم مانند ظرفیت گرمایی ویژه CV در دمای اتاق (۳۰۰ K)، دمای Debye، انرژی نقطه صفر (E0) و سرعت متوسط صوت برای آ لیاژ LiNaN محاسبه شده و مقادیر در جدول ۷ گزارش می شود.

²⁹ Young's modulus

³⁰ Shear modulus

³¹ Pugh's index

³² Poisson's ratio

³³ Cauchy Pressure

³⁴ Critical value

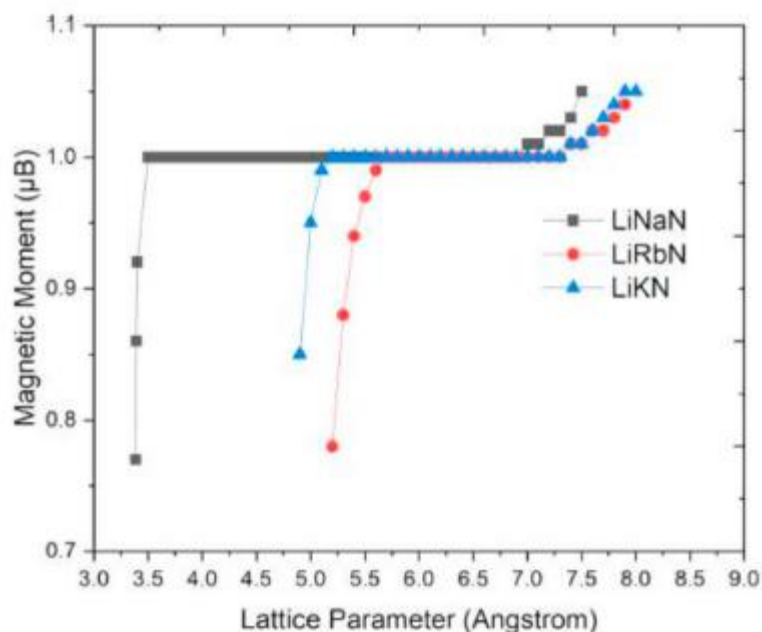
³⁵ Quasi-harmonic

³⁶ Entropy

³⁷ Specific heat capacity

جدول ۴. گشتاور مغناطیسی کل به ازای هر واحد فرمول (M_{tot})، گشتاورهای اتمی برای اتم های (M_{Li}) ، (M_X) و N (M_N) آلیاژهای $LiXN$ ($X = Na, K, Rb$) در پیکربندی FM فاز α تعادل.

آلیاژ	M_{tot} (μB) بدون SOC	M_{tot} (μB) با SOC	M_{Li} (μB) بدون SOC	M_{Li} (μB) با SOC	M_X (μB) بدون SOC	M_X (μB) با SOC	M_N (μB) بدون SOC	M_N (μB) با SOC
LiNaN	۱.۰۰	۱.۰۰	۰.۰۰۵۳	۰.۰۰۵۳	۰.۰۰۵۶	۰.۰۰۵۶	۰.۸۷۳۰	۰.۸۷۲۸
LiKN	۱.۰۰	۱.۰۰	-۰.۰۰۷۱	-۰.۰۰۷۰	۰.۰۱۸۳	۰.۰۱۸۲	۰.۹۲۴۴	۰.۹۲۴۱
LiRbN	۱.۰۰	۱.۰۰	-۰.۰۰۱۴۶	-۰.۰۰۱۴۴	۰.۰۲۷۰	۰.۰۲۷۰	۰.۹۵۳۰	۰.۹۵۲۲

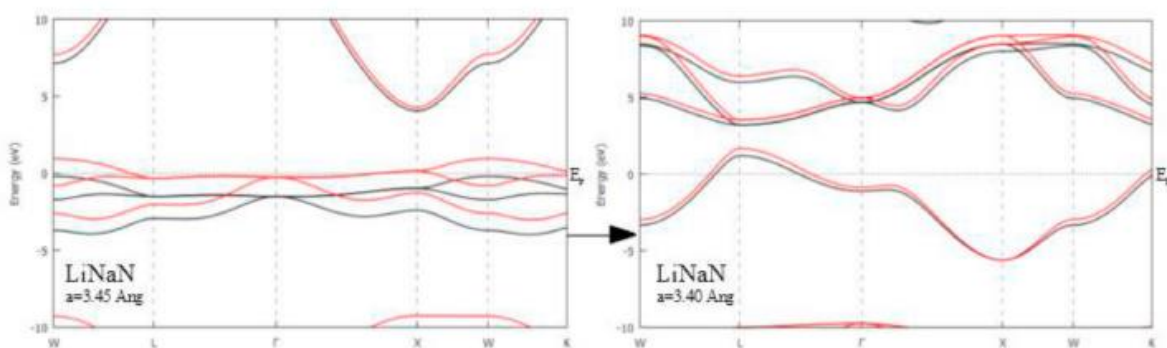


شکل ۷. گشتاور مغناطیسی کل (μB) به ازای هر واحد فرمول به عنوان تابعی از پارامترهای شبکه برای آلیاژهای $LiXN$ ($X = Na, K, Rb$) بیان می شود.

۴. نتیجه گیری

آلیاژهای نیمه هوسلر $LiXN$ ($X = Na, K, Rb$) مطالعه شده و با انجام محاسبات تئوری تابعی چگالی (DFT) با استفاده از تقریب GGA-PBE خواص ساختاری، الکترونیکی، مغناطیسی، ترمودینامیکی و مکانیکی مورد بررسی قرار گرفته است. بر طبق نتایج محاسبه شده، هر سه آلیاژ $LiXN$ در حالات پایه متناظرشان به پیکربندی فرومغناطیسی فاز α متبلور می شوند. نمودارهای ساختار باند الکترونیکی و نمودارهای

چگالی حالت ها ماهیت نیمه فلزی آلیاژها را اثبات می کند. جفت اسپین - مدار (SOC) نیز در محاسبات به کار گرفته شده است و مشاهده شده که برهمکنش های ³⁸ اسپین - مدار به طور قابل توجهی بر رفتار نیمه فلزی آلیاژها تاثیر ندارد. مقادیر محاسبه شده شکاف های نیمه فلزی به ترتیب برای LiNaN، LiKN و LiRbN به صورت ۰.۷۳۷، ۱.۰۴۸ و ۰.۸۴۲ eV است. نیمه فلزی برای هر سه آلیاژی که از قانون Slater-Pauling 8 پیروی می کنند توسط گشتاورهای مغناطیسی کل ($\mu_B/f.u$) بیشتر تأیید می شود. رفتار نیمه فلزی مشاهده شده به دلیل قطبش اسپینی حالت های ۲p از N نزدیک تراز فرمی، به وجود می آید. تأثیر تغییرات در پارامتر شبکه بر خاصیت نیمه فلزی مطالعه شده و فهمیده می شود که رفتار نیمه فلزی LiXN در طیف وسیعی از ثابت های شبکه با در نظر گرفتن ساختار، بدون تغییر می ماند. ثابت های شبکه تعادلی تقریباً در وسط این محدوده ها قرار گرفتند در نتیجه استحکام و پایداری آلیاژها را تأیید می کنند. این نشان می دهد که این آلیاژها می توانند بر روی بسیاری از لایه های نیمه رسانای مختلف رشد یابند. ثابت های الاستیک تعیین شده و مشاهده می شود که LiKN و LiRbN معیارهای پایداری Born را برای سیستم های مکعبی به کار نمی برند در حالی که LiNaN معیارهای پایداری را به کار می برد. این اشاره می کند به این که اگرچه LiKN و LiRbN از نظر انرژی پایدار هستند اما از نظر مکانیکی ناپایدارند. سایر خواص مکانیکی مرتبط برای LiNaN محاسبه شده است و مشخص شده که ماهیت شکل پذیری دارد. به علاوه، انواع خواص ترمودینامیکی برای آلیاژ LiNaN با استفاده از تقریب شبه هارمونیک (QHA) ارزیابی شده و اثر فشار نیز مطالعه شده است. انرژی تشکیل محاسبه شده برای آلیاژ LiNaN منفی است که پایداری شیمیایی آلیاژ و احتمال سنتز آلیاژ به صورت آزمایشی را نشان می دهد. همچنین که LiNaN تمام خواص مناسب را نشان می دهد می تواند به عنوان یک ماده جالب در نظر گرفته شود که توانایی استفاده در برنامه ها و دستگاه های اسپینترونیک را دارد.



شکل ۸. ناپدید شدن^{۳۹} رفتار نیمه فلزی در LiNaN با تغییر در پارامتر شبکه از ۳.۴۵ Å به ۳.۴۰ Å. (منحنی های سیاه حالت های اسپین- بالا و منحنی های قرمز حالت های اسپین-پایین را نشان می دهند). (برای تفسیر منابع رنگ این شکل، خواننده به نسخه Web این مقاله مراجعه کند).

جدول ۵. ثابت های الاستیک C11, C12 و C44 (بر اساس GPa) برای آلیاژهای LiXN (X = Na, K, Rb).

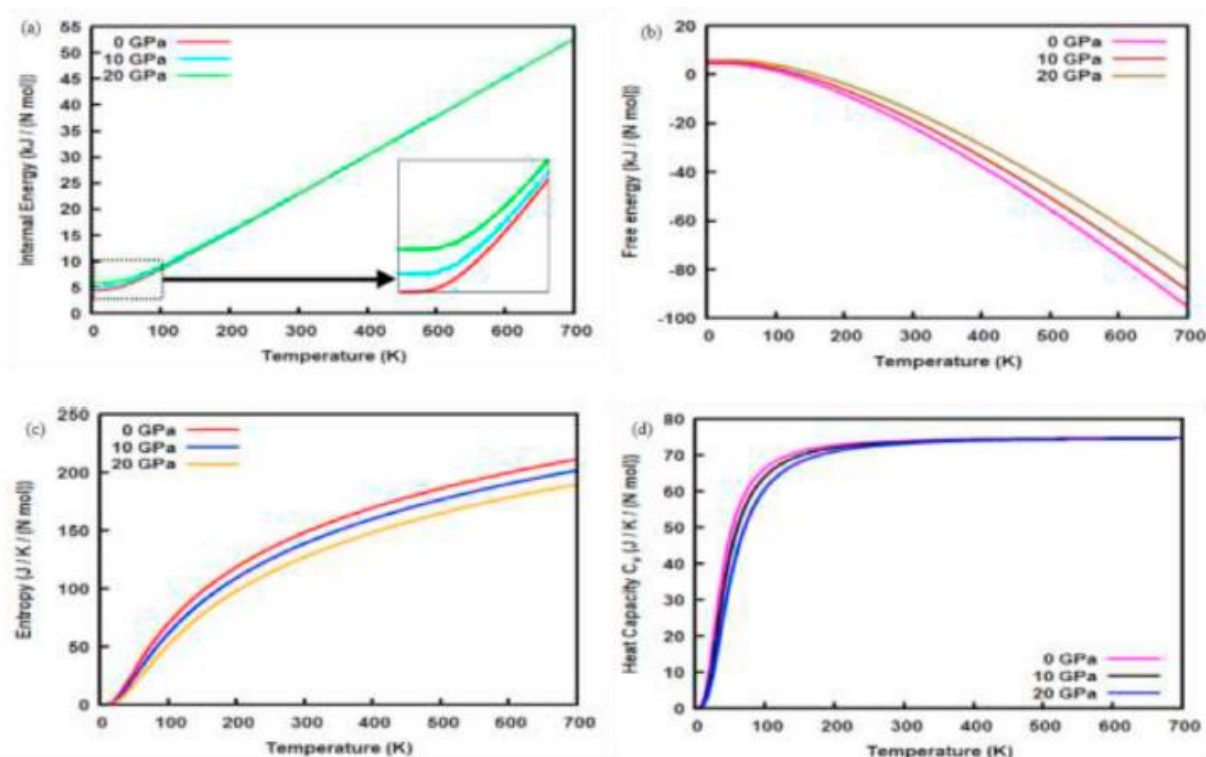
آلیاژ	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄
LiNaN	80.91	25.87	2.18
LiKN	48.82	17.11	-128.27
LiRbN	44.43	11.98	-82.77

جدول ۶. مدول یانگ (E)، مدول حجمی (B)، مدول برشی (G)، نسبت پوگ (B/G)، نسبت پواسون (ν) و فشار کوشی (C'') برای آلیاژ LiNaN.

آلیاژ	E (GPa)	B (GPa)	G (GPa)	B/G	ν	C'' (GPa)
LiNaN	21.95	44.22	7.89	5.60	0.39	23.69

جدول ۷. ظرفیت گرمایی ویژه CV در دمای اتاق (۳۰۰ K)، دمای (θ_D) Debye، انرژی نقطه صفر (E₀) و سرعت متوسط صوت (v_{avg}) برای آلیاژ LiNaN.

آلیاژ	C _V در ۳۰۰ K (J/Kmol)	θ _D (K)	E ₀ (kJ/Nmol)	v _{avg} (m/s)
LiNaN	72.58	243.43	6.83	1949.29



شکل ۹. خواص ترمودینامیکی محاسبه شده برای آلیاژ LiNaN (a) انرژی داخلی، (b) انرژی آزاد، (c) آنتروپی، (d) ظرفیت گرمایی (CV) به عنوان تابعی از دما (T) در مقادیر متفاوت فشار.

بیانیه همکاری نویسندگان

هر دو نویسنده به نام های Adesh Rohan Mishra و Snehanshu Pal به طور فعال در مفهوم سازی، مدیریت داده ها، آنالیز رسمی، تحقیق، متودولوژی (روش شناسی) ^{۴۰}، منابع، تایید اعتبار و آماده سازی نسخه شرکت کرده اند.

اعلامیه منافع رقابت

نویسندگان اظهار می کنند که هیچ منافع مالی رقابت یا روابط شخصی شناخته شده ندارند که به نظر می رسد می تواند بر کار گزارش شده در این مقاله تأثیر بگذارد.