

## تثبیت و افزایش گشتاور مغناطیسی نیمه فلزات: نقش Li در نیمه هوسلر LiMnZ (Si, P, Z=N)

ما به طور سیستماتیک ترکیبات نیمه هوسلر  $\beta$ -LiMnZ (Si و P, Z = N) را به دلیل شباهت های آنها به نیمه فلزات ناپایدار روی (زینک) مخلوط شده<sup>۱</sup>، از نظر خواص الکترونیکی، مغناطیسی و پایداری آنها در ثابت های شبکه بهینه شده و ثابت های شبکه کرنش شده<sup>۲</sup> مورد بررسی قرار دادیم که خواص نیمه فلزی نشان می دهند. ما همچنین سایر مراحل ساختار نیمه هوسلر (فاز  $\alpha$  و  $\gamma$ ) را گزارش می کنیم اما احتمالاً رشد نکنند. انتظار داشتیم که گشتاورهای مغناطیسی این ترکیبات مبتنی بر Li (لیتیوم) پایدار، زمانی که  $Z = \text{Si}$  است به اندازه  $4 \mu\text{B}$  در هر واحد سلول باشد و زمانی که  $Z = \text{N}$  و P است  $5 \mu\text{B}$  در هر واحد سلول باشد. به هر حال، زمانی که Z یک پنیکتوژن<sup>۳</sup> است پیکربندی اسپین ضد فرومغناطیسی، از نظر انرژی محبوب است.  $\beta$ -LiMnSi در یک ثابت شبکه  $14^\circ$  درصد بزرگتر از ثابت شبکه تعادلی آن است که به دلیل گشتاور مغناطیسی بیشتر، شکاف بزرگ و پایداری ارتعاش یک نیمه فلز امیدوارکننده است. قانون Slater-Pauling اصلاح شده برای این ترکیبات تعیین می شود. در نهایت ما یک روش محتمل را بررسی کردیم تا نیمه فلزی  $\text{Li}_x\text{MnZ}$  را در حالت تعادل توسط تنظیم کردن X توسعه دهیم اما این نوع آلیاژسازی<sup>۴</sup> تغییرات ساختاری محلی را نشان می دهد که مانع از نیمه فلزی بودن می شود.

### III. نتایج و بحث

#### A. خواص پیوند LiMnZ

ما ابتدا ثابت های شبکه تعادلی سه ترکیب را در سه مرحله (فاز  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$ ) با استفاده از سلول واحد اولیه تعیین کردیم. نتایج در جدول II خلاصه می شود. ثابت های شبکه با شعاع کووالانسی Z همبستگی دارند ( $0.71^\circ$ ،  $1.09^\circ$  و  $1.14^\circ$  به ترتیب برای N، P و Si). فاز  $\beta$  همواره مرحله ای با کمترین انرژی است چون که Z الکترونگاتیوترین عنصر و یک nn برای Mn (منگنز) و لیتیوم است. در شکل ۱ چگالی حالات (DOS) را برای  $\alpha$ - و  $\beta$ -LiMnSi توسط DOS جزئی به اصطلاح  $d_{z^2}$  و  $d_{x^2-y^2}$  به صورت دوبرابر دژنره و حالات  $d_{zx}$  و  $d_{yz}$ ،  $d_{xy}$   $t_{2g}$  به صورت سه برابر دژنره نشان می دهیم. در اینجا انتخاب می کنیم تا خواص پیوند

<sup>1</sup> Zinc-blende

<sup>2</sup> Strained lattice constants

<sup>3</sup> Pnictogen

<sup>4</sup> Alloying

LiMnSi را بحث کنیم چون که هنگامی  $Z = N$  یا  $P$  است ویژگی‌های پیوند کلی در ثابت شبکه تعادلی به طور قابل توجهی تغییر نمی کنند. DOS های فاز  $\beta$  و  $\gamma$  خیلی مشابه هستند: هر دو، Mn و Si را به عنوان nn دارند و موقعیت اتم Li به شدت DOS را تغییر نمی دهد بنابراین فاز  $\gamma$  وارد مطالعه نمی شود. فازهای  $\beta$  و  $\gamma$  شکاف باندینگ-آنتی باندینگ (پیوند-ضد پیوند)<sup>۵</sup> بزرگی را تشکیل می دهند که به دلیل همپوشانی حالات  $t_{2g}$  در Mn و  $Si\ sp^3$  در محیط چهار ضلعی است. فاز  $\alpha$  به طور قابل توجهی متفاوت از فازهای  $\beta$  و  $\gamma$  است و شکاف باندینگ-آنتی باندینگ بزرگی تشکیل می نمی دهد چون که Mn و Si همسایه های دوم در یک محیط مکعبی هستند.

## B. نقش Li در LiMnZ

ما استدلال کرده ایم که Li به آسانی الکترون ظرفیتش را به نزدیکترین همسایه اش می دهد. به منظور اثبات این استدلال،  $\beta$ -LiMnSi را با MnSi در ساختار ZB مقایسه می کنیم. پیش‌بینی می‌شود که دومی HM باشد که در آن حالات پیوندی، ضد پیوندی و غیرپیوندی به آسانی شناخته می‌شوند. در شکل ۲ حالات را در اطراف EF در  $\Gamma$  دو کانال اسپین برای  $\beta$ -LiMnSi و MnSi در همان ثابت شبکه  $5.778\text{ A}^\circ$  مقایسه می کنیم و اندازه شکاف باندینگ-آنتی باندینگ را نشان می دهیم (تفاوت انرژی بین بالای باند ظرفیت<sup>۶</sup> و پایین باند رسانا در کانال اسپین اقلیت<sup>۷</sup> در نقطه  $\Gamma$ ). اثرات اولیه Li شامل (۱) افزایش عرض حالات اشغال شده و (۲) ارتقاء حالت s آن به حالات p و مشارکت در حالات d-p مخلوط، است. اثر دوم نشان می دهد که Li الکترونش را آزاد می کند. این استدلال که Li الکترونش را آزاد می کند همچنین در تفاوت بار<sup>۸</sup>-چگالی و  $\beta$ -LiMnSi منهای MnP منعکس می شود که در شکل ۳ نشان داده شده. این نمودار نشان می‌دهد که الکترون Li بار خود را به Mn [برچسب i] و Si [برچسب ii] دور از Li، دوباره توزیع می‌کند و باعث می‌شود که پیوند هیبرید شده d-p بین Mn و Si ضعیف شود در نتیجه بار پیوند را از Si به سمت Mn انتقال می دهد [برچسب iii]. پنکتیدها<sup>۹</sup> در فاز  $\beta$ ، عدد صحیح گشتاورهای مغناطیسی ندارند و شکافی در هیچ کدام از کانال اسپین نزدیک به EF نشان نمی‌دهند. بر طبق معیارهای ما، آنها HMs نیستند. الکترون Li به طور کامل به Mn منتقل نمی شود به دلیل اینکه پنیکتوژن<sup>۱۰</sup> بسیار الکترون‌گاتیو، وجود دارد. به جای آن الکترون

<sup>5</sup> Bonding-antibonding gap

<sup>6</sup> Valence band

<sup>7</sup> Minority spin channel

<sup>8</sup> Charge

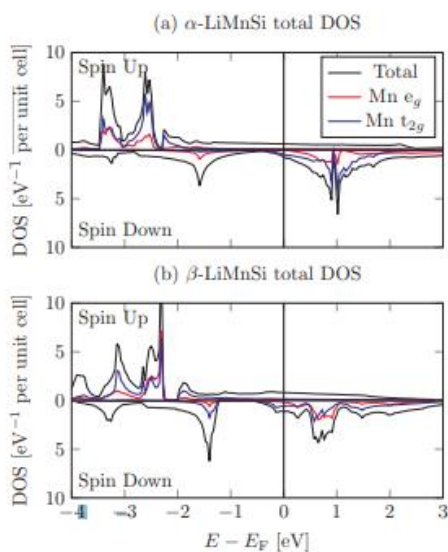
<sup>9</sup> Pnictides

<sup>10</sup> Pnictogen

Li باعث کاهش در قدرت هیبریداسیون d-p<sup>۱۱</sup> بین پنیکتوژن و Mn در محیط چهار ضلعی می شود. شکاف باندینگ-آنتی باندینگ با کاهش هیبریداسیون، منقبض (کوچک)<sup>۱۲</sup> می شود و در پایین باند رسانا در کانال اسپین اقلیت  $\beta$ -LiMnZ، اشغال می شود.

**جدول II.** ثابت های شبکه تعادل، انرژی های کل و گشتاورهای مغناطیسی برای هر سه آلیاژ نیمه هوسلر لیتیم دار.

ترکیب	ثابت شبکه ( $A^\circ$ )	انرژی کل نسبت به $\beta$ (eV)	گشتاور مغناطیسی ( $\mu_B/\text{Mn}$ )
$\alpha$ -LiMnN	۴.۹۶۱	۲.۳۷۹	۴.۶۷۵
$\beta$ -LiMnN	۴.۹۱۲	۰.۰۰۰	۳.۹۲۵
$\gamma$ -LiMnN	۵.۱۳۹	۱.۹۹۲	۴.۸۰۵
$\alpha$ -LiMnP	۵.۶۰۰	۱.۲۱۸	۴.۳۹۱
$\beta$ -LiMnP	۵.۷۱۷	۰.۰۰۰	۴.۰۹۰
$\gamma$ -LiMnP	۵.۷۱۵	۰.۶۶۱	۳.۹۸۷
$\alpha$ -LiMnSi	۵.۶۲۹	۰.۷۲۱	۳.۷۵۰
$\beta$ -LiMnSi	۵.۷۷۸	۰.۰۰۰	۳.۳۱۴
$\gamma$ -LiMnSi	۵.۷۸۸	۰.۳۹۵	۳.۳۰۱



[ DOS = DOS [eV<sup>-1</sup> per unit cell] - eV] ۱ به ازای هر واحد سلول]

<sup>11</sup> d-p hybridization

<sup>12</sup> Shrink

$$\alpha\text{-LiMnSi (a) DOS} = \alpha\text{-LiMnSi total DOS} \quad (a)$$

$$\beta\text{-LiMnSi (b) DOS} = \beta\text{-LiMnSi total DOS} \quad (b)$$

شکل ۱. (رنگ آنلاین) چگالی حالات (DOS) کل در قطبش اسپینی برای LiMnSi در فازهای  $\alpha$  (a) و  $\beta$  (b) در ثابت‌های شبکه تعادلی مربوط به خود. Mn eg و t<sub>2g</sub> در DOS جزئی به ترتیب با خطوط قرمز و آبی نشان داده می شوند.