

## ویژگی نیمه‌فلزی، رفتار اپتیکی و پایداری ترمودینامیکی سطوح فیلم [۰۰۱]

آلیاژهای نیمه‌هویسلری  $XVSi(X=Co, Rh)$ 

آرش بوچانی\*، ملیحه امیری

گروه فیزیک، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران

دریافت: ۱۳۹۹/۹/۱۶ پذیرش: ۱۴۰۳/۸/۲۷

## چکیده

بر مبنای نظریه‌ی تابعی چگالی و تقریب GGA، با اعمال پتانسیل بهبود یافته TB-mbJ خواص ساختاری، الکترونی، اپتیکی و پایداری ترمودینامیکی ترکیب‌های نیمه‌هویسلری  $XVSi(X=Co, Rh)$  و فیلم‌های [۰۰۱] آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. این دو ترکیب هویسلری با بروز رفتار نیمه رسانایی غیرمغناطیسی در ساختار مکعبی نوع-MgAgAs با گروه فضایی F4-3m پایدار می‌باشند. به واسطه‌ی دریافت پاسخ‌های خوب قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک برای  $RhVSi$  و  $CoVSi$  در محدوده‌ی طیف مرئی و پایین بودن تابع اتلاف الکترونی، این دو هویسلر برای کاربردهای اپتیکی در این محدوده‌ی انرژی مناسب خواهند بود. بررسی نمودار پایداری فازی فیلم‌های [۰۰۱] این ترکیب‌ها نشان داد که هر ۶ پایانش ممکن به لحاظ ترمودینامیکی پایدار خواهند بود. ساختار الکترونی این فیلم‌ها نشان دهنده‌ی ظهور رفتار نیمه فلزی مغناطیسی فقط برای دو پایانش  $V-Si:CoVSi$  [۰۰۱] و  $V-Si:RhVSi$  [۰۰۱] می‌باشند. پاسخ‌های تابع دی‌الکتریک و نیز طیف جذب این دو پایانش شبیه به حالت بالکی است اما با شدت کمتر، در حالیکه اتلاف الکترون در این دو فیلم نسبت به بالک افزایش یافته است.

**کلمات کلیدی:** نظریه تابعی چگالی، ترکیبات هویسلر، فیلم لایه نازک، پایداری ترمودینامیکی، تابع دی‌الکتریک، نمودار فازی،

خواص الکترونی،  $XVSi(X=Co, Rh)$ .

## ۱. مقدمه

با کشف مواد نیمه‌فلزی پنجره جدیدی به دنیای الکترونیک و اسپینترونیک گشوده شد. این مواد تحت تاثیر میدان خارجی رفتارهای متفاوتی را از خود نشان می‌دهند، بطوریکه در یک راستای اسپینی فلز و در راستای اسپینی دیگر با دریافت یک گاف نواری در سطح فرمی، نیمه‌رسانا هستند. نکته‌ی قابل توجه آن است که این رفتار نیمه‌فلزی تحت تاثیر عوامل بیرونی همچون فشار، دما، نقص‌های شبکه و یا افزودن ناخالصی‌ها براحتی می‌تواند از بین رفته و یا تغییر کند، لذا دستیابی به نیمه‌فلزاتی با گاف نواری مطلوب برای کاربردهای اسپینترونیکی بسیار حائز اهمیت می‌باشد [۱].

یک رده بسیار مهم از این مواد، خانواده‌ی هویسلرها هستند که شامل دو گروه نیمه-هویسلر و تمام-هویسلر می‌شوند. این دسته از مواد به واسطه‌ی داشتن رفتار نیمه‌فلزی و مغناطیسی قوی توجهات بسیاری را در دهه‌های اخیر به خود جلب نموده‌اند. [۲-۴] در این بین، ترکیب‌های نیمه هویسلر یا آلیاژهای سه‌تایی هویسلر (XYZ) با ویژگی‌های جالب ترموالکتریکی<sup>۱</sup> [۵-۷]، اسپینترونیکی [۸ و ۹]، ابررسانایی<sup>۲</sup> [۱۰ و ۱۱]، سنتز ارزان قیمت و پایداری گرمایی مطلوب [۱۲-۱۴] در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. امروزه یکی از موارد کاربرد این ترکیبات، ساخت و رشد فیلم‌های لایه نازک<sup>۳</sup> آن‌ها است [۱۵ و ۱۶]، همچنین در سال‌های اخیر تعداد زیادی از ترکیبات نیمه-هویسلر پیش بینی شده‌اند که رفتارهای نیمه‌فلزی و نیمه‌رسانایی داشته و پایداری مکانیکی و ترمودینامیکی را از خود نشان داده‌اند.

از این بین، در این تحقیق آلیاژهای سه‌تایی متشکل از اتم‌های Co، V، Rh و Si پیش‌بینی شده‌ی قبلی بواسطه‌ی داشتن ویژگی‌های جالب فیزیکی مورد توجه ما قرار گرفته‌اند. پیش‌بینی‌های صورت گرفته توسط Jianhua. Ma و همکارانش [۱۷] و یا فنگی شی و گروهش [۱۸]، پایداری گروهی از نیمه-هویسلرها از جمله ترکیب‌های CoVSi و RhVSi از طریق محاسبه‌ی انرژی‌های تشکیل بلوری<sup>۴</sup> و فاصله از فاز پایدار<sup>۵</sup> در پایگاه داده‌های کوانتومی مواد<sup>۶</sup> (OQMD) نشان دهنده‌ی آن است که آلیاژهای هویسلر سه‌تایی XYZ شامل اتم‌های X= Ni, Co, Rh, Y= Ti, V, Z= P, As, Sb, Si و نیمه‌رساناهایی با تعداد ۱۸ الکترون والانس و گاف‌های نواری در گستره‌ی ۰/۱ تا ۱/۳۹۹ الکترون‌ولت می‌باشند که در شرایط مناسب سنتز، به طور آزمایشگاهی قابل دستیابی خواهند بود. بطور ویژه‌تر، چیبانی<sup>۷</sup> و تیمش [۱۹] با بکارگیری دو تقریب (GGA-PBE) و (TB-mBJ)، پایداری‌های ساختاری و الاستیکی و نیز رفتار الکترونیکی و ترموالکتریکی دو ترکیب نیمه‌هویسلر CoVX (X= Ge, Si) را بطور مفصل بررسی نموده‌اند. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که این آلیاژهای هویسلری از منظر مکانیکی پایدار بوده و دارای ماهیتی شکل-پذیر<sup>۸</sup> هستند. محاسبات ساختار الکترونی بیانگر رفتار نیمه‌رسانایی با گاف‌های نواری غیرمستقیم حدود ۰/۸۸ و ۰/۷۰ الکترون‌ولت بترتیب برای CoVGe و CoVSi در دمای اتاق می‌باشد. همچنین مقادیر ZT بالای محاسبه شده برای CoVSi و CoVGe بیانگر عملکرد ترموالکتریکی خوب این دو هویسلر است.

زمانی که تعداد الکترون‌های ظرفیت ماده‌ای برابر با ۱۸ باشد، گاف انرژی در هر دو راستای اسپینی به علت هیبریداسیون قوی اربیتال‌های d مشاهده می‌شود. لذا رفتار نیمه‌رسانایی در این مواد علی‌رغم وجود فلزات واسطه‌ی دارای لایه‌ی d نیمه‌پر همچنان باقی می‌ماند. بنابراین این دسته از مواد پتانسیل بلقوهای برای کاربردهای نیمه-رساناهای ترموالکتریکی [۲۰-۲۴]، مواد اپتوالکترونیک [۲۵]، سلولهای خورشیدی [۲۶] و عایق‌های توپولوژیکی [۲۷] به‌شمار می‌روند. باتوجه به مطالب عنوان شده، ترغیب شدیم تا رفتار الکترونی، ویژگی‌های ساختاری و پایداری

1. Thermoelectric

2. Superconductivity

3. Thin films

4. Formation energy

5. convex hull stable phase

6. Open Quantum Material Database

7. Chibani

8. ductile

ترمودینامیکی نیمه‌رساناهای  $XVSi(X=Co,Rh)$  و نیز اثرات سطح در فیلم لایه نازک بر رفتارهای الکترونی و اپتیکی آن‌ها را در چارچوب محاسبات نظریه‌ی تابعی چگالی مورد بررسی قرار دهیم.

## ۲. روش محاسباتی

خواص ساختاری و الکترونی ترکیب‌های  $XVSi(X=Co,Rh)$  در حالت بالکی ونیز فیلم‌های لایه نازک [۰۰۱] آن‌ها با استفاده از روش پتانسیل کامل امواج تخت بهبودیافته خطی (FP-LAPW) در چارچوب نظریه تابعی چگالی [۲۸ و ۲۹] و اعمال تقریب گرادیان تعمیم‌یافته (GGA) و پتانسیل بهبود یافته‌ی (TB-mBJ) [۳۰] در محیط Wien2K محاسبه شد [۳۱]. مقادیر  $R_{mt}K_{max}=8$ ، مش‌بندی  $17 \times 17 \times 17$  و  $7 \times 7 \times 1$  نقطه‌ی  $k$  طبق طرح مانخورست<sup>۱</sup> [۳۲] بترتیب برای بالک و فیلم‌های [001] در نظر گرفته شد. شعاع کرات مافین-تین را  $2/15$  a.u. برای اتم‌های Co، V و Si و  $2/00$  a.u. برای Rh انتخاب نمودیم. محاسبات خود سازگار برای رسیدن به همگرایی مطلوب تا زمانی که انحراف انرژی به کمتر از  $10^{-4}$  الکترون‌ولت بر اتم برسد ادامه پیدا خواهد کرد. همچنین نیروهای اعمالی بر هر اتم در این فیلم‌ها تا حدود  $0/1$  (ریدبرگ بر واحد اتمی) بهینه و مقدار  $30$  بوهر خلاء در دو انتهای فیلم در نظر گرفته شده است.

## ۳. بحث و نتایج

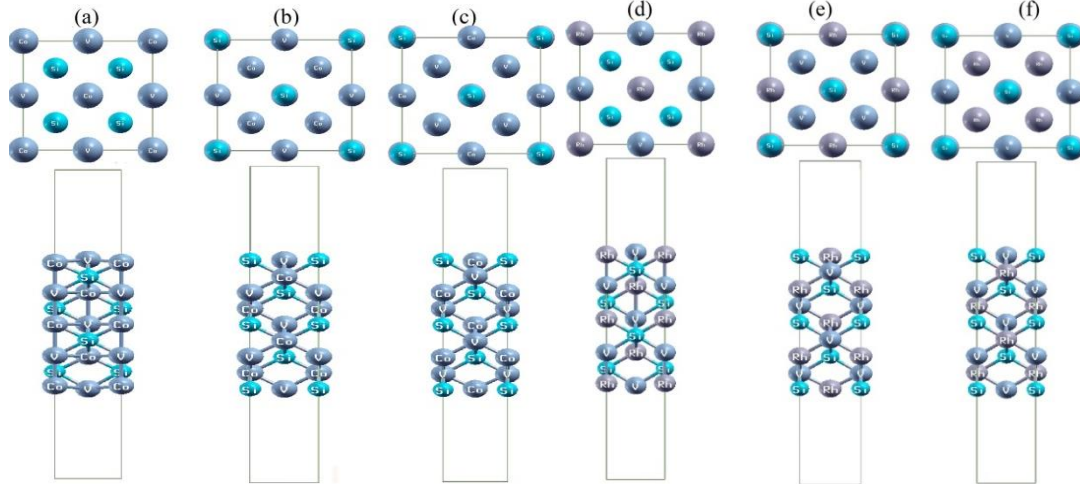
### ۳-۱. خواص ساختاری

نتایج بررسی پایداری ترکیب‌های  $RhVSi$  و  $CoVSi$  در فاز نیمه-هویسلر از طریق رسم منحنی انرژی-حجم آن‌ها با استفاده از معادله حالت مورناگون [۳۳] نشان داد که این دو ترکیب در ساختار مکعبی مرکزسطحی از نوع  $MgAgAs$ - با گروه فضایی  $F4-3m$  متبلور می‌شوند. در این ساختار اتم‌های  $Si$  و  $V.Co(Rh)$  در مکان‌های وایکوف:<sup>۲</sup>  $4c(0,25,0,25,0,25)$ ،  $4b(0,5,0,5,0,5)$  و  $4a(0,0,0,0,0,0)$  واقع شده‌اند (طبق شکل‌های ۱-a و ۱-b). برای هر کدام از ترکیب‌های  $CoVSi$  و  $RhVSi$  بر اساس چینش اتمی، سه فیلم لایه‌نازک با پایانش‌های متفاوت:  $V-Si$  و  $Co-Si$ ،  $Co-Si$  و  $V-Si$  و بطور مشابه:  $Rh-Si$ ،  $Rh-V$  و  $V-Si$  خواهیم داشت که در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. منحنی‌های انرژی-حجم این فیلم‌ها (شکل‌های ۲-a تا ۲-h) نشان دادند که همه‌ی این ۶ فیلم نقطه‌ی کمینه که معرف حالت پایه است را دارند. بنابراین، هم ساختارهای بالک این ترکیب‌ها و هم فیلم‌های آن‌ها به لحاظ مکانیکی پایدار خواهند بود. ثوابت شبکه بهینه‌شده (a) و انرژی‌های تشکیل بلوری برای بالک و فیلم‌های [۰۰۱] در جدول‌های ۱ و ۲ ارائه شده‌اند که مقادیر بالکی آن در توافق با مقادیر پیش‌بینی‌شده توسط دیگران می‌باشد [۱۷-۱۹]. همانطور که از

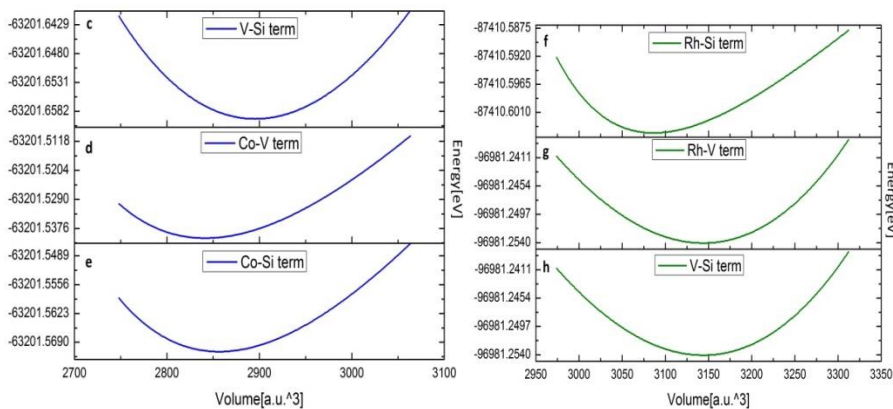
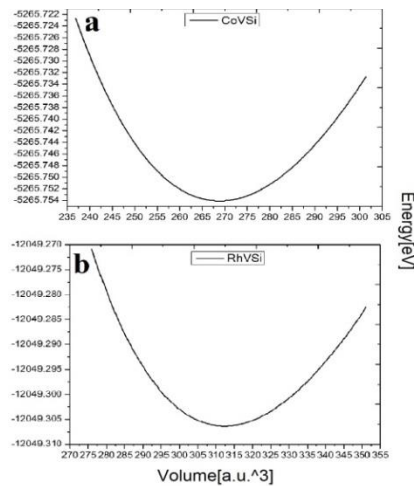
<sup>۱</sup>. Monkhorst-pack

<sup>۲</sup>. Wyckoff

جدول ۱ مشخص است فواصل لایه‌های میانی در تمام فیلم‌ها به مقدار فاصله‌ی لایه‌ها در حالت بالکی بسیار نزدیک است. که این اتفاق ایزاری بسیار مهم در تعیین ضخامت فیلم‌ها می‌باشد. دو ترکیب  $\text{CoVSi}$  و  $\text{RhVSi}$  در حالت بالکی رفتاری غیرمغناطیسی را نشان داده‌اند درحالی که بطور مشابه برای دو پایانش  $\text{V-Si}$  در آن‌ها ممان مغناطیسی با تبعیت از قانون اسلایتر- پائولینگ عددصحیح شده‌است.



شکل ۱. سطوح  $\text{CoVSi}[001]$  با پایانش‌های:  $\text{Co-V}$  (a) ،  $\text{V-Si}$  (b) و  $\text{Co-Si}$  (c) و سطوح  $\text{RhVSi}[001]$  با پایانش‌های:  $\text{Rh-V}$  (a) ،  $\text{Rh-Si}$  (b) و  $\text{V-Si}$  (c)



شکل ۲. منحنی های انرژی-حجم (a) بالک CoVSi و (e-c) پایانش های آن: Co-V, V-Si و Co-Si، (b) بالک RhVSi و (h-f) پایانش های آن: Rh-V, Rh-Si و V-Si.

جدول ۱. ثوابت شبکه بهینه شده (a)، ممان مغناطیسی کل ( $M_{tot}$ )، انرژی تشکیل بلوری ( $E_f$ ) و فاصله بین لایه ها (d)

در ترکیب های CoVSi و RhVSi و فیلم های [۰۰۱] آن ها.

Compound	$a_0$ (Å)	$c/a$ (°A)	$d$ (°A)
RhVSi	۵,۷۰ <sup>a</sup>	۱,۰	۱,۴۲
Rh-Si term	۳,۸۴	۳,۷۵	لایه های میانی: ۱,۵۲ لایه های سطحی: ۱,۲۱
V-Si term	۳,۸۴	۳,۷۵	لایه های میانی: ۱,۵۱ لایه های سطحی: ۱,۳۶
Rh-V term	۳,۸۴	۳,۷۵	لایه های میانی: ۱,۴۷ لایه های سطحی: ۱,۳۰
CoVSi	۵,۴۱ <sup>a</sup>	۱,۰	۱,۴۳
Co-Si term	۳,۸۲	۳,۶۸	لایه های میانی: ۱,۵۱ لایه های سطحی: ۱,۳۴
V-Si term	۳,۸۲	۳,۶۸	لایه های میانی: ۱,۴۹ لایه های سطحی: ۱,۲۸
Co-V term	۳,۸۲	۳,۶۸	لایه های میانی: ۱,۴۸ لایه های سطحی: ۱,۳۵

<sup>a</sup>. نتایج تئوری برگرفته از مرجع [۱۷].

جدول ۲. مقادیر ممان مغناطیسی کل ( $M_{tot}$ ) و انرژی تشکیل بلوری ( $E_f$ ) محاسبه شده برای بالک های CoVSi و RhVSi و فیلم های [۰۰۱] آن ها.

Compound	$E_f$ (eV)	$M_{tot}$ ( $\mu_B$ )
RhVSi	-۰,۳۷۷	۰,۰
Rh-Si term	-۰,۱۸۵	۰,۰
V-Si term	-۰,۱۷۴	۱,۰
Rh-V term	-۰,۱۷۵	۷,۱۵
CoVSi	-۰,۴۱۱	۰,۰
Co-Si term	-۰,۲۲۸	۰,۳۹
V-Si term	-۰,۱۹۹	۱,۰
Co-V term	-۰,۲۰۰	۵,۹۸

### ۲-۳. پایداری ترمودینامیکی

در ادامه، پایداری ساختارهای بالک CoVSi و RhVSi و فیلم های آن ها را با مطالعه نمودار پایداری فازی در چارچوب ترمودینامیک ابتدا به ساکن و شرایط تعادل ترمودینامیکی یعنی دما و فشار صفر مورد بررسی قرار داده ایم. در

این شرایط انرژی آزاد سطحی هر فیلم بر حسب پتانسیل شیمیایی اتم‌های تشکیل دهنده آن از طریق رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود: [۳۴ و ۳۵]

$$\gamma = \frac{1}{\nu A} [ G - \sum_i (N_i \mu_i) ] \quad (1)$$

در این رابطه  $N_i$  و  $\mu_i$  به ترتیب تعداد اتم‌های  $i$  ام موجود در ساختار، پتانسیل شیمیایی اتم  $i$  ام،  $G$  و  $A$  انرژی آزاد گیس و سطح فیلم هستند. برای هر دو ترکیب  $\text{CoVSi}$  و  $\text{RhVSi}$  انرژی گیس بالکی بر حسب پتانسیل‌های شیمیایی اتمی به شکل زیر محاسبه می‌شود.

$$G_{\text{CoVSi}}^{\text{bulk}} = \mu_{\text{Co}} + \mu_{\text{V}} + \mu_{\text{Si}} \quad (2)$$

$$G_{\text{RhVSi}}^{\text{bulk}} = \mu_{\text{Rh}} + \mu_{\text{V}} + \mu_{\text{Si}} \quad (3)$$

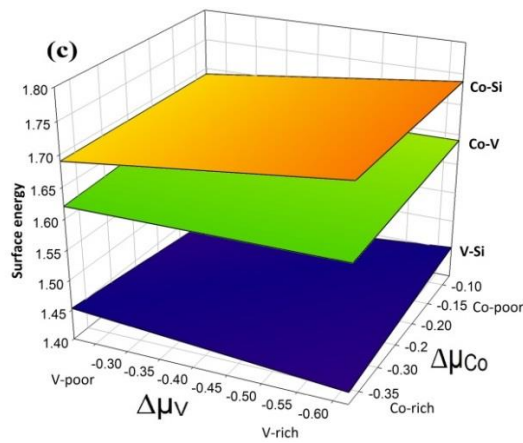
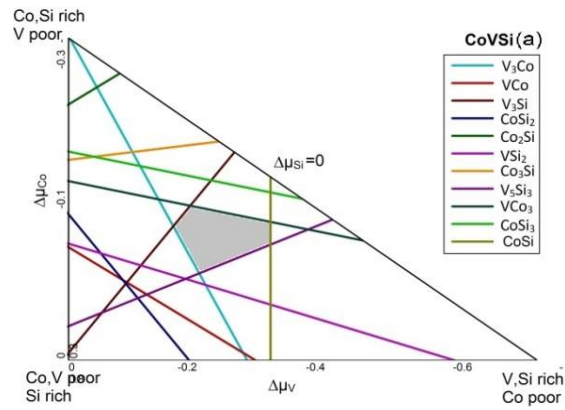
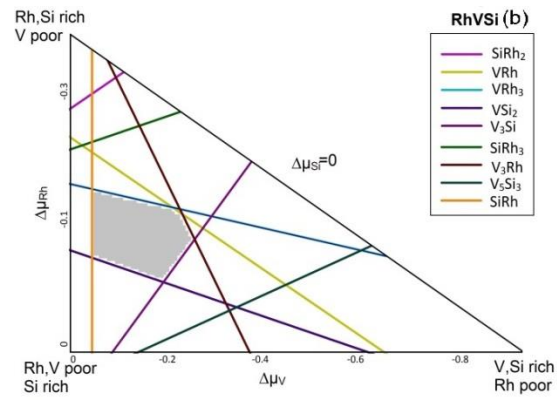
که در آن  $\mu_{\text{Co(Rh)}}$ ،  $\mu_{\text{V}}$  و  $\mu_{\text{Si}}$  به ترتیب مقادیر پتانسیل شیمیایی اتم‌های  $\text{Co(Rh)}$ ،  $\text{V}$  و  $\text{Si}$  در ترکیب  $(\text{CoVSi})$   $\text{RhVSi}$  می‌باشند. برای هر پتانسیل شیمیایی اتمی در این نمودار یک بازه‌ی تغییرات ( $\Delta\mu$ ) بین دو مقدار مینیمم و ماکزیمم در نظر گرفته می‌شود. مثلاً کمینه مقدار پتانسیل شیمیایی اتم  $\text{Rh}$  زمانی رخ می‌دهد که اتم  $\text{Rh}$  ساختار بالکی  $\text{RhVSi}$  را ترک کند و  $\mu_{\text{Rh}}$  بیشینه در شرایطی که این اتم در ساختار بالکی خود متبلور شود به دست می‌آید. برای اتم‌های دیگر نیز این شرایط طبق روابط زیر قابل تعریف است:

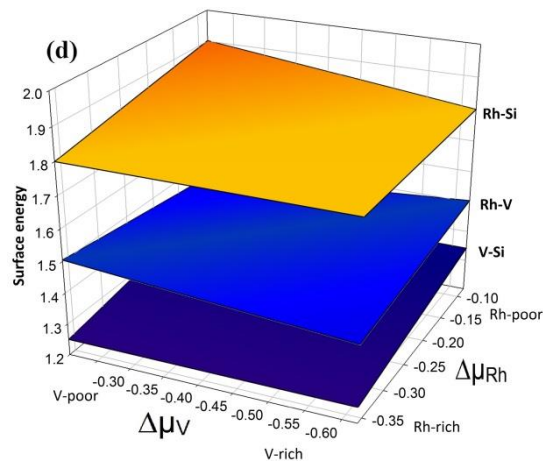
$$G_{\text{CoVSi(RhVSi)}} - G_{\text{VSi}} \leq \Delta\mu_{\text{Co(Rh)}} \leq G_{\text{Co(Rh)}}^{\text{bulk}} \quad (4)$$

$$G_{\text{CoVSi(RhVSi)}} - G_{\text{Co(Rh)Si}} \leq \Delta\mu_{\text{V}} \leq G_{\text{V}}^{\text{bulk}} \quad (5)$$

$$G_{\text{CoVSi(RhVSi)}} - G_{\text{Co(Rh)V}} \leq \Delta\mu_{\text{Si}} \leq G_{\text{Si}}^{\text{bulk}} \quad (6)$$

نکته‌ی مهم آن است که برای برقراری تعادل ترمودینامیکی،  $\Delta\mu$  ها نمی‌توانند مقداری بزرگتر از صفر را داشته باشند بنابراین شرط  $\Delta\mu \leq 0$  را در نظر می‌گیریم [۳۶ و ۳۷]. از نمودارهای شکل ۳-ا و ۳-ب مشاهده می‌شود که هر دوی  $\text{RhVSi}$  و  $\text{CoVSi}$  به لحاظ ترمودینامیکی در فاز نیمه-هویسلر پایدارند که از نواحی هاشور خورده در شکل قابل مشاهده است. همچنین هر ۶ پایانش مورد نظر در ناحیه‌ی مجاز پایداری قرار دارند و لذا از نظر ترمودینامیکی قابل دستیابی هستند. طبق شکل ۳-ج، پایانش  $\text{V-Si}$  چه در نواحی پایین‌تر (یعنی  $\text{Co-poor}$  و  $\text{V-poor}$ ) و چه در نواحی بالاتر (یعنی  $\text{Co-rich}$  و  $\text{V-rich}$ ) از انرژی سطحی کمتری نسبت به دو پایانش  $\text{Co-V}$  و  $\text{Co-Si}$  برخوردار است و لذا پایدارتر از دو پایانش دیگر می‌باشد. به‌طور مشابه در شکل ۳-د مشاهده می‌شود که پایانش  $\text{V-Si}$  با داشتن پایین‌ترین مقدار انرژی آزاد پایدارتر از دو تای دیگر یعنی  $\text{Rh-V}$  و  $\text{Rh-Si}$  خواهد بود. نتایج بدست آمده در توافق با قسمت ساختاری است که پایانش‌های  $\text{Rh-Si}$  و  $\text{Co-Si}$  بالاترین مقدار انرژی سطحی را به خود اختصاص داده‌اند.





شکل ۲. نمودارهای پایداری فازی محاسبه شده: a و b) بالک  $\text{RhVSi}$  و  $\text{CoVSi}$ . ناحیه پایداری در شکل‌ها هاشور خورده است، c و d) انرژی سطحی (بر حسب  $A^2$  ریدبرگ) بر حسب پتانسیل‌های شیمیایی پایانش های  $\mu_{\text{Co(Rh)}}$  و  $\mu_{\text{V}}$  (بر حسب ریدبرگ) برای ۶ پایانش:  $\text{Co-V}$  و  $\text{Co-Si}$ ،  $\text{V-Si}$  و  $\text{CoVSi}[001]$  برای  $\text{Rh-V}$  و  $\text{Rh-Si}$ ،  $\text{RhVSi}[001]$ .

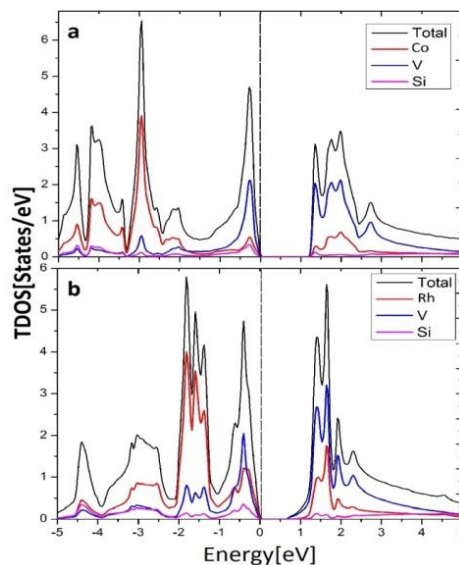
### ۳-۳. خواص الکترونی

منحنی‌های DOS در قسمت‌های a, b شکل ۴، پیدایش رفتار نیمه‌رسانایی را برای دو ترکیب  $\text{CoVSi}$  و  $\text{RhVSi}$  با گاف‌های حدود  $0.79$  الکترون‌ولت و  $0.57$  الکترون‌ولت از تقریب GGA ( $1/2$  الکترون‌ولت و  $0.92$  الکترون‌ولت از TB-mbJ) را نشان می‌دهند. بطور مشابه مشاهده می‌شود که در هر دو ساختار  $\text{RhVSi}$  و  $\text{CoVSi}$  در مجاورت فرمی (از  $-1$  الکترون‌ولت تا صفر) و در ناحیه‌ی رسانش سهم عمده در چگالی حالات مربوط به اتم‌های وانادیوم و پس از آن اتم‌های  $\text{Rh}$  و  $\text{Co}$  می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود که لبه‌های نوار ظرفیت و رسانش (VBM و CBM) در هردوی این ترکیب‌ها از شیب تندی برخوردار هستند که این پارامتری بسیار موثر در بحث انتقال<sup>۱</sup> الکترونی و رفتار ترموالکتریکی مواد می‌باشد. نمودار ساختار نوری این ترکیب‌ها (در شکل ۶-a) منحنی‌های DOS را کاملاً تایید می‌کنند و رفتار نیمه‌رسانایی با گاف غیرمستقیم در راستای  $X-W$  را برای  $X\text{VSi}$  ( $X=\text{Co}, \text{Rh}$ ) نشان می‌دهند. بیشینه نوار ظرفیت در نقطه  $W$  و کمینه نوار رسانش در نقطه  $X$  واقع شده‌اند. مقدار بدست آمده‌ی این گاف‌ها برای  $\text{CoVSi}$  و  $\text{RhVSi}$  نزدیک به مقادیر محاسبه شده‌ی دیگر هستند [۱۷ و ۱۹]. طبق این نمودارها می‌توان گفت که توزیع نوارهای انرژی ظرفیت برای هردو ترکیب تفاوت چندانی ندارند و این ترازها بیشتر ناشی از هیبریداسیون قوی اربیتال‌های  $d$  اتم‌های  $\text{Rh}$ ،  $\text{Co}$  و  $\text{V}$  هستند.

در ادامه منحنی‌های DOS کلی را برای ۶ پایانش ممکن فیلم لایه‌نازک  $\text{CoVSi}[001]$  و  $\text{RhVSi}[001]$  در شکل-های (۵-a تا ۵-f) رسم کرده‌ایم. همانگونه که مشاهده می‌شود فقط ۲ پایانش  $\text{V-Si}$  برای  $\text{CoVSi}[001]$  و

<sup>1</sup>.transport

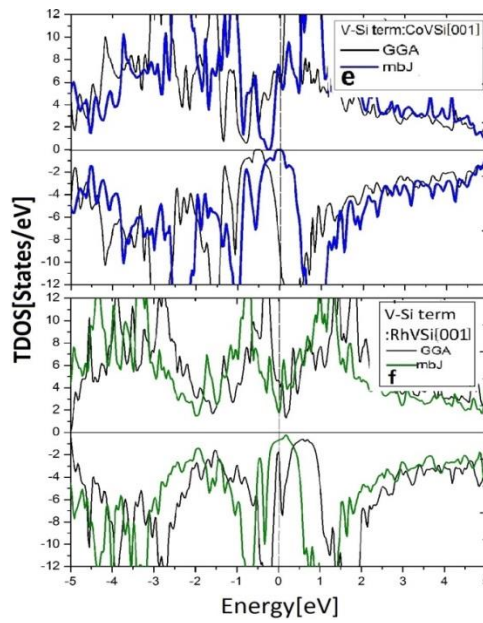
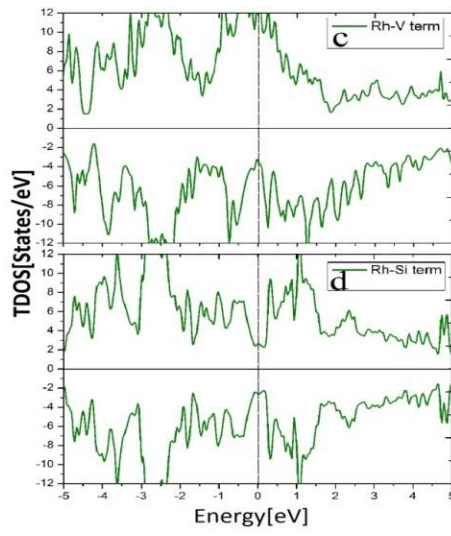
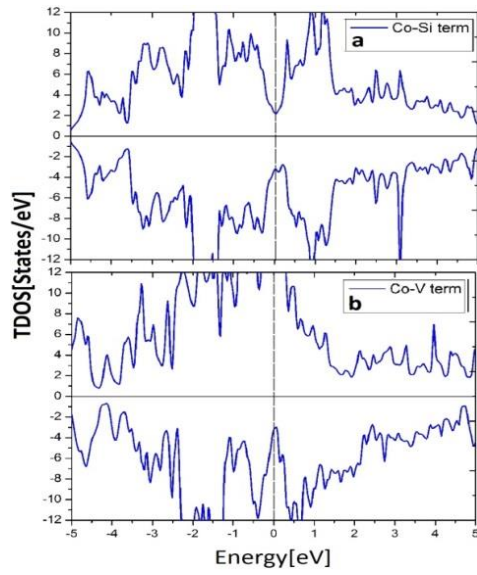
[RhVSi[001] با اعمال پتانسیل TB- mbJ در اسپین اقلیت یک گاف نواری باریک پیدا کرده و رفتار نیمه‌فلزی فرو-مغناطیسی با قطبش اسپینی نزدیک به ۱۰۰٪ در سطح فرمی را از خود نشان داده‌اند. ۴ پایانش باقی مانده یعنی: Co-V، Co-Si، Rh-V و Rh-Si رفتار فلزی قوی در هر دو راستای اسپینی را نشان داده‌اند. چگالی حالات جزئی پایانش‌های V-Si بطور مشترک در شکل (g-۵ و h) مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در محدوده‌ی فرمی، سهم عمده در چگالی حالات مربوط به اتم‌های Co، V، Si و Rh واقع در سطح فیلم‌ها<sup>۱</sup> می‌باشد و اندرکنش اربیتال همین اتم‌ها شکل‌گیری گاف نواری را در پی داشته است. در صورتی که چگالی حالات اتم‌های واقع در لایه‌های میانی فیلم‌ها<sup>۲</sup> در هر دوی نوار ظرفیت و رسانش سهم بسیار اندکی را دارند. شکل ساختار نواری این ۲ پایانش نیز در راستاهای تقارنی منطقه اول بریلوئن تحت محاسبات GGA+ mbJ در شکل‌های (e تا b-۶) رسم شده‌اند. ملاحظه می‌شود که در هم-تیندگی و شیب‌های زیاد ترازهایی که سطح فرمی را در اسپین اکثریت قطع کرده‌اند معرف یک فلز بسیار خوب در این اسپین می‌باشند. اما در نقطه مقابل در اسپین اقلیت شاهد یک شکافتگی باریک بین نوارها در سطح فرمی هستیم. برای پایانش [V-Si:CoVSi[001]، VBM بین دو نقطه  $\Gamma$  و  $\Delta$  و CBM در نقطه‌ی  $\Gamma$  واقع شده‌اند. در حالی که برای پایانش [V-Si:RhVSi[001] هر دوی VBM و CBM در نقطه‌ی  $\Gamma$  جایگزیده شده‌اند. مقادیر گاف بدست‌آمده به ترتیب حدود ۰/۱۴ الکترون‌ولت برای [V-Si:CoVSi[001] و ۰/۰۹ الکترون‌ولت برای [V-Si:RhVSi[001] می‌باشند. نکته‌ی دیگر آنکه در نقطه‌ی  $\Gamma$ ، گرادیان ترازهای ظرفیت و رسانش نسبت به حالت بالکی این دو ترکیب افزایش داشته است که این بیانگر افزایش تحرک‌پذیری حامل‌های بار شامل الکترون و حفره‌ها برای این دو فیلم می‌باشد.

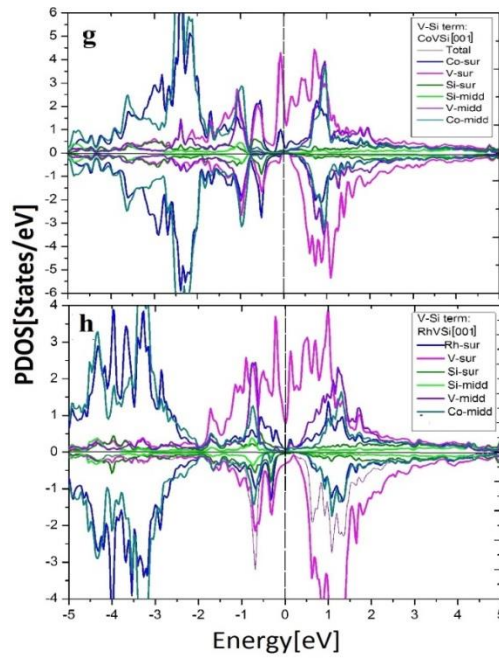


شکل ۴. منحنی‌های DOS کلی بالک‌های (a) CoVSi و (b) RhVSi.

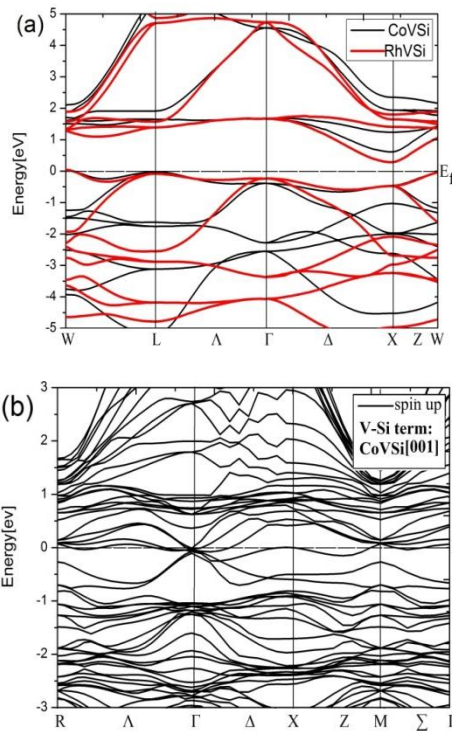
<sup>1</sup> . surface layers

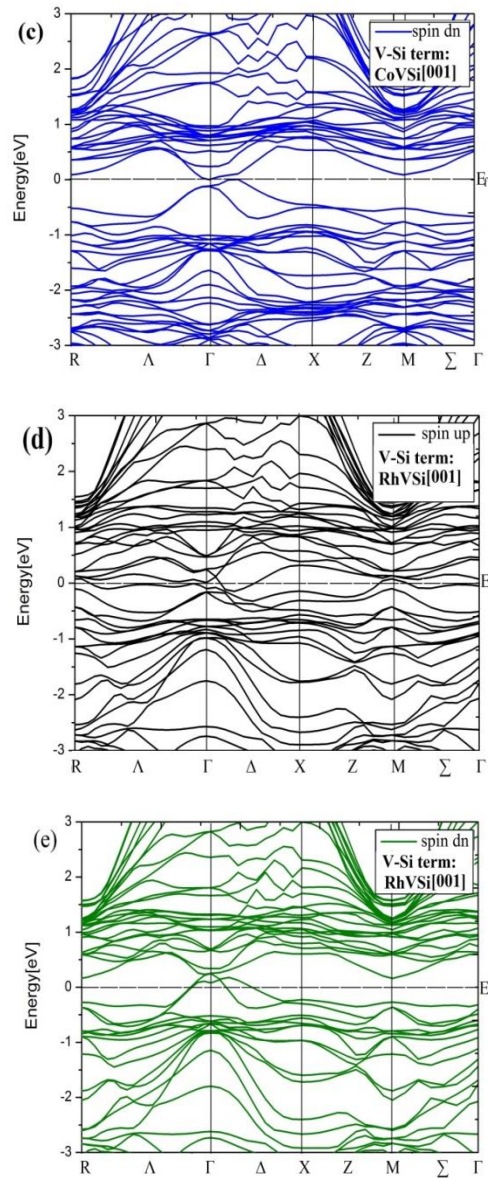
<sup>2</sup> .middle layers





شکل ۵. منحنی‌های DOS پایداری (a Co-Si (b Co-V (c Rh-V (d Rh-Si (e V-Si:CoVSi[001] (f V-Si:RhVSi[001] و (g V-Si:RhVSi[001] و (h V-Si:CoVSi[001] دو پایداری منحنی‌های pdos و [001] V-Si:RhVSi[001]



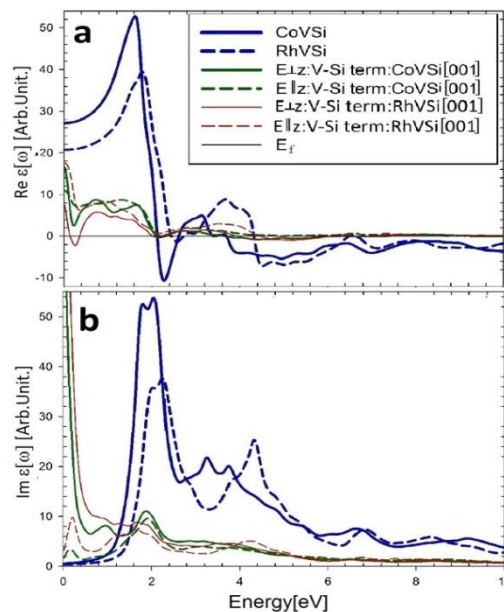


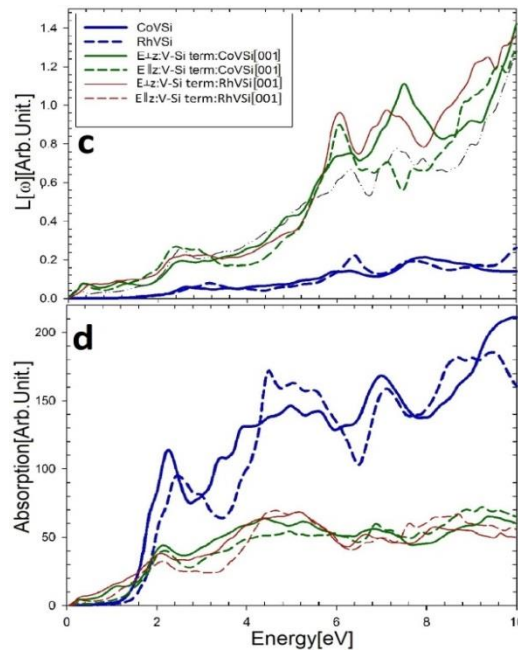
شکل ۶. نمودارهای ساختار نواری: (a)  $\text{RhVS}_i$  و  $\text{CoVS}_i$  (b, c) اسپین up و dn پایانش  $\text{V-Si:CoVS}_i[001]$  و (d, e) اسپین up و dn پایانش  $\text{V-Si:RhVS}_i[001]$ .

### ۳-۴. خواص اپتیکی

پاسخ به نور تابیده شده یکی از ویژگی‌های مهم برگرفته از ساختار الکترونی مواد می‌باشد. این پاسخ از طریق پارامترهای اپتیکی تعریف شده بر اساس روابط کرامرز-کرونینگ [۳۸ و ۳۹] مورد ارزیابی قرار می‌گیرند. در شکل (۷-ا) قسمت حقیقی  $\epsilon(\omega)$  برای فازهای بالکی  $\text{CoVS}_i$  و  $\text{RhVS}_i$  و نیز فیلم لایه‌نازک آن‌ها در پایانش  $\text{V-Si}$  در دو حالت نور موازی با محور رشد بلور ( $E||Z$ ) و عمود بر محور ( $E\perp Z$ ) مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. در حالت بالکی مقدار استاتیکی  $\epsilon_1(\omega)$  تقریباً دو برابر فیلم‌های [۰۰۱] شده است. برای  $\text{CoVS}_i$  و  $\text{RhVS}_i$  افت شدید در  $\epsilon_1(\omega)$  در لبه‌ی

طیف مرئی رخ داده است در صورتی که برای دو پایانش  $V-Si:CoVSi[001]$  و  $V-Si:RhVSi[001]$  در هر دو حالت  $E_{Lz}$  و  $E_{||z}$  در انرژی‌های بسیار پایین (محدوده‌ی فرسرخ) شاهد بروز این افت هستیم. همزمان با این افت در شدت  $\epsilon_1(\omega)$  در طیف بالاترین پیک‌ها را برای  $CoVSi$ ،  $RhVSi$  و همچنین برای دو پایانش آن‌ها دریافت نموده‌ایم. نکته‌ی قابل تامل آنکه در تمام بازه‌ی طیف مرئی و فرابنفش (۲ تا ۱۰ الکترون‌ولت)، مقادیر  $\epsilon_1(\omega)$  برای  $CoVSi$  و  $RhVSi$  منفی شده است که این اتفاق برای دو پایانش مدنظر به صورت جزئی‌تری رخ داده است. این پدیده در مقایسه با نمودارهای طیف اتلاف و جذب اپتیکی (قسمت‌های c و d شکل ۷) برای  $CoVSi$  و  $RhVSi$  ناشی از جذب بسیار بالا در این محدوده‌ی انرژی و برای دو پایانش آن‌ها به واسطه‌ی اتلاف انرژی الکترون‌ها رخ داده است. مسئله‌ی حائز اهمیت در اینجا آغاز جذب از لبه‌ی مرئی برای  $CoVSi$  و  $RhVSi$  است. هرچند که برای دو پایانش در انرژی‌های کمتر از این هم مقداری جذب جزئی دیده می‌شود. همانطور که می‌دانیم در دستگاه‌های دیودهای گسیل نوری (LEDs) عمده‌ی جذب در محدوده‌ی مرئی و پس از آن در فرابنفش به وقوع می‌پیوندد. لذا می‌توان گفت که این دو ترکیب هوسلری و بعد از آن دو پایانش آن‌ها می‌توانند جهت کاربرد در این گسیل‌های نوری مفید واقع شوند.





شکل ۷. (a)  $\epsilon_1(\omega)$ ، (b)  $\epsilon_2(\omega)$ ، (c)  $L(\omega)$  و (d) طیف جذب برای بالک های  $XVSi$  ( $X=Co, Rh$ ) و دو پایانش V-  
**.V-Si:RhVSi[001] و Si:CoVSi[001]**

#### ۴. نتیجه گیری

ویژگی‌های ساختاری، الکترونیکی، اپتیکی و پایداری ترمودینامیکی ترکیب‌های نیمه-هوسلر  $RhVSi$  و  $CoVSi$  و پتانسیل نیز فیلم‌های لایه‌نازک [۰۰۱] آن‌ها با اعمال محاسبات اصول اولیه  $DFT$  و بکارگیری تقریب  $GGA$  و پتانسیل  $TB-mbJ$  مطالعه شد. نتایج بخش ساختاری و بررسی نمودارهای فازی نشان‌دهنده‌ی پایداری این دو ترکیب هوسلری در ساختار نوع- $MgAgAs$  و نیز پایداری ترمودینامیکی ۶ پایانش ممکن برای فیلم‌های [۰۰۱] آن‌ها می-باشد. هوسلرهای  $RhVSi$  و  $CoVSi$  ماهیت نیمه‌رسانایی غیرمغناطیسی با گاف‌های نواری غیرمستقیم در راستای  $L-X$  حدود  $0.79$  الکترون‌ولت و  $0.57$  الکترون‌ولت از تقریب  $GGA$  و  $1/2$  الکترون‌ولت و  $0.91$  الکترون‌ولت از  $TB-mbJ$  را نشان داده‌اند. از بین پایانش‌های  $V-Si$ ،  $Co-V$  و  $Co-Si$  برای  $CoVSi[001]$  و نیز  $Rh-V$ ،  $Rh-Si$  و  $RhVSi[001]$  فقط دو پایانش  $V-Si$  رفتار نیمه‌فلز فرومغناطیسی با قطبش اسپینی نزدیک به  $100\%$  را از خود نشان داده‌اند. بررسی رفتار اپتیکی این هوسلرها و فیلم‌هایشان نیز نشان‌دهنده‌ی پاسخ خوب قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک و جذب اپتیکی نسبتاً بالا در محدوده‌ی طیف مرئی برای آن‌ها می‌باشد که این مواد را برای کاربردهای اپتوالکترونیکی و دیوودهای گسیل‌نوری مناسب می‌سازد.

## منابع

1. Li, Y., et al., "Half-metallicity of the bulk and (001) surface of NbFeCrAl and NbFeVGe Heusler compounds: a first-principles prediction." RSC advances, 7 50 (2017) 31707-31713.
2. Baker, Doha N. Abu, et al., "Structural, magnetic, electronic and elastic properties of half-metallic ferromagnetism full-Heusler alloys: Normal-Co<sub>2</sub>TiSn and inverse-Zr<sub>2</sub>RhGa using FP-LAPW method." Materials Chemistry and Physics, 240 (2020) 122122.
3. Picozzi, S., Continenza, A., and Freeman, A.J., "Co<sub>2</sub>MnX (X= Si, Ge, Sn) Heusler compounds: An ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure." Physical Review B. 66 9 (2002) 094421.
4. Casper, F., et al., "Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications." Semiconductor Science and Technology, 27 6 (2012) 063001.
5. Chenguang, Fu., et al., "Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials." Nature communications. 6 1 (2015) 1-7.
6. Zheng, X. F., et al., "A review of thermoelectrics research—Recent developments and potentials for sustainable and renewable energy applications." Renewable and Sustainable Energy Reviews, 32 (2014) 486-503.
7. Bell, L. E., "Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems." Science, 321 5895 (2008) 1457-1461.
8. Hordequin, Ch., Nozieres, J. P., and Pierre, J., "Half metallic NiMnSb-based spin-valve structures." Journal of magnetism and magnetic materials, 183 1-2 (1998) 225-231.

9. Saito, T., et al., "Spin injection, transport, and detection at room temperature in a lateral spin transport device with  $\text{Co}_2\text{FeAlO}_0.5\text{SiO}_0.5/\text{n-GaAs}$  schottky tunnel junctions." *Applied Physics Express*, 6 10 (2013) 103006.
10. Klimczuk, T., et al., "Superconductivity in the Heusler family of intermetallics." *Physical Review B*. 85 17 (2012) 174505.
11. Ran He., et al., "Studies on mechanical properties of thermoelectric materials by nanoindentation." *physica status solidi (a)*, 212 10 (2015) 2191-2195.
12. Huang, L., et al., "Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials." *Materials Research Bulletin*, 76 (2016) 107-112.
13. Zhu, T., et al., "High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting." *Advanced Energy Materials*, 5 19 (2015) 1500588.
14. Chen, S., and Ren, Z., "Recent progress of half-Heusler for moderate temperature thermoelectric applications." *Materials Today*, 16 10 (2013) 387-395.
15. Hu, Y., and Zhang, J. M., "Thermodynamic stability, magnetism and half-metallicity of various (100) surfaces of Heusler alloy  $\text{Ti}_2\text{FeSn}$ ." *Materials Chemistry and Physics*, 192 (2017) 253-259.
16. Geng, X., et al., "Pure and stable metallic phase molybdenum disulfide nanosheets for hydrogen evolution reaction." *Nature communications*, 7 1 (2016) 1-7.
17. Ma, J., et al., "Computational investigation of half-Heusler compounds for spintronics applications." *Physical Review B*. 95 2 (2017) 024411.
18. Shi, F., et al., "Hybrid density functional study of bandgaps for 27 new proposed half-Heusler semiconductors." *Journal of Applied Physics*, 122 21 (2017) 215701.

19. Chibani, S., et al. "Structural, elastic, electronic and transport properties of CoVX (X= Ge and Si) compounds: A DFT prediction." *Computational Condensed Matter*, (2020) e00475.
20. Wang, L. L., et al, "Thermoelectric performance of half-Heusler compounds TiNiSn and TiCoSb." *Journal of Applied Physics*, 105 1 (2009) 013709.
21. Kong, B., et al., "Structural, mechanical, thermodynamics properties and phase transition of FeVSb." *Physica B: Condensed Matter*, 406 15-16 (2011) 3003-3010.
22. Kong, F., et al., "Thermoelectric and thermodynamic properties of half-Heusler alloy YPdSb from first principles calculations." *Journal of Solid State Chemistry* ,196 (2012) 511-517.
23. Qiu, P., et al., "Effect of antisite defects on band structure and thermoelectric performance of ZrNiSn half-Heusler alloys." *Applied Physics Letters*, 96 15 (2010) 152105.
24. Yang, J., et al., "Evaluation of half-Heusler compounds as thermoelectric materials based on the calculated electrical transport properties." *Advanced Functional Materials*, 1819 (2008) 2880-2888.
25. Kieven, D., et al., "I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations." *Physical Review B*, 81 7 (2010) 075208.
26. Yan, F., et al., "Design and discovery of a novel half-Heusler transparent hole conductor made of all-metallic heavy elements." *Nature communications*, 6 1 (2015) 1-8.
27. Yang, J., et al. "Evaluation of half-Heusler compounds as thermoelectric materials based on the calculated electrical transport properties." *Advanced Functional Materials*, 18 19 (2008) 2880-2888.

28. Schwarz, K., and Blaha, P., "Description of an LAPW DF program (WIEN95)." *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1996 139-153.
29. Sjöstedt, E., Nordström, L., and Singh, D. J., "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method." *Solid state communications*, 114 1 (2000) 15-20.
30. Koller, D., Tran, F., and Blaha, P., "Improving the modified Becke-Johnson exchange potential." *Physical Review B*, 85 15 (2012) 155109.
31. Wimmer, E., et al., "Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O<sub>2</sub> molecule." *Physical Review B*, 24 2 (1981) 864.
32. Monkhorst, H. J., and Pack, J. D., "Special points for Brillouin-zone integrations." *Physical review B*, 13 12 (1976) 5188.
33. Murnaghan, F. D., "The compressibility of media under extreme pressures." *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, 30 9 (1944) 244.
34. Wang, Y., et al., "First-principles studies of polar perovskite KTaO<sub>3</sub> surfaces: structural reconstruction, charge compensation, and stability diagram." *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20 27 (2018) 18515-18527.
35. Shi, H., et al., "Prospective high thermoelectric performance of the heavily p-doped half-Heusler compound CoVSn." *Physical Review B*, 95 19 (2017) 195207.
36. Reuter, K., and Scheffler M., "Composition, structure, and stability of RuO<sub>2</sub> (110) as a function of oxygen pressure." *Physical Review B*, 65 3 (2001) 035406.
37. Baima, J., et al., "Surface thermodynamics of silicate compounds: the case of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (001) surfaces and thin films." *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21 24 (2019) 13287-13295.

38. Sarkar, B. K., et al., "Optical Properties Of Cd  $1-x$  Zn  $x$  Se From Density Functional Theory." TMS 2014: 143rd Annual Meeting & Exhibition. Springer, Cham, 2014.
39. Bobrov, V. B., et al., "Kramers-Kronig relations for the dielectric function and the static conductivity of Coulomb systems." EPL (Europhysics Letters) 90 1 (2010) 10003.

# Half-metallic properties, optical behavior and thermodynamic stability of film surfaces [001] XVSi (X = Co, Rh) half-Heusler alloys.

Arash Boochani<sup>\*</sup>, Malihe Amiri

Department of Physics, Kermanshah Branch, Islamic Azad University,  
Kermanshah, Iran

## Abstract

Based on the density functional theory and the GGA approximation, by applying the improved potential of TB-mbJ the structural, electronic, optical, and thermodynamic properties of the XVSi semiconductor compounds (X = Co, Rh) and its [001] films were studied. These two Heusler compounds with the non-magnetic semiconductor behavior are stable in the MgAgAs-type cubic structure with F4-3m space group. Due to the good responses of the real and imaginary parts of the dielectric function for CoVSi and RhVSi in the visible spectrum range and the low electronic loss function, these two Heuslers will be suitable for optical applications in this energy range. An examination of the stability phase diagram of [001] films showed that all 6 of its possible terminations would be thermodynamically stable. The electronic structure of these films indicates the emergence of half-metallic magnetic behavior only for two terms of V-Si: CoVSi [001] and V-Si: RhVSi[001]. The responses of the dielectric function, as well as the absorption spectra of the two terms, are similar to those of the Bulk state, but with less intensity, while the electron loss in these two films is greater than that of the Bulk.

**Key Words:** Density functional theory, Heusler compounds, Thin films, Thermodynamic stability, Dielectric function, Phase diagram, Electronic properties, XVSi (X = Co, Rh).